



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CdTe NANOMALZEME İLE GÜNEŞ HÜCRESİ ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

ERDEM ELİBOL

**DOKTORA TEZİ
ELEKTRİK ELEKTRONİK VE BİLGİSAYAR MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NEDİM TUTKUN**

DÜZCE, 2018

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CdTe NANOMALZEME İLE GÜNEŞ HÜCRESİ ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Erdem ELİBOL tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik Elektronik ve Bilgisayar Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nedim TUTKUN

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nedim TUTKUN

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Zehra SARAÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Doç. Dr. Özge TÜZÜN ÖZMEN

Düzce Üniversitesi

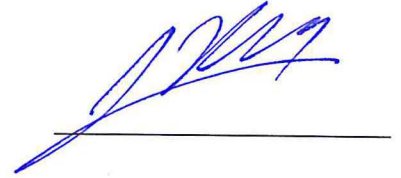
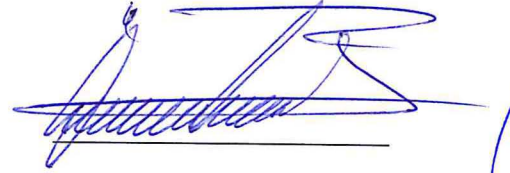
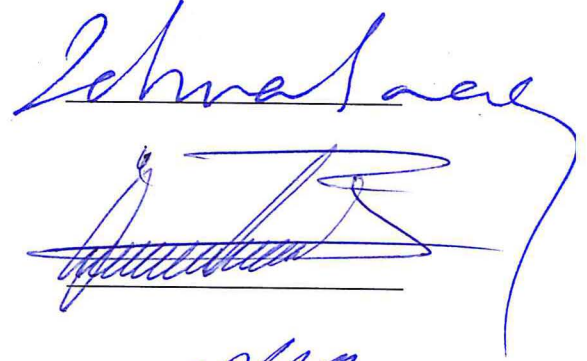
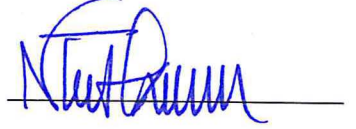
Dr. Öğr. Üyesi Selman KULAÇ

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ŞİMŞİR

Karabük Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 29/06/2018



BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

29 Haziran 2018



Erdem ELİBOL

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destekten ve tez konusu seçmemde bana tanıdığı özgürlükten dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Nedim TUTKUN'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Musa ÇADIRCI'ya şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmam için laboratuvar imkânlarını esirgemeyen DÜBİT Müdürü Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a, Düzce Üniversitesi Fizik Bölümünden Doç. Dr. Özge TÜZÜN ÖZMEN'e, Düzce Üniversitesi Kimya Bölümünden Dr. Öğr. Üyesi Ersin ORHAN'a ve Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünden Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle tez çalışmasının ilk gününden beri maddi, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, benimle birlikte gerektiğinde gece yarılarna kadar laboratuvarında kalan, gerektiğinde hafta sonlarını tez çalışmam için laboratuvarında geçiren sevgili eşim Dr. Öğr. Üyesi Pınar Sevim ELİBOL'a gösterdiği sabır, inanç ve destek için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2016.06.03.472 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ve TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Bursu ile desteklenmiştir. Her iki kurumda destekleri için teşekkür ederim.

29 Haziran 2018

Erdem ELİBOL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
ÇİZELGE LİSTESİ	XIII
KISALTMALAR.....	XIV
SİMGELER	XV
ÖZET	XVII
ABSTRACT	XVIII
EXTENDED ABSTRACT	XIX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. KUANTUM NOKTALAR VE ÖZELLİKLERİ	4
1.1.1. Kuantum Sınırlama Etkisi	5
1.1.2. Çoklu Eksiton Üretimi (MEG)	8
1.2. KUANTUM NOKTA SENTEZLEME METOTLARI	9
1.2.1. Kolloidal Kimyasal Sentez	9
1.2.1.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu	11
1.2.1.2. Çekirdeklenme	13
1.2.1.3. Nanopartikül Büyümesi	15
1.2.2. Doğrudan Biriktirme	16
1.3. KLORÜR PASİFİKASYONU	17
1.3.1. Cdte Nanopartikül Yüzey Alanının Hesaplanması	19
1.4. KUANTUM NOKTALARININ UYGULAMALARI	21
1.4.1. Işık Yayan Diyotlar (LED).....	21
1.4.2. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Hücreleri (KNDGH)	21
1.4.2.1. Kuantum Nokta Tabanlı Güneş Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri	23
1.4.2.2. Organometalik CdTe Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Hücreleri	27

1.5. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI VE HEDEFLERİ	29
2. MATERYAL VE METOT	31
2.1. CDTE KUANTUM NOKTALARIN SENTEZLENMESİ	31
2.1.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu.....	33
2.1.2. Kanula Metodu	35
2.1.3. Klorür Pasifikasyonu.....	37
2.1.4. Mercaptopropionic Asit (MPA) Pasifikasyonu.....	40
2.1.5. n-butylamine Pasifikasyonu.....	40
2.2. KUANTUM NOKTALARIN KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ	41
2.2.1. Optiksel Analizler	41
2.2.1.1. UV-vis Spektroskopi Analizi	42
2.2.1.2. Fotoluminesans (PL) Spektroskopi Analizi.....	44
2.2.1.3. Fotoluminesans Kuantum Verimi (PLQY) Analizi.....	46
2.2.1.4. Karşılaştırmalı PLQY Hesabı.....	47
2.2.2. Yüzey ve Kristal Analizleri	50
2.2.2.1. Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HR-TEM) Boyut Analizi	50
2.2.2.2. X Işını Kırınımı (XRD) analizi	51
2.3. KNDGH TASARIMI.....	52
2.3.1. Florin Katkılı Kalay Oksit (FTO) Kaplı Cam Yüzeyinin Hazırlanması.....	52
2.3.2. Titanyum tetraklorür (TiCl ₄) Tedavisi	53
2.3.3. TiO ₂ Yüzeyin Hazırlanması	54
2.3.4. CdTe KN'ların Kaplanması.....	57
2.3.5. Platin (Pt) Kaplama	59
2.3.6. Altın (Au) Kaplama	62
2.3.7. Redox Çiftlerinin (Elektrolit) Hazırlanması	63
2.3.8. KNDGH'lerin Oluşturulması	64
2.4. KNDGH KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ.....	71
2.4.1. KNDGH Karakterizasyonu	71
2.4.2. Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (IPCE) Ölçümleri	73
2.4.3. UV-vis ölçümleri	74
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	75
3.1. SENTEZLENEN KN'LARIN OPTİKSEL KARAKTERİZASYONU	75

3.1.1. Klasik Metot ile Sentezlenen CdTe KN'ların Karakterizasyon Çalışmaları	75
3.1.2. Kanula Metoduyla Sentezlenen CdTe KN'ların Karakterizasyon Çalışmaları	84
3.1.3. Klorür Tedavisi.....	93
3.2. HR-TEM VE XRD BULGULARI.....	102
3.3. CDTE KN'LARIN STABİLİZASYON BULGULARI	107
3.4. UV-VIS BULGULARI	110
3.5. KNDGH BULGULARI	111
3.6. IPCE ANALİZLERİ.....	134
4. SONUÇLAR	142
5. ÖNERİLER VE GELECEK ÇALIŞMALAR.....	146
6. REFERANSLAR.....	147
7. EKLER.....	165
7.1. TIO ₂ YÜZEYLERİN SEM GÖRÜNTÜLERİ	165
ÖZGEÇMİŞ.....	168

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 1.1. NREL tarafından kaydedilen en iyi araştırma hücresi verimliliğini gösteren grafik. Mor çizgiler, çok iletkenli hücreler veya ışık odaklayan hücrelerdir, mavi çizgiler birinci nesil Si tabanlı hücrelerdir, yeşil çizgiler ikinci nesil ince filmlili hücrelerdir ve turuncu çizgiler, perovskitler, boyaya duyarlı güneş pilleri, organik madde duyarlı ve kuantum nokta duyarlı üçüncü nesil olarak ortaya çıkan güneş hücreleridir. 2
- Şekil 1.2. Birinci, ikinci ve üçüncü nesil Fotovoltaik (FV) teknolojileri için verimlilik ve maliyet projeksiyonları (sırasıyla Si bazlı, ince filmler ve gelişmiş ince filmler). Kesikli diyagonal çizgiler, watt başına ABD doları cinsinden ölçülen birim güç başına sabit maliyetin göstergesidir. %31-41 arasındaki renkli bölgeler Shockley-Queisser sınırını temsil ederken %67-87 aralığı 1000W/m² ve üzeri (yoğun güneş ışığı) altında termodinamik limiti temsil etmektedir. 3
- Şekil 1.3. Farklı boyutlardaki KN'ların floresans ışık altındaki görünümü. 4
- Şekil 1.4. Yığın yarıiletken ile KN yarıiletkenin enerji bant seviyeleri. 6
- Şekil 1.5. Farklı boyuttaki KN için elektronik yapıdaki değişim. 7
- Şekil 1.6. Kolloidal KN'ların sentezlenmesi yöntemlerin şematik gösterimi; (a) organometalik sentezleme metodu (sıcaklık 300°C seviyelerinde), (b) Sulu sentezleme metodu (sentezleme sıcaklığı 100°C seviyelerinde). 11
- Şekil 1.7. Schelenk düzeneğinin grafiksel olarak gösterimi. 13
- Şekil 1.8. Nanopartikül çekirdeklenmesi için serbest enerjinin yarıçapa göre grafiği. .. 14
- Şekil 1.9. Farklı tip KNDGH tasarımları ve enerji akış diyagramları; a) Schottky hücresi, iletken cam yüzey ile metal oksit kaplı yüzey arasına KN'ların kaplanmasıyla oluşturulur. b) çok katmanlı hücreler, florin katkılı kalay oksit (FTO) yüzeye kaplanan TiO₂ ve onun üzerindeki yoğun KN'lar ve metal oksit elektrod ile oluşturulur. c) KN duyarlı güneş hücreleri, FTO üzerine kaplanan TiO₂ üzerine KN'ların tutturulması ve metal oksit elektrod ile foto-anot arasına elektrolit eklenmesiyle elde edilir. 24
- Şekil 1.10. Tipik bir KNTGH için sandviç yapısı. Cam/FTO/TiO₂/KN/Altın (Platin, CuS) /FTO/Cam. 25
- Şekil 1.11. KNDGH için elektron- boşluk çiftlerinin hareket mekanizmaları. 26
- Şekil 2.1. CdTe KN'ların sentezleme işleminin yapılacağı düzene. Schelenk düzeneği, mantolu ısıtıcılar, vakum pompası, tuzak. 32
- Şekil 2.2. a) Cd-tetradesilfosfonat öncüsünün 100°C'de vakum altında 450dk bekletildikten sonraki kırmızı-kahverengi hali, b) Cd-tetradesilfosfonat öncüsünün 315°C'deki berrak su rengi hali, c) TOP-Te öncü maddesinin 100°C'de vakum altında bekletildikten sonraki açık yeşil hali. 34
- Şekil 2.3. Farklı büyüme sürelerine (30s-6dk) sahip CdTe KN'ların floresans ışık altındaki görüntüleri. 35
- Şekil 2.4. Kanula metodu için kurulan düzeneğin şematik gösterimi. 36
- Şekil 2.5. Kanula metodunun kurulan düzenekte kullanımı ve düzeneğin son hali. 37
- Şekil 2.6. a) CdTe/tolüen karışımı, b) klorür tedavisinin yapılmasından sonra

CdTe(CI)/tolüen karışımının son hali.....	38
Şekil 2.7. Floresans ışık altında CdTe KN'ların görünümü. a) klorür tedavisi yapılmamış CdTe KN, b) klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN.	39
Şekil 2.8. KN'larda PL'ın oluşum şeması.	44
Şekil 2.9. FWHM noktasının bir gauss eğrisi üzerindeki gösterimi.	45
Şekil 2.10. CdTe KN'lar için OriginPro8 programı ile yapılan alan hesabının bir örneği.	49
Şekil 2.11. PL spektroskopisinden elde edilen verilen ışığında 4 farklı numune için çizdirilen Alan/Absorbans grafiği.	50
Şekil 2.12. Tasarlanan CdTe KNDGH'nin yandan şematik görünümü ve parametreleri.	52
Şekil 2.13. TiO ₂ 'nin FTO cam yüzeye kaplanması şematik gösterimi.....	55
Şekil 2.14. Hazırlanan FTO/TiO ₂ yüzeyler.	56
Şekil 2.15. TiO ₂ yüzeyine CdTe KN'ların kaplanması için uygulanan DA metodunda kullanılan şilifli kaplar. Kap içerisinde kaplanması istenilen CdTe KN/tolüen solüsyonu ve TiO ₂ kaplı yüzey yukarı bakacak şekilde yerleştirilmiş olan FTO/TiO ₂ yüzey bulunmaktadır.....	57
Şekil 2.16. CdTe KN kaplama yapıldıktan sonra FTO/TiO ₂ /CdTe yüzeylerin görünümü. a) klorür tedavisi yapılmış ve yapılmamış CdTe KN kaplı FTO/TiO ₂ yüzeyin gün ışığındaki görünümü, b) klorür tedavisi yapılmış ve yapılmamış CdTe KN kaplı FTO/TiO ₂ yüzeylerin floresans ışık altındaki görünümü.	58
Şekil 2.17. FTO cam yüzeyin elektrokimyasal metot ile Pt kaplanması için siyah elektrik bandıyla hazırlanması.	60
Şekil 2.18. Elektrokimyasal Pt kaplama metodu için hazırlanan (NH ₄) ₂ PtCl ₆ , Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O çözeltisi.	61
Şekil 2.19. a) FTO cam yüzeyin iletken kısmı ile ona paralel şekilde yerleştirilen grafit yüzeyin sırasıyla güç kaynağının anot ve katot ucuna bağlanmış hali, b) yüzeylerin hazırlanan çözelti içerisine yerleştirilmesi. (Güç kaynağının çalıştırılmasıyla açık turuncu rengindeki solüsyon meydana gelen birikim ile kahverengine dönüşmüştür.	61
Şekil 2.20. 450°C'de sinterlenen FTO/Pt toplayıcı elektrotun son hali.	62
Şekil 2.21. Sputter kaplama ile elde edilen FTO/Au toplayıcı elektrot yüzeyleri.	62
Şekil 2.22. Hazırlanan elektrolitlerin görüntüleri; a) I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti, b) S ²⁻ /S _x ²⁻ redoks çiftlerinin görüntüsü.	64
Şekil 2.23. KNDGH'in sandviç yapısında foto anot ile toplayıcı elektrot arasında kısa devre oluşmasını engellemek için FTO/Pt ve FTO/Au yüzeye kaplanan ara yüzeyden sonra toplayıcı elektrotların son görüntüsü.	65
Şekil 2.24. KNDGH'lerin sandviç şeklinde birleştirilme işlemi. Birleştirmeden önceki iki elektrot arasına koruyucu folyo ile sıcak kıvrıma sızdırmazlık filmi ile ara bir yüzey konulur. FTO/TiO ₂ /CdTe yüzey ile FTO/Pt yüzeyler iç kısımda üst üste gelecek şekilde birleştirilir ve iki elektrot arasına elektrolit sıvısı enjekte edilir.	66
Şekil 2.25. Tasarlanan KNDGH'lerin son hali.	66
Şekil 2.26. Bir güneş hücresi için akım-gerilim eğrisi.	71
Şekil 2.27. IPCE ölçüm sonuçları için çizilecek olan grafiğin detaylı bir örneği.....	74
Şekil 3.1. Klasik metot ile sentezlenen farklı reaksiyon zamanlarına (boyutlara) sahip CdTe KN/Toluen karışımların a) gün ışığı altında görünümeleri, b) floresans ışık altında görünümeleri. (1-7 aralığı 30s ile 6dk reaksiyon zamanlarını göstermektedir.).....	76
Şekil 3.2. Klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'ların reaksiyon zamanına bağlı	

büyümesini gösteren UV-vis Spektroskopi sonuçları.	77
Şekil 3.3. Farklı büyütme zamanlarında elde edilen CdTe KN'lar için PL sonuçları. ...	78
Şekil 3.4. Klasik metot ile sentezlenen CdTe KN PL spektroskopi sonuçlarını ile FWHM hesabı.	79
Şekil 3.5. Klasik yöntem ile sentezlenen CdTe KN için 30s büyümesi reaksiyonu için ΔS , stoke kayması.....	80
Şekil 3.6. PLQY analizi yapabilmek için aynı büyüklüğü sahip CdTe KN'ların absorpsiyon değerlerinin 0,1 ile 0,01 aralığında ayarlanması.	81
Şekil 3.7. Klasik yöntemle sentezlenen CdTe KN'ların PLQY hesabını yapabilmek için UV-vis Spektroskopisinden konsantrasyonları ayarlanan ve absorbans değerleri 0,1 ile 0,01 arasında değişen CdTe KN için PL spektroskopi sonuçları.	82
Şekil 3.8. Hesaplanan alanlar ile bu alanların elde edildiği farklı konsantrasyonlara bağlı olarak ölçülen absorbans değerlerine göre çizdirilen eğim grafiği.	83
Şekil 3.9. Klasik Metot ile sentezlenen CdTe KN'ların PLQY oranını hesaplamak için çizdirilen eğim çizgisinin PLQY bilinen referans boyalar ile karşılaştırılması.	83
Şekil 3.10. 2,98nm boyutundaki CdTe KN için yapılan 10 adet PLQY analizinden elde edilen sonuçların, adet başına hesaplanan PLQY aralığını gösteren grafik...	84
Şekil 3.11. Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine sahip CdTe KN'ların UV-vis Spektroskopi sonuçları.	85
Şekil 3.12. Aynı büyüme reaksiyon süresine sahip, klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların UV-vis spektroskopi sonuçlarının ve buna bağlı KN büyüme oranının karşılaştırılması ($\Delta d = 9nm$).	86
Şekil 3.13. Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon sürelerindeki CdTe KN'ların PL Spektroskopi sonuçları.	87
Şekil 3.14. Kanula metodu ile sentezlenen 2dk reaksiyon süresine sahip CdTe KN'ın hesaplanan FWHM değeri.....	88
Şekil 3.15. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN için stoke kayması gösterimi. Kanula metodu için stoke kayması değeri 26nm olarak hesaplanmıştır.	90
Şekil 3.16. Klasik metot ve Kanula metoduyla 30s reaksiyon zamanına sahip CdTe KN'ların PL spektroskopi sonuçlarının karşılaştırılması.	91
Şekil 3.17. Kanula metodu ve klasik metot ile sentezlenmiş olan KN'ların PLQY değerlerini hesaplamak için çizdirilen eğim çizgilerinin karşılaştırılması.	92
Şekil 3.18. Absorbansa karşılık alan eğrilerin karşılaştırılması.....	92
Şekil 3.19. Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN için yapılan 10 adet PLQY hesap değerlerinin dağılım grafiği.	93
Şekil 3.20. CdTe ve CdTe(CI) KN görüntüleri; a) gün ışığındaki görüntüler, b) floresans ışık altında görüntüleri.	95
Şekil 3.21. Farklı miktarlarda klorür içeren 2,80nm CdTe KN'nın klorür miktarına göre maviye kayış grafiği.	96
Şekil 3.22. KN'ya nm^2 başına eklenen klorür miktarına bağlı olarak CdTe KN'nın farklı oranlarda mavi dalgaboyuna doğru kaydığını gösteren grafik.	97
Şekil 3.23. Üç yöntemin sonucunda elde edilen KN'lar için PL spektroskopi sonuçlarının karşılaştırılması.....	98
Şekil 3.24. CdTe(CI) 60 $CdCl_2/nm^2$ KN'ların PLQY hesabı için çizdirilen eğri.....	99
Şekil 3.25. CdTe(CI) 60 $CdCl_2/nm^2$ KN için yapılan 10 adet ölçümün hesaplanan PLQY değerlerine göre dağılımı.	100
Şekil 3.26. Aynı boyuttaki (2,80nm) CdTe KN'ların yüzey alanlarına eklenen klorür miktarına bağlı olarak PLQY değişim grafiği.....	101

Şekil 3.27. 3 farklı boyuttaki CdTe KN'ya uygulanan klorür tedavisi ve PLQY değerleri.....	102
Şekil 3.28. Klasik metot ile sentezlenen, 2dk büyüme zamanına sahip (3,22nm) CdTe KN için HR-TEM görüntüsü.....	104
Şekil 3.29. Kanula metoduyla sentezlenen, 2dk büyüme zamanına sahip (3,14nm) CdTe KN için HR-TEM görüntüsü.....	104
Şekil 3.30. CdTe(CI) 60 CdCl ₂ /nm ² KN'nın HR-TEM görüntüsü.....	105
Şekil 3.31. HR-TEM görüntülerine göre boyut dağılımları a) klasik metot, b) Kanula metodu ve c) klorür tedavisi uygulanan 3 farklı KN'nın boyut dağılımları.	106
Şekil 3.32. Üç farklı CdTe KN'ın XRD sonuçları; a) Klasik metotla sentezlenen CdTe KN, b) Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN ve c) Kanula metoduyla sentezlenmiş olan CdTe KN'nın klorür katkılanmasıyla elde edilen CdTe(CI) KN.	107
Şekil 3.33 .Sentezlenen KN'ların açık havada (oksijenle temas halinde) bırakıldığında PL spektroskopisinde zamana bağlı değişimleri. a) CdTe(CI) (60 CdCl ₂ /nm ²)'in PL sonuçları, b) Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'nın PL sonuçları, c) Klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'nın PL sonuçları..	108
Şekil 3.34. Açık havada (oksijen ile temas halinde) bırakılan CdTe KN'lar için zaman bağlı olarak ölçülen PLQY oranlarının değişim grafiği.	109
Şekil 3.35. Hazırlanan foto anot yüzeylerin UV-vis spektropi sonuçları.	111
Şekil 3.36. Klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiklerini karşılaştıran grafik.	112
Şekil 3.37. Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine (farklı boyutlara) sahip CdTe KN'lar ile tasarlanan CdTe KNDGH'leri için elde edilen J-V grafiği.	113
Şekil 3.38. FTO/TiO ₂ yüzeylerin, Kanula metodu ile sentezlenen 2,80nm boyundaki CdTe KN ile kaplanabilmesi için yüzeyin KN çözeltisi içinde farklı zaman aralıklarında beklemesi sonucunda elde edilen KNDGH'lerinin J-V grafikleri.	116
Şekil 3.39. Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki KN'lar ile farklı foto anot yüzeyinde yapılan iyileştirmelerin KNDGH'nin J-V grafiği üzerinde etkisini gösteren grafik.	118
Şekil 3.40. Farklı klorür miktarlarına bağlı olarak tedavi edilen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiği.	120
Şekil 3.41. Farklı kalınlıktaki FTO/TiO ₂ yüzeyinin SEM ile çekilmiş fotoğrafları; a) 7,689µm kalınlığındaki TiO ₂ , b) 14,85µm kalınlığındaki TiO ₂	123
Şekil 3.42. CdTe(CI) 36 CdCl ₂ /nm ² KN'lar ile farklı TiO ₂ yüzey kalınlıkları ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiği.	124
Şekil 3.43. KNDGH'lerinde toplayıcı elektrot olarak kullanılan altın ve platin yüzeylerin KNDGH'sinin J-V grafiği üzerine etkisini gösteren grafik.	126
Şekil 3.44. FTO/TiO ₂ yüzeyine sentezlenen CdTe KN'ların kaplanabilmesi için uygulanan yöntemlere göre elde edilen J-V grafiği.	128
Şekil 3.45. Sandviç gibi hazırlanan KNDGH hücresinin foto anot ile toplayıcı elektrotları arasına enjekte edilen farklı türdeki redox çiftlerine göre elde edilen J-V grafiği.....	130
Şekil 3.46. Tasarlanan ilk CdTe KNDGH'ler ile yapılan tedavilerden sonra elde edilen son CdTe KNDGH için J-V grafiği.....	132
Şekil 3.47. Tez çalışması boyunca CdTe KNDGH verimindeki optimizasyon işlemleri verim değerindeki artışlar.....	132
Şekil 3.48. Kanula metoduyla sentezlenen ve 30s reaksiyon zamanına sahip CdTe	

KN'lara uygulanan pasifikasyon işlemlerinden sonra elde edilen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiği.	133
Şekil 3.49. Klasik metot ile sentezlenen PLQY değeri %8,66 olan CdTe KN ile tasarlanan KNDGH'nin IPCE analiz sonuçları.	135
Şekil 3.50. Kanula metoduyla sentezlenmiş PLQY oranı %25,66 olan CdTe KN ve klorür tedavisi yapılmış PLQY'i %82,01 olan CdTe(CI) ($36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$) KN ile tasarlanan KNDGH'lerin IPCE analizleri.	136
Şekil 3.51. Klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN kullanarak tasarlanan, iki farklı elektrolit ile tasarlanan KNDGH'leri için IPCE analiz sonuçları.	137
Şekil 3.52. Klorür tedavisi yapılan CdTe(CI) KN ile tasarlanan farklı toplayıcı elektrotlara sahip KNDGH'leri için IPCE analiz sonuçları.	138
Şekil 7.1. $7.689\mu\text{m}$ TiO_2 yüzeyin SEM görüntüsü.	165
Şekil 7.2. $10.23\mu\text{m}$ TiO_2 yüzeyin SEM görüntüsü.	165
Şekil 7.3. $14.85\mu\text{m}$ TiO_2 yüzeyin SEM görüntüsü.	166
Şekil 7.4. $15.92\mu\text{m}$ TiO_2 yüzeyin SEM görüntüsü.	166
Şekil 7.5. $58.45\mu\text{m}$ TiO_2 yüzeyin SEM görüntüsü.	167



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Klorür tedavisinde farklı miktarda uygulanan solüsyonların miktarları. ...	39
Çizelge 2.2. Tez çalışması boyunca tasarlanan farklı tipteki KNDGH'lerin ve onların parametrelerinin hangi amaçlar için değiştirildiğini gösteren, KNDGH tasarımının izlendiği yolu gösteren detaylı tablo.	68
Çizelge 3.1. CdTe KN'ların farklı sentezleme ve pasifikasyon işlemleriyle literatürde elde edilmiş FWHM değerleri.	89
Çizelge 3.2. Klasik metot ve Kanula metodu ile sentezlenen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerinin karakterizasyonlarının karşılaştırılması.	113
Çizelge 3.3. Kanula metodu ile sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine (farklı boyutlara) sahip CdTe KN ile tasarlanan 6 adet KNDGH'nin karakterizasyon çizelgesi.	114
Çizelge 3.4. FTO/TiO ₂ yüzeyine, Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ların kaplanabilmesi için uygulanan daldırma yönteminin (DA) süresini optimize etmek için farklı bekleme sürelerine göre tasarlanan 6 adet CdTe KNDGH'nin karakterizasyonlarının gösteren çizelge.	117
Çizelge 3.5. FTO/TiO ₂ yüzeyine uygulanan 4 farklı tedavi yöntemi ile elde edilen KNDGH'lerinin karakterizasyon değerleri.	119
Çizelge 3.6. Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ların her bir nm ² 'sine uygulanan farklı miktardaki CdCl ₂ miktarına göre elde edilen 6 farklı CdTe(CI) KN'nın foto anot olarak kullanıldığı KNDGH'si için karakterizasyon çizelgesi.	121
Çizelge 3.7. TiO ₂ kalınlığının tasarlanan KNDGH'leri üzerindeki etkisi tespit etmek ve TiO ₂ kalınlığını optimize etmek için tasarlanan 6 farklı CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²) KNDGH'nin karakterizasyon çizelgesi.	125
Çizelge 3.8. İki farklı toplayıcı elektrot kullanılarak tasarlanan CdTe(CI)(36 CdCl ₂ /nm ²) KNDGH için karakterizasyon çizelgesi.	127
Çizelge 3.9. TiO ₂ yüzeyine CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²) KN'nın kaplanması için uygulanan iki farklı yöntem ile elde edilen KNDGH'lerin karakterizasyon çizelgesi.	129
Çizelge 3.10. İki farklı elektrolit kullanılarak hazırlanan CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²) KNDGH'lerin karakterizasyon çizelgesi.	131
Çizelge 3.11. Kanula ve Klasik metotlar ile sentezlenen ve 30s büyüme reaksiyona sahip KN'lara uygulanan iki farklı pasifikasyon sonucunda tasarlanan CdTe KNDGH'lerinin karakterizasyon grafiği.	134
Çizelge 3.12. Tez çalışması boyunca tasarlanan tüm KNDGH'ler için ölçülen ve hesaplanan parametre değerleri.	139

KISALTMALAR

Abs	Absorbsiyon
Ar	Argon
CdCl ₂	Kadmiyum klorür
CdO	Kadmiyum oksit
CdTe	Kadmiyum tellür
CH ₃ (CH ₂) ₃ CN	Valeronitril
CH ₃ CN	Asetonitril
dk	Dakika
FF	Dolum faktörü
FTO	Flor katkılı kalay oksit
FWHM	Tam genişlik yarım maksimum
HCl	Hidroklorik asit
HR-TEM	Yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu
H ₂ SO ₄	Sulfurik asit
I ₂	İyot
IPCE	Gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi
KN	Kuantum nokta
KNDGH	Kuantum nokta duyarlı güneş hücresi
Lil	Lityum iyodür
mmol	Milimol
ml	Mililitre
MPA	Merkaptopropionik asit
N ₂	Azot gazı
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	Sodyum fosfat dibazik
((NH ₄) ₂ PtCl ₆)	Amonyum heksakloroplatinat (IV)
ODE	Oktadekan
OLE	Oleik asit
PL	Fotoluminesans
PLQY	Fotoluminesans kuantum verimi
PLQY(ST)	Fotoluminesans verimi bilinen numune için PLQY
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
sa	Saat
s	Saniye
TDPA	Tetradesifosfonik asit
Te	Tellür
TiCl ₄	Titanyum tetraklorür
TiO ₂	Titanyum dioksit
TOP	Trioctylphosphine
TOPO	Trioctylphosphine oksit
TOP-Te	Trioctylphosphine telluride
XRD	X ışını difraktometresi

SİMGELER

A	Absorbans değerini
a_0	Bohr yarıçapı
c	Işık hızı
D	CdTe KN'nın çapını (nm)
e	Elektron yükü
F	Detektördeki foton akışının bir integrali
$f(\lambda_{ex})$	Absorblanan fotonların bağıl değeri
h^+	(Hole) pozitif boşluk
h	Plank sabiti
I	UV-vis spektroskopisinde kullanılan küvetin boyutunu
I_{mpp}	Maksimum güç noktasının akımı
I_{sc}	Kısa devre akımı
$I_{sc}(\lambda)$	Güneş hücresinin belirli bir dalga boyunda üretmiş olduğu kısa devre akımı
k_B	Boltzmann sabiti
kont	CdTe KN solüsyonun konsantrasyonu
K_{nr}	Işınımsız süreçler
J_{sc}	Akım yoğunluğu
K_r	Işınımlı süreçler
m_h^*	Boşluğun etkin kütlesi
m_e^*	Elektronun etkin kütlesi
$n_{elektron}(\lambda)$	Hücrede oluşan elektron-boşluk çiftlerinin sayısı
$n_{foton}(\lambda)$	Hücre yüzeyine dalga boyunda düşen foton sayısı,
n_{st}	Standart numunenin çözücüsünün kırılma indisi
n_x	PLQY oranı hesaplanmak istenen numune çözücüsünün kırılma indisi
P	İletilen ışık miktarı
P_0	Gelen ışık miktarı
P_G	Güneş hücresi üzerine gelen ışınım miktarını
r	Nanopartikülün yarıçapı
S	Solüsyonun aşırı doluluk değeri
T	İletilen ışık miktarı
$T(\lambda_{ex})$	Geçirgenlik
V	Gerilim
V	Solüsyonun toplam hacmi (dm ³)
v	Molar yoğunluk
V_{oc}	Açık devre gerilimi
V_{mpp}	Maksimum güç noktasının gerilimi
YA_{KN}	Tek bir CdTe nano kristal için hesaplanan yüzey alanını
YA_{top}	Nanopartiküllerin toplam yüzey alanını
β	Dalga boyuna bağlı absorpsiyon katsayısı (cm ⁻¹)
ε	Sönüm katsayısı (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
ϵ	Elektrik sabiti
η	Enerji dönüşüm verimi
λ (nm)	UV-vis spektroskopisinden elde edilen cdte KN'nın absorbans pik değerini

λ_{ex}	Uyarılan dalga boyu
λ_{yay}	Yayılan dalga boyu
ΔG	Kristalin toplam serbest enerjisi
ΔG_v	Eski ve yeni fazlar için enerji farkı
Δ_S	Stoke kaymasını
γ	Birim yüzey için serbest enerji



ÖZET

CdTe NANOMALZEME İLE GÜNEŞ HÜCRESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Erdem ELİBOL

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik Elektronik ve Bilgisayar Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nedim TUTKUN

Haziran 2018, 164 sayfa

Dünya genelinde enerjiye duyulan ihtiyacın artması buna karşın fosil yakıtların hızla azalması alternatif enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır. Mevcut silisyum, germanyum bazlı birinci nesil güneş hücrelerinin yüksek maliyeti ve alternatif olarak ortaya çıkan ikinci nesil güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimlerinin %13 civarında kalması üçüncü nesil güneş hücreleri üzerine yoğunlaşma gereğini ortaya çıkarmıştır. Öyle ki henüz gelişim aşamasında olan üçüncü nesil güneş panelleri verim olarak birinci nesil güneş panellerini şimdiden yakalamışlardır. Üçüncü nesil güneş panelleri içinde Kuantum Nokta Duyarlı Güneş hücreleri (KNDGH) son beş yılda sergiledikleri aşama ile dikkat çekmektedir. Kolay işlenebilirlikleri, ayarlanabilir boyut ve bant aralıkları ve Çoklu Eksiton Üretimi (MEG) gibi benzersiz opto-elektronik özellikleri kuantum noktaları ilgi çekici hale getirmektedir. Bu özellikler KNDGH için teorik olarak enerji dönüşüm veriminin %44'e kadar çıkabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada CdTe KNDGH tasarımı üzerine odaklanılmıştır. Tez çalışması 3 temel bölüme ayrılmıştır; CdTe KN sentezlenmesi, CdTe KN'nın tedavi edilmesi ve sentezlenen CdTe KN'lar ile KNDGH tasarlanması. CdTe KN sentezlenmesi için sıcak enjeksiyon metodu kullanılmış olup klasik metot ile sentezlenen CdTe KN Fotoluminesans Kuantum Verimi (PLQY) %8,12 olarak bulunmuştur. Sıcak enjeksiyon metodu daha sonra Kanula metoduyla modifiye edilmiş ve sentezlenen CdTe KN'nın PLQY değeri %25,66 ya çıkarılmıştır. Ayrıca KN'nın PL Maksimum Pik Noktasının Yarı Noktası (FWHM) 27nm seviyesine indirilmiş olup literatürdeki en yüksek monodispersi özelliği sergileyen organometalik CdTe KN sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen CdTe KN'ya klorür pasifikasyon işlemi uygulanmış, farklı miktarda klorür ($12-96 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$) iyonu KN'ya enjekte edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ tedavisiyle CdTe(CI) KN'nın PLQY değeri %87,33'e çıkarılmıştır. Yapılan pasifleştirme tedavisi Kanula metoduyla %70 tekrarlanabilir hale getirilmiştir. Ayrıca CdTe KN'nın oksijen ortamında dayanım süresi 3 kat arttırılmıştır. Sentezleme ve tedavi işlemlerin ardından KNDGH tasarım aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada KN'nın boyutu, TiO_2 kalınlığı, FTO/ TiO_2 yüzeyine yapılan tedavi, CdTe KN'nın yüzeye tutturulması, redoks çifti ve toplayıcı elektrot seçimi üzerine birçok iyileştirme çalışması yapılmıştır. Tüm optimizasyon işlemleri sonucunda FTO/ $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ ($22\mu\text{m}$) / TiCl_4 / $36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ CdTe(CI) KN yüzey foto anot olarak kullanılırken, FTO/Pt yüzeyin toplayıcı elektrot olarak seçilmiştir. Bu iki yüzey arasına I^-/I_3^- redoks çifti enjekte edilmiştir. Tasarlanan KNDGH için J_{sc} $3,22 \text{ mA}/\text{cm}^2$, V_{oc} $0,821 \text{ V}$ olurken, dolum faktörü %57,192 ve verim %1,515 olarak bulunmuştur. Bu verim değeri literatürdeki organometalik CdTe kullanılarak elde edilen en verimli (%0,197) CdTe KNDGH verimine göre 7,97 kat daha iyidir.

Anahtar sözcükler: Güneş Enerjisi, KNDGH, Kuantum Nokta, Verim.

ABSTRACT

SOLAR CELL PRODUCTION AND CHARACTERIZATION WITH CdTe NANOMATERIAL

Erdem ELIBOL

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Electric Electronic and Computer Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nedim TUTKUN

June 2018, 164 pages

The increasing need for energy throughout the world, while the rapid reduction of fossil fuels, increases the importance of alternative energy sources. The high cost of the existing silicon and germanium based first generation solar panels, and the fact that the energy generation efficiency of the second generation solar panels, which are available as an alternative, is around 13%, has led to the need to concentrate on third generation solar panels. The third-generation solar panels, which are still in development stage, have already caught the first-generation solar panels in efficiency. Within the third generation solar panels, the Quantum Dot Sensitized Solar Cell (QDSSC) has attracted attention in the past five years. Unique opto-electronic features such as easy machinability, adjustable size and band gap, and Multiple Exciton Generation (MEG) make quantum dots attractive. These characteristics demonstrate that theoretically the energy conversion efficiency for QDSSC can be up to 44%. This work focuses on CdTe QDSSC design. Thesis is divided into 3 basic divisions; Synthesis of CdTe QD, treatment of CdTe QD and design of QDSSC with synthesized CdTe QDs. The hot injection method was used for synthesis of CdTe QD. Photoluminescence Quantum Yield (PLQY) of CdTe QDs, synthesized by the conventional method, was found to be 8.12%. The hot injection method was then modified by the Cannula method and the PLQY value was increased to 25.66%. Furthermore, Full Width Half Maximum (FWHM) of PL pik of CdTe QD was reduced to 27 nm so that the organometallic CdTe QD, which exhibited the highest monodispersity in the literature, was synthesized. Then, the synthesized CdTe QD was subjected to chloride passivation and different amounts of chloride ($12-96 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$) ions were injected into the QD. As a result of the analysis, it was determined that the PLQY value increased to 87.33% with $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ treatment. The passivization treatment was made 70% reproducible by Cannula method. Furthermore, the duration of the CdTe QD in the oxygen environment has been increased 3 times. After synthesis and treatment, QDSSC design studies were started. At this stage, several healing studies have been performed on CdTe QD size, TiO_2 thickness, treatment on FTO / TiO_2 surface, attachment of CdTe KN to the surface, redox couple and collecting electrode. As a result of all the optimization processes, FTO/ $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ ($22\mu\text{m}$) / $\text{TiCl}_4/36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ CdTe(CI) QD surface was used as photo anode and FTO/Pt surface was used as collector electrode. I^-/I_3^- redox couple was injected between these two surfaces. For the designed QDSSC, J_{sc} is $3.223 \text{ mA}/\text{cm}^2$, V_{oc} is 0.821V, filling factor is 57.192% and efficiency is 1.51%. This efficiency is 7.97 times bigger than the similarities work in the literature.

Keywords: Efficiency, Solar Energy, Quantum Dots, QDSSC.

EXTENDED ABSTRACT

SOLAR CELL PRODUCTION AND CHARACTERIZATION WITH CdTe NANOMATERIAL

Erdem ELIBOL

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Electric Electronic
and Computer Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nedim TUTKUN

June 2018, 164 pages

1. INTRODUCTION

QDs are semiconductor materials of all sizes ranging from 1 to 100 nm. The energy band levels of quantum dots become interrupted by the effect of quantum confinement and the band gap grows as the size becomes smaller. QDs have unique opto-electronic characteristics due to the quantum confinement effect that leads to their use in many optoelectronic devices. QDs are used as photosensors in third generation solar cells due to their low processibility, their absorption spectra are adjustable and their photovoltaic efficiencies exceeding the classical Shockley-Queisser limit. The calculated theoretical energy conversion rate for QDSSC is 44%.

Review of the existing literature has shown that Organometallic CdTe QDSSC studies are quite limited and the maximum yield reached today is 0.19%. Hence, this thesis focuses on the design of CdTe QDSSC and the relevant research questions around this subject.

2. MATERIAL AND METHODS

The CdTe QDs in the thesis study were grown by hot injection method using Cd-tetradecylphosphonate and TOP-Te as precursors. The injection was carried out at 290°C. High injection temperature, leads to the formation of highly crystallized, monodisperse CdTe QDs.

In the classic hot injection method, injection of the precursors must be done very precisely and quickly. However, the glass syringe used for injection inhibits this. The use of glass syringe prevents the injection of the precise injection with the desired chemical amount and reduces the injection temperature. As a solution to this problem, the hot injection

method has been modified by the Cannula method.

The synthesized CdTe QDs were then stabilized by chloride passivation, by calculating the chloride ion to be bound to each QD surface area. For comparison, QDs were treated with different amounts of chlorides.

For the optical characterization of synthesized and passivated CdTe QDs, UV-vis spectroscopy and Photoluminescence Spectroscopy analyzes were performed. PLQY values of CdTe QDs were calculated by "comparative method" using photoluminescence spectroscopy. In order to determine the sizes of the synthesized CdTe QDs, HR-TEM was used, XRD study was performed to see the crystal structures of CdTe QDs.

Following the Synthesis and Passivation of CdTe QDs, the design of CdTe QDSSCs began. For photo anode and collecting electrode surfaces, FTO glass surfaces with dimensions of 100 mm x 100 mm x 2.2 mm, with a permeability of > 85% and a surface resistance of $\sim 7\Omega\text{mm}^{-2}$ were used. TiO_2 was chosen as the "wide-band semiconductor material" to be used in the QDSSC. For the formation of FTO/ TiO_2 surface, TiO_2 was coated on the surface by doctor blade method and became ready after necessary sintering processes. TiCl_4 treatment was applied to the surfaces to increase the electron transfer rate of the FTO/ TiO_2 surface and the adhesion rate of the surface with CdTe QDs. Au and Pt were used as collector electrodes. Before the prepared collector electrode surface is combined with the photo anode surface, a thin insulating intermediate layer is formed on the collector electrode surface to prevent short circuiting. After the surfaces are sandwiched, the prepared iodine/triiodide (I/I_3^-) or either sulfate / polysulphate ($\text{S}^{2-} / \text{S}_x^-$) redox couples are injected between the surfaces.

Current-voltage (I-V) measurements of the generated CdTe QDSSCs were obtained using computer aided power supply, solar simulator and data processing software prepared in Labview. All measurements were made at room temperature under a radiation of $100\text{mW}/\text{cm}^2$ at 1.5 A.M. The photon current conversion rate (IPCE) from the QDSSC was achieved with the aid of a 300W Xenon lamp and Gemini 180 monochromator Keithley 2400 power supply, solar simulator and Labview data processing software. UV-vis spectroscopy (UV-1800 Shimadzu UV Spectrometer instrument) was performed for the surfaces and the absorbance values were subtracted.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

As a result, it was determined that PLQY value of CdTe QD synthesized by classical

synthesis method is 8.12%, FWHM value is 35nm and stoke shift is 21nm. For CdTe QDs synthesized by the Cannula method, which is an alternative to the classical synthesis method, PLQY is 25.66%, FWHM is 27nm and stokes shift is 26nm.

The PLQY value of the CdTe QDs synthesized by the Cannula method was increased to 87.33% by the addition of 60 $\text{CdCl}_2 / \text{nm}^2$ chloride by the chloride passivation performed. In addition, the duration of the resistance was increased to 3 times of the oxygen in the environment. The passivation process was combined with the Cannula method and, as a result, the synthesis process was made 70% reproducible. Thus, CdTe QDs with the highest monodisperse character were synthesized compared to those within the current literature.

In QDSSC studies each piece has been optimized individually. These optimization studies; TiO_2 thickness, TiO_2 treatment, CdTe QDs coating method and duration, CdTe QD size, used redox couple and collector electrode. After all the optimization studies, the QDSSC efficiency was found to be 1.515%. Moreover, this energy conversion efficiency is the highest energy conversion efficiency obtained with organometallic CdTe QDSSCs in the literature. Thus, the energy conversion efficiency obtained is 7.97 times the energy conversion efficiency obtained so far in the literature. The IPCE for this QDSSC has reached 26.33%.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

Injection made by Cannula method is faster than glass syringe and ensures that the injection takes place at the desired chemical quantity and temperature. Synthesis of CdTe QDs by Cannula method increased PLQY 3.16 times. Also, the stoke shift has grown to 5nm. CdTe synthesized by Cannula method has the shortest FWHM value in the literature.

As a result, during the thesis study, significant improvements were made both in the synthesis process of CdTe QDs and in the productivity of organometallic CdTe QDSSC, and the best efficiency in the literature for organomic CdTe QDSSC was increased by 7.97 times. These results show that chloride passivation significantly increases QDSSC energy conversion efficiency as well as PLQY value. This is promising for future work of organometallic CdTe QDSSC, which is less preferred than other QDs.

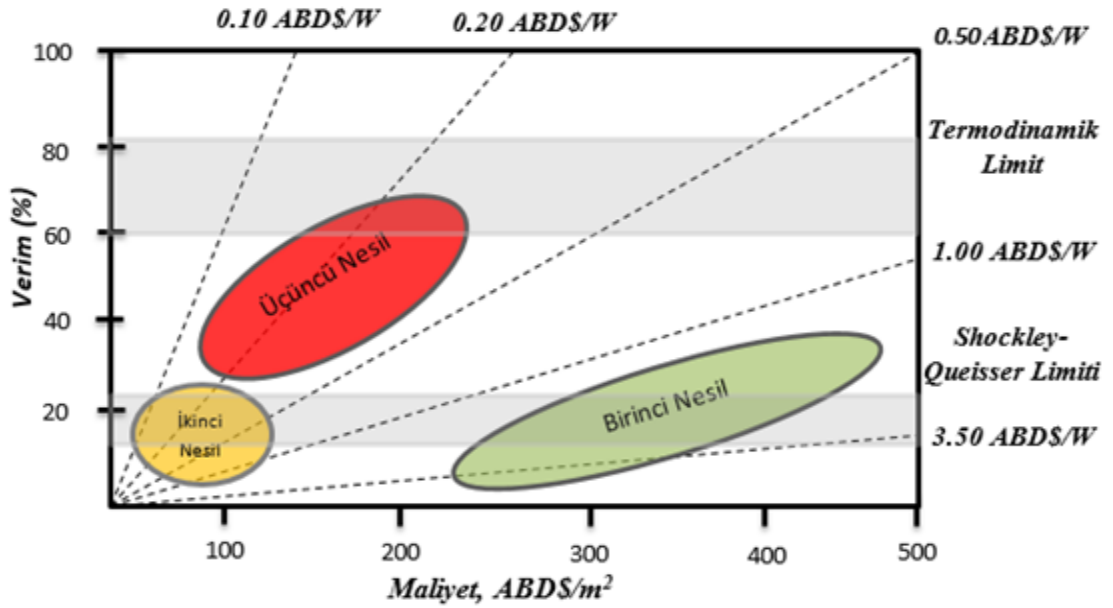
1. GİRİŞ

Dünya genelinde sürekli olarak meydana gelen nüfus artışı ve yaygınlaşan teknoloji kullanımı enerjiye duyulan gereksinimi her geçen gün arttırmaktadır [1]. Öyle ki enerji talebinin 2035 yılına kadar %35 oranında artacağı ve 32.500TW olacağı öngörülmektedir [2].

Dünya genelinde enerji ihtiyacının yaklaşık %81,4'ü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (%28,9 kömür, %31,1 petrol ve % 21,4 doğal gaz) [1]. Buna karşın dünya üzerinde sınırlı miktarda fosil yakıt bulunmakla birlikte yakın bir gelecekte bu yakıt türünün tükenmesi öngörülmektedir. Bu riskin yanında fosil yakıtların kullanımı CO₂ emisyon miktarını arttırmakla birlikte sera etkisinin dünya üzerindeki negatif etkilerini de arttırmaktadır [3]. Fosil yakıtların enerji talebini karşılamadaki rolünün mevcut şekilde devam etmesi durumunda endüstriyel bazlı CO₂ emisyonunun 2035 yılında 35GT seviyelerine çıkması ve dünya atmosfer sıcaklığının 3,6°C daha artması öngörülmektedir [4]. Bu sebeple, nükleer, rüzgâr, güneş, jeotermal, hidroelektrik gibi alternatif enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmaktadır.

Temiz, yenilenebilir, sürdürülebilir, kurulum maliyetinin diğer kaynaklara göre kısmen daha düşük olduğu ve güneş ışınımının mevcut olduğu her ortamda belirli oranlar ile enerji eldesi sağlayan güneş enerjisi, alternatif enerji kaynakları içerisinde ön plana çıkmaktadır [5]. Güneşten dünyaya ulaşan enerji potansiyeli yıllık bazda 1.78×10^9 MW olup bu enerji potansiyeli mevcut kömür rezervlerinin 50 katı, petrol rezervlerinin ise 800 katı kadardır [6]. Bu veriye ek olarak dünya genelinde günlük bazda enerji tüketimi yaklaşık olarak 9×10^{18} J mertebesindeyken, dünya yüzeyine güneş tarafından taşınan enerji yaklaşık olarak 9×10^{22} J olup mevcut enerji tüketiminden çok daha fazladır [7]. Bu gerçekler ışığında güneş panelleri üzerine yapılan çalışmalar 1975'ten günümüze kadar hızla artarak devam etmektedir [7]. Enerji dönüşüm verimliliğini maksimum seviyelere çıkarmak, maliyeti minimize edebilmek için farklı türlerde güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar tüm hızıyla devam etmektedir [8]-[16]. Şekil 1.1 ile Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayınlanan geçmişten günümüze güneş panellerinin verim artış grafiği gösterilmiştir [17].

Şekil 1.1'e göre güneş hücrelerinde bugüne kadar elde edilen en yüksek enerji dönüşüm verimi çok katmanlı güneş hücrelerinden ve yoğunlaştırılmış hücrelerden elde edilmiştir. Bununla birlikte birinci nesil güneş hücreleri diye adlandırılan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) bazlı güneş hücreleri %26,7 enerji dönüşüm verimliliğine sahip olmakla birlikte Si ve Ge'un saflaştırma işlemlerinin maliyetli olması ve uzun sürmesi ikinci nesil güneş hücrelerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. İkinci nesil güneş hücrelerinin bazıları; amorf Si, bakır indium, galyum sülfid/selenid (CIGS) ve kadmiyum tellür (CdTe)'dür. Bu güneş hücreleri birinci nesil güneş hücrelerine göre daha düşük üretim maliyetine ve daha düşük enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir lakin son yıllarda yapılan çalışmalar ile verimleri %23,3'e kadar yükselmiştir [16]. Üçüncü nesil güneş hücreleri ise; perovskitler, organik maddeler, kuantum noktalar ve boya bazlı güneş pilleri dahil olmak üzere çoğunlukla araştırma aşamasında olan yüksek potansiyelli güneş hücreleridir. Üçüncü nesil güneş hücrelerinde güneş ışınımını toplayan alıcıların genellikle çözelti şeklinde olmasından dolayı üretim maliyetlerinin (ABD\$/Watt) diğer nesillere göre oldukça düşük olması beklenmektedir [18]. Üç nesil güneş hücrelerinin potansiyel enerji verimlilikleri ve maliyetleri Şekil 1.2 ile karşılaştırılmıştır [19].



Şekil 1.2. Birinci, ikinci ve üçüncü nesil Fotovoltaik (FV) teknolojileri için verimlilik ve maliyet projeksiyonları (sırasıyla Si bazlı, ince filmler ve gelişmiş ince filmler). Kesikli diyagonal çizgiler, watt başına ABD doları cinsinden ölçülen birim güç başına sabit maliyetin göstergesidir. %31-41 arasındaki renkli bölgeler Shockley-Queisser sınırını temsil ederken %67-87 aralığı 1000W/m^2 ve üzeri (yoğun güneş ışığı) altında termodinamik limiti temsil etmektedir [19].

Şekil 1.1’de dikkat çeken bir husus, üçüncü nesil güneş panelleri sınıfına giren perovskite hücrelerinin, kararlılık sorunu yaşasa da birinci ve ikinci nesil hücrelerle karşılaştırılabilir verimliliklere sahip olmalarıdır. Ayrıca son altı yıl içinde, kuantum nokta (KN) duyarlı güneş hücrelerin (KNDGH) verimliliği, %5’in altından %13’un üzerine çıkarılmıştır. Bu durum KNDGH’lerinin gelecek için umut vaat edici potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu umut, teorik olarak %44’e kadar enerji dönüşüm verimliliğine sahip olabileceği ön görülen KNDGH’leri üzerine yapılan çalışmaları giderek artmaktadır [20].

1.1. KUANTUM NOKTALAR VE ÖZELLİKLERİ

Bütün boyutları 100nm’den büyük olan yığın materyallerin optik özellikleri sabit olup bu özellikler materyalin boyutlarından bağımsızdır. Buna karşın en azından bir boyutu 1-100nm boyutunda olan materyaller nano bölgede kabul edilirler. Bu bölgede çalışan nano malzemelerin fiziksel ve elektriksel özellikleri materyalin boyutuna bağlı olarak değişebilmektedir [21]. Nano materyaller kaç boyutun nano ölçekte olduğuna bağlı olarak sınıflandırılabilir bilmekle beraber bütün boyutları nano ölçekte olan nano materyallere nanopartiküller denir ve sıfır boyutlu olarak adlandırılırlar [21]. Sıfır boyutlu nanopartiküllerin boyutları ve şekilleri reaksiyonlara bağlıdır ve geniş bir skalada değişim gösterebilirler. Şekil 1.3 ile farklı boyuttaki KN’ların floresans ışık altındaki görüntüleri gösterilmiştir. Aynı malzemenin farklı renklerde gözükmesi nanopartiküllerin her boyutunun farklı optik ve elektronik özellikler gösterdiklerinin kanıtıdır.



Şekil 1.3. Farklı boyutlardaki KN’ların floresans ışık altındaki görünümü [22].

1.1.1. Kuantum Sınırlama Etkisi

Yarıiletkenlerin kısa bant aralıkları iletim bantından değerlik bantına doğru termal uyarıma izin vermektedir. Bu uyarım en azından bant aralığının enerji aralığına eşit enerjili bir foton absorblandığı zaman gerçekleşir. Uyarım enerjisinden daha büyük bir enerji absorblandığında değerlik bantından bir elektron burada pozitif bir boşluk bırakarak iletim bantına geçer. Meydana gelen elektron ve boşluklar birbirlerine elektriksel olarak bağlı olup bu ikililere eksiton denir [23]. Elektron boşluk çiftinin ışımsal rekombinasyonu (yeniden birleşmesi) nano saniyeler mertebesinde gerçekleşir ve foton yayılır [24]. Yığın yarıiletkenlerde uyarımın doğal uzunluğu eksiton Bohr yarıçapıyla verilir. Bu elektron ile boşluk arasında maksimum mesafeyi temsil etmekle birlikte Coulomb etkileşimine bağlıdır [25]. Bohr yarıçapının matematiksel ifadesi gösterilebilir;

$$a_0 = h^2 \epsilon / 4\pi^2 e^2 (1/m_e^* + 1/m_h^*) \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte a_0 Bohr yarıçapı, h Plank sabiti, ϵ elektrik sabiti, e elektron yükü, m_e^* elektronun etkin kütlesi ve m_h^* boşluğun etkin kütlesidir.

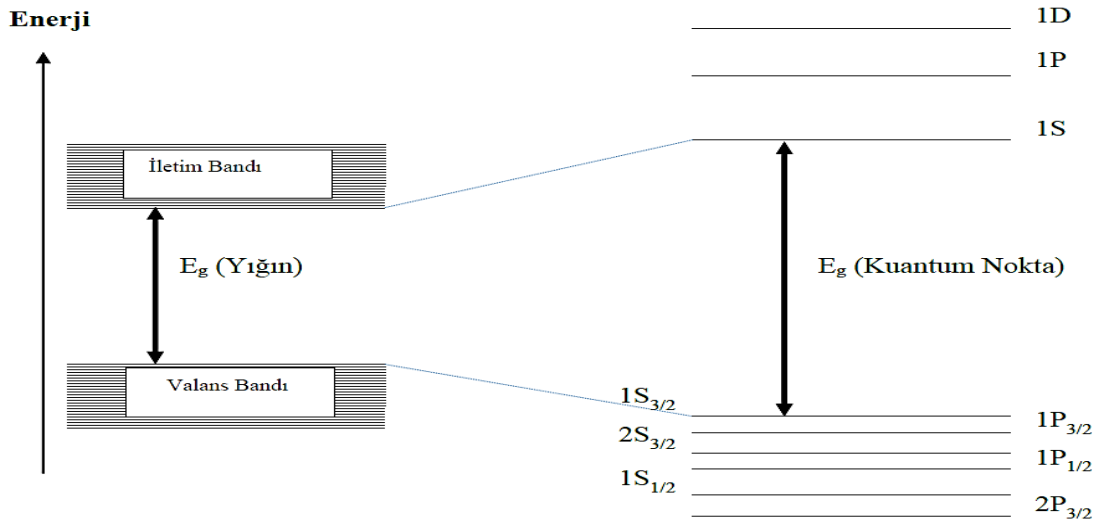
Bohr yarıçap değeri tipik yarıiletkenler için 20nm seviyelerindedir fakat bütün boyutları Bohr yarıçapından küçük olan nanopartiküllerde taşıyıcıların dalga özellikleri daha fazla göz ardı edilemez [26].

Eksiton, kuantum nokta teknolojisi için önemli yapılardan biridir. KN yapılı bir yarıiletkende eksiton daha geniş bir bölgede oluşacağı için eksitonu sınırlandırmak için daha büyük enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu durum KN yarıiletkenlerde enerji bant aralığının yığın haldeki yarıiletkenin bant aralığından daha büyük olmasını sağlar [18]. Buradan salınan ışıktaki doğal olarak daha büyük enerjili, dolayısıyla daha düşük frekanslı olur. Bu durum KN'ların boyutlarının ayarlanarak istenen frekanslarda ışık elde edilmesini sağlar. Salınan ve absorblanan ışık frekansının kuantum nokta yarıiletken malzemelerde ayarlanabilir olması biyoloji, tıp ve elektronik bilim alanlarında birçok uygulamaya ilham kaynağı olmaktadır [27], [28].

Nanopartiküllerin enerji seviyeleri elektronik dalga fonksiyonunun mekânsal sınır değerlerine doğrudan bağlıdır. Bu durum değerlik bant aralığının maksimumu ile iletim bantının minimumları arasındaki mesafelerinin artmasını ve dolayısıyla bant aralığı enerjinin ve enerji seviyelerinin bu mekânsal sınırdan dolayı artmasını sağlar [29].

Nanopartiküllerin boyutlarına bağlı olarak değişen elektron enerji seviyeleri ve bant aralığı genişlikleri kuantum boyut etkisi olarak bilinir. Bu etkiye göre daha küçük boyutlardaki yarıiletken nanopartiküllerin enerji bant aralığı daha geniş olur ve dolayısıyla yüksek enerjili foton yayarlar (maviye kayma olur). Diğer taraftan büyük boyutlu yarıiletken nanopartiküllerin enerji bant aralığı daha dar olduğu için düşük enerjili foton yayarlar (kırmızıya kayma olur) [30].

Boyutları yük taşıyıcılarını sınırlayabilecek kadar küçük olan yarıiletken nanopartiküllere de kuantum noktalar denir. Optik ve elektriksel özelliklerinin ayarlanabilmesinden dolayı büyük bir yeteneğe sahiptirler [26]. KN ve yığın yarıiletkenlerin enerji seviyeleri Şekil 1.4 ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.4. Yığın yarıiletken ile KN yarıiletkenin enerji bant seviyeleri.

Yığın yarıiletkenlerde etkin bir şekilde sonsuz kafes bulunmakta ve devamlı enerji seviyeleri ve karakteristik bir bant yapısı ortaya çıkarmaktadır. Bu yapıya birkaç atomun eklenmesi veya çıkartılması fark edilir bir değişime sebep olmamaktadır ki bu yapılar boyutlara göre ayarlanabilir özelliklere sahip değildirler. Buna karşın nano boyutlarda sonlu sayıda ayırık zamanlı enerji seviyeleri mevcuttur [31], [32]. Nanopartikül durumdaki elektronların konumları iki kuantum numarasıyla sınıflandırılabilir. İlk Kuantum numarası, L , elektron dalga fonksiyonun açısal momentumu olarak tanımlanan S , P , D elektronların konumlarını tanımlamak için kullanılır ve sırasıyla $L=0, 1, 2$. İkinci kuantum numarası belirli bir simetri durum sayısını göstermektedir. Kuantum noktalarda düşük enerji durumlarını göstermek için iletim bantında 3 tane enerji seviyesi mevcuttur. $1S, 1P, 1D$ [25]. Buna karşın değerlik bantında bu durum bant karışımı sebebiyle daha

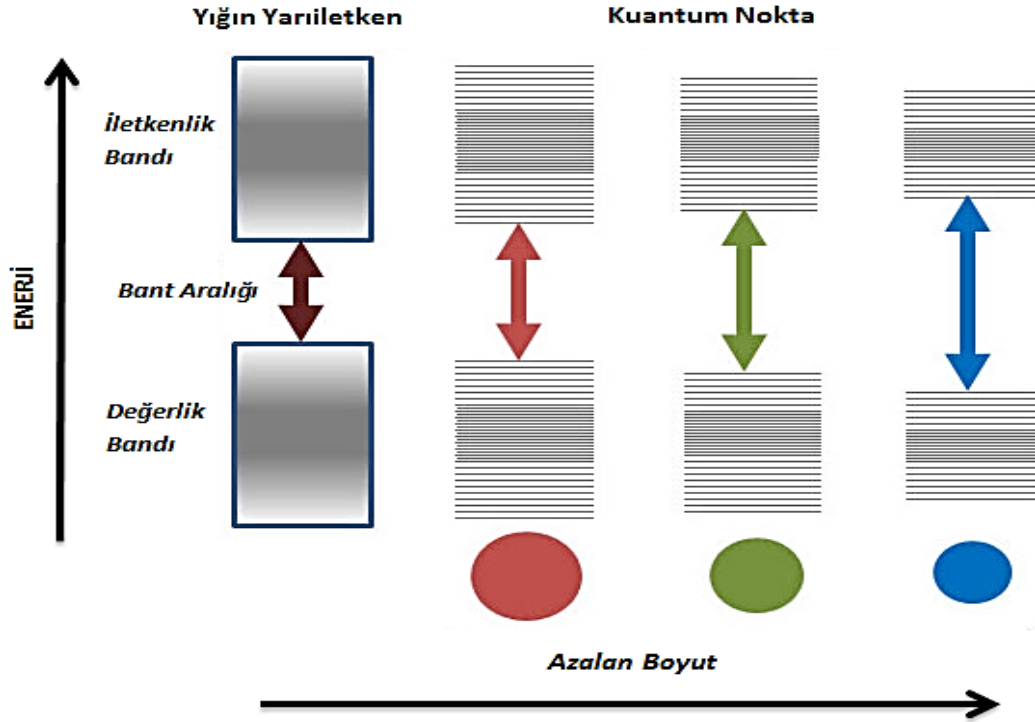
kompleks bir biçimdedir. Boşlukların elektronik seviyeleri yine 3 kuantum numarası öncülüğünde oluşturulur. Burada 3. kuantum numarası olarak F kullanılır ve Bloch açısai momentumun ve açısai toplam momentumun göstergesidir [32].

Yarıiletken nano kristallerin enerji seviyeleri, kuantum sınırlandırma etkisine bağıli olarak tek tek kristallerin boyutu ve şekli ile yakından ilişkilidir. Brus bant aralığı ve KN'ların boyutu arasındaki ilişkiyi açıklamıştır [33]. Bant aralığının KN'ların yarıçapı üzerindeki ters kare bağımlılığı Denklem (1.2) ile ifade edilir;

$$E_g^{KN} = E_g^{Bulk} + (h^2/8r^2) * (1/m_e^* + 1/m_h^*) \quad (1.2)$$

E_g^{KN} kuantum noktanın bant aralığı (eV), E_g^{Bulk} yığın yarıiletken malzemenin bant aralığı (eV), r kuantum noktanın yarıçapını ifade etmektedir.

Kuantum sınırlama etkisinin artmasıyla, yani KN'nın boyutunun küçülmesiyle yarıiletkenin bant aralığı büyür. Bu Şekil 1.5 ile gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Farklı boyuttaki KN için elektronik yapıdaki değişim.

Özetle KN yapılı nano kristaller II-VI. ve ya III-V. grup elementlerinden oluşan fiziksel boyutları Bohr yarıçapından daha küçük olan yarıiletken kristallerdir [34]. KN'lar 3 boyuttada kuantum sınırlama etkisinden dolayı eşsiz optik ve elektronik özelliklere

sahiptirler ve sıfır boyutlu yarıiletkenler olarak isimlendirilirler [28]. Kuantum noktalar birkaç atomdan binlerce atoma kadar atom barındıran yapay atomlar olarak bilinirler. Yapay atom denmesinin sebebi enerji seviyelerinin molekül ile yığın malzemelerin enerji seviyeleri arasında bulunmasıdır [35]. Kuantum noktalarda kuantum sınırlama etkisi sebebiyle enerji şeritleri yığın yarıiletkenlerdeki gibi sürekli değil ayırıktır [36].

KN olarak sentezlenen bazı yaygın yarıiletken nano kristaller; IV grubu (C, Si, Ge), II-VI grubu (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe), III-V grubu (GaN, GaP, GaAs, InN, InP, InAs) ve IV-VI grubu (PbS, PbSe, PbTe). Bu KN'lar farklı kristal yapılara ve bant boşluklarına sahip olma eğilimindedirler [30]-[38].

1.1.2. Çoklu Eksiton Üretimi (MEG)

Güneş spektrumu, düşük enerjili kızılötesi fotonlardan 0,5-5eV aralığında değişen yüksek enerjili ultraviyole fotonlara kadar geniş bir skalada fotonlar içermektedir. Bu spektral genişlik, yarıiletken bant aralığından önemli ölçüde daha büyük enerjilere sahip olan fotonların yarıiletken tarafından emilimini sağlar [37]. Yığın yarıiletken bazlı güneş hücrelerinde emilen foton enerjisi bant aralığı enerjisinden daha fazla ise enerjinin fazlalık kısmı ($E_k = h\nu - E_g$) sıcak eksiton olarak bilinir ve kinetik enerjiye dönüşür. Yığın yarıiletkenlerde sıcak eksitonların sahip olduğu fazla enerji, bant sınırlarına doğru soğurken, hızlı bir şekilde ısı olarak kaybolur. Bu soğutma, konvansiyonel güneş hücrelerinde enerji kaybının ana sebeplerinden biridir. Diğer kayıplar, bant aralığından daha az enerjili fotonların emilmesinden ve ara yüzeylerdeki kayıplara bağlı olarak ortaya çıkar. Bu kayıplar, bazı radyasyon rekombinasyonların kaçınılmazlığı ile birlikte, Shockley-Queisser tarafından önerilen yaklaşık %33'lük güneş hücresi verimliliğinin temel sınırını oluşturmaktadır [38].

Sıcak eksitonların sahip olduğu aşırı enerji, yarıiletken bant aralığından daha büyükse, bu kinetik enerji, bir elektronun değerlik bantından iletim bantına yükselmesini sağlayarak ikinci bir eksiton oluşturabilir. Bu ikinci eksitonun yarıiletken tarafından emilen tek bir fotondan yaratılması MEG olarak bilinir [39], [40]. Bu işlem yığın yarıiletkenlerde yıllardan beri bilinmektedir ve darbeli iyonizasyon olarak isimlendirilir [41]. Bununla birlikte, darbeli iyonizasyon, hacimli yarıiletkenlerin iletim bantındaki durumların sürekliliği nedeniyle sıcak eksitonların hızlı soğumasına neden olan çok düşük bir verimliliğe sahiptir. MEG kullanılabilir hale getirilebilir ve optimize edilebilirse, atık enerjisinin bir kısmı yakalanıp kullanılacağından Shockley-Queisser limiti aşılabılır ve

bu da yeni teorik verimliliğin $\approx 44\%$ 'e ulaşmasını sağlar [42].

Yığın yarıiletkenlerde benzer etki yaratan iyonizasyonun düşük verime sahip olmasına rağmen, 2001'de KN'larda MEG'nin daha verimli olacağı önerilmiştir [43]. Teorinin temeli, KN'ların sahip olduğu kuantum sınırlandırılma etkisiyle, rekabet halindeki soğutma hızlarının azalması, kesikli ayrılmış enerji seviyelerine yol açması ve dolayısıyla MEG veriminde bir artış olmasıdır. Ayrıca KN'ların boyutlarından ötürü eksitonların alansal sınırlandırılması daha büyük Coulomb etkileşimine yol açar, dolayısıyla MEG üretimini de içine alan Auger süreçlerinde artış görülür [25].

MEG'in ilk deneysel gösterimi Schaller ve ark. tarafından 2004 yılında PbSe KN'ları kullanarak yaptıkları çalışma ile ortaya çıkmıştır [44]. Daha sonra birkaç yıl içinde KN'lardaki MEG için birçok çalışma yapılmıştır, PbSe için 700% 'lük (her fotondan 7 eksiton) MEG etkinliği tespit edilmiştir [45]. Ayrıca PbS [46], PbTe [47], CdSe [48], InAs [49] ve Si [50] dahil olmak üzere birçok farklı KN'larda MEG üretimi deneysel olarak kanıtlanmıştır.

1.2. KUANTUM NOKTA SENTEZLEME METOTLARI

1980'lerin başında çeşitli araştırma grupları KN sentezinde öncü çalışmalara başlamış ve yarıiletken nano kristalin inanılmaz optik ve elektronik özellikleri ilk kez 1981'de cam matrisi içine gömülü nano kristaller üzerine yapılan çalışma bildirilmiştir [51]. Kolloidal yarıiletkenlerin öncü araştırmacılarından Alfassi, 1982'de kolloidal SiO_2 'de CdS nano kristallerini sentezlemiştir [52]. Daha sonra 1986 yılında Louis Brus, çözeltide kolloidal nano kristalin ilk sentezini bildirmiştir [33]. Bununla birlikte, "kuantum nokta" terimi ilk olarak 1988'de Reed ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır [53]. O zamandan beri, çok sayıda araştırma grubu sürekli olarak çeşitli KN gruplarını sentezlemek için yeni yöntemler bildirmiştir [54]. KN'ların sentez yöntemleri genel olarak iki sınıfa ayrılabilir;

a) Kolloidal Kimyasal Sentez

b) Doğrudan Biriktirme

Bu sentez yöntemlerinin her ikisi de araştırmacılar tarafından kullanılmıştır..

1.2.1. Kolloidal Kimyasal Sentez

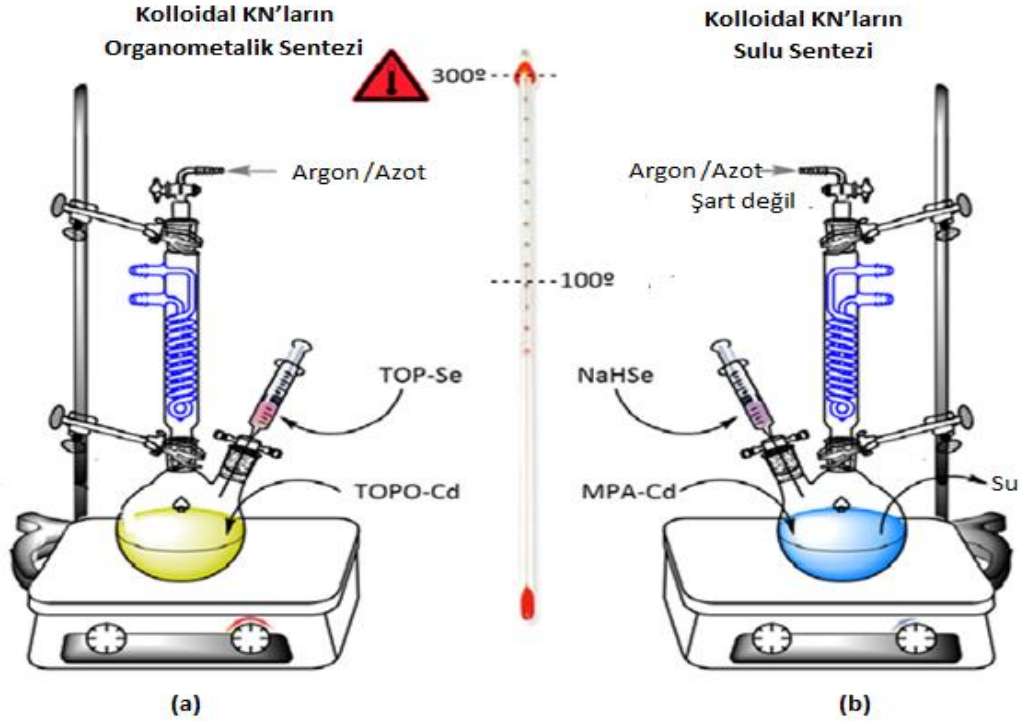
Bu KN sentezleme yöntemi, dar boyut dağılımı ile yüksek kalitede yarıiletken KN'ları sentezlemek için kullanılmaktadır. Bu yöntem çözücünün yapısına bağlı olarak iki

kategoriye ayrılabilir. Birincisi, düşük sıcaklıkta su veya metanol gibi kutupsal çözücülerin kullanıldığı ıslak kimyasal yöntemdir [55], [56]. İkincisi, trioctylphosphine oxide (TOPO), trioctylphosphine (TOP) gibi yüksek sıcaklıkta polar olmayan çözücüler kullanan organometalik kimyasal yöntemdir [57], [58]. Su kullanılan ıslak kimyasal yöntem, biyolojik akışkanlarla uyumluluğu nedeniyle biyolojik uygulamalar için cazip bir sentez yoludur. Bu yöntem, diğer kolloidal sentezleme yöntemlere kıyasla daha ucuz, daha az toksik ve daha çevre dostudur. Bununla birlikte, sentezlenen KN'lar organometalik yöntemlere kıyasla daha düşük kuantum verimi ve daha büyük boyut dağılımı (KN solüsyonu içindeki KN'ların boyut farkları) sergilerler [59]. Bu sentezleme işleminden sonra uygulanan boyut seçimli çökeltme, fotokimyasal aşındırma ve yüzey modifikasyonu gibi ilave işlemler KN'ların kalitesini iyileştirmeye yardımcı olabilir [60].

Organometalik sentez yöntemi, çeşitli çözücülerdeki kolloidal KN sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin 3 ana bileşene ihtiyacı vardır: öncüler, organik yüzey aktif maddeler ve çözücüler. Bu yöntem, organometalik öncülerin belli bir sıcaklıkta, koordine edici çözücüye piroliziyle oluşur ve yüksek kalitede kristallik ve dar boyut dağılımına sahip kolloidal KN'lar üretilir [60]. İlk kez Brus tarafından uygulanan organometalik sentezleme yöntemi [33], 1993 yılında Murray ve arkadaşları tarafından kontrol edilebilir çekirdeklenme ve dar boyut dağılımlı KN'ların büyütülmesiyle pratik bir sentezleme metoduna dönüşmüştür [61]. Kolloidal KN'ların sentez işlemi iki safhadan oluşur; çekirdeklenme ve büyüme. Yüksek sıcaklıktaki öncüller, monomerlerin doyumunu takiben bozulurlar veya reaksiyona girerler, ardından nano kristaller çekirdeklenir ve bu çekirdek moleküler öncüller ile büyür [61]. Bu yöntem, karışım sıcaklığına, enjeksiyon işlemine ve konsantrasyon yoğunluğuna bağlı olarak KN'ların çekirdeklenmesini ve büyümesini ayırmak için doğru sıcaklık kontrolü gerektirir [62].

Öncü maddeler, oluşan parçacıkların kombinasyonu üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Öncüler çözücü içerisinde çözündüğünde, monomer olarak bilinen reaktif türe dönüşürler [63]. KN'ları sentezlemek için önemli bir adım, organometalik bileşikler gibi uygun öncü moleküllerin tanımlanmasıdır. Uygun bir öncü, gerekli büyüme sıcaklığında çabucak ayrışabilmelidir. Bu, nano kristal çekirdeklenmeye ve büyümeye katkıda bulunabilecek reaktif monomerleri verir [63].

Kolloidal KN'ların sentezlemesinde kullanılan iki temel metot şematik olarak Şekil 1.6 ile gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Kolloidal KN'ların sentezlenmesi yöntemlerinin şematik gösterimi; (a) organometalik sentezleme metodu (sıcaklık 300° C seviyelerinde), (b) Sulu sentezleme metodu (sentezleme sıcaklığı 100° C seviyelerinde).

1.2.1.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu

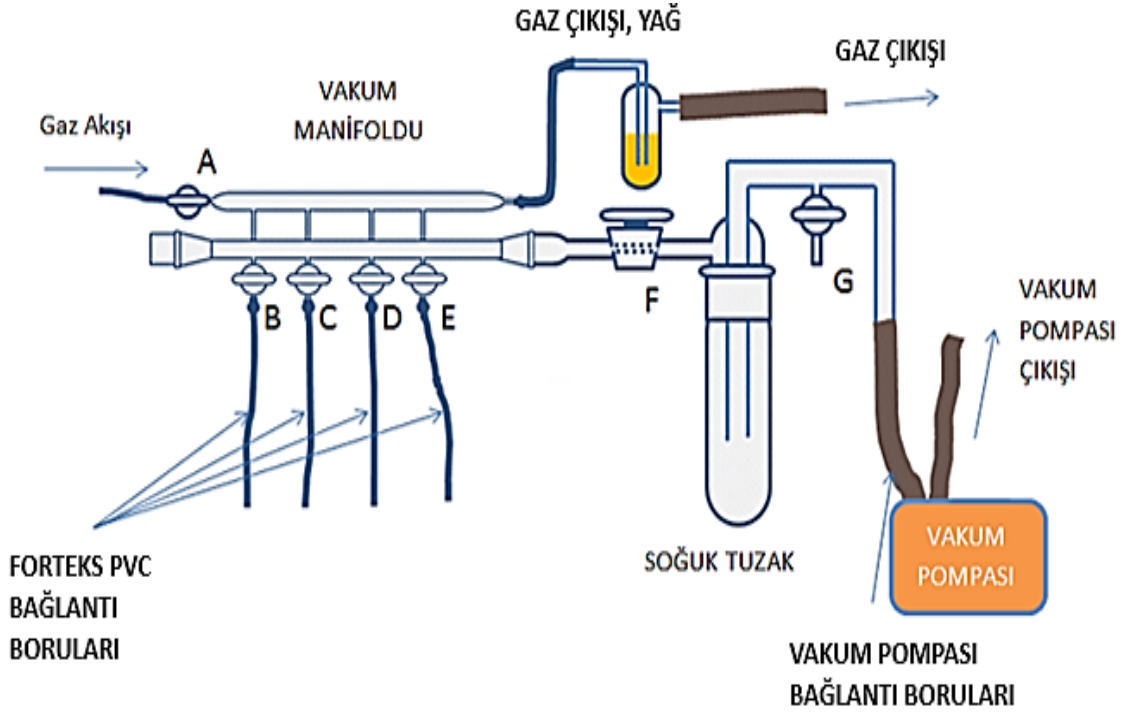
Kolloidal KN'ların fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri, KN'ların büyüklüğü, şekli, kalitesi ve yüzeyine bağlıdır. Bu nedenle çok yönlü ve tekrarlanabilir sentetik yöntemler geliştirmeye yönelik girişimler, kolloidal KN sentezinde yoğun araştırmalara neden olmuştur. Önceki kimyasal sentezleme yöntemleri polimer veya stabilizatörler olarak işlev gören ve kolloidal kararlılık sağlayan yüzey aktif maddeler içeren sulu çözelti bir ortamda çökeltme tepkimesinden oluşmaktaydı [64]. Bu erken sentetik yaklaşımlar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte ve tipik olarak düşük optik özelliklere ve geniş boyut dağılımına sahip KN solüsyonların oluşmasına yol açmaktaydı. Düşük sıcaklıklardaki sentez fazla kusurlu kristal yapılara sebep olmakla birlikte elde edilen KN'ların düşük Fotoluminesans Kuantum Verimine (PLQY) sahip olmasına sebep olmaktadır. Buna karşın yukarıda anlatıldığı gibi Murray ve ark. 1993 yılında yaptıkları çalışma ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kimyasal sentezlemenin daha fazla kristalize özellikler gösteren, az kusurlu, tek dağılımlı, luminesans KN'lar sentezlemek için uygun olacağını göstermişlerdi [65]. 300 °C yüksek reaksiyon sıcaklığı, daha önce düşük PLQY'ler sergileyen KN'lara yol açan kristal kafesteki kusurları tavlamaktadır. Bu

sentez, reaksiyon sıcaklığını değiştirerek parçacık boyutunun kontrol edilmesini sağladı ve geniş bir yelpazedeki KN boyutlarının (ve dolayısıyla emisyon dalga boylarının) sentezlenmesine izin vermiştir. Yüksek çözünürlüklü nanopartiküller oluşturan organometalik öncülerin parçalanmasına yol açan sıcak bir çözücüye öncül madde enjekte etme tekniği, sıcak enjeksiyon yöntemi olarak bilinir ve çok çeşitli KN yapılarını sentezlemek için geliştirilmiştir [66], [67].

Sıcak enjeksiyon yöntemi ile sentezlenen tek dağılımlı kolloidal KN'lar, öncü maddelerin sıcak çözeltiye hızlı şekilde enjeksiyonuna dayanmaktadır. Hızlı enjeksiyon, ani bir şekilde çekirdeği oluşturur ve küçük boyutlu KN'ların oluşumuna neden olur. İlk çekirdeklenme sonrasında, nanopartiküllerin büyümesi monomer olarak izlenir ve öncül madde konsantrasyonunu azaltır [68].

Tek dağılımlı nanopartiküllerin büyümesinin anahtarı, sentezin çekirdeklenme ve büyüme evrelerini ayırmak, çekirdeklenme süresini en aza indirmek [69]. Çekirdeklenme zamanı ile orantılı, öncülerin çözeltiye dönüşümü hızlı enjeksiyon metoduyla sağlanabilir. Genel olarak, çözeltiden daha düşük sıcaklıkta olan öncüler, hızlı bir şekilde çözeltiye karıştırılır ve sıcaklıkta bir miktar düşüş meydana gelir. Bu sıcaklık düşüşü, çekirdeklenme oranını önemli ölçüde azaltır ve bazı durumlarda çekirdeklenme işlemini durdurur ve dolayısıyla yeni nanopartiküller oluşturulmaz [69]. Daha sonra yeni çekirdek oluşumunu önlemek için karışım daha düşük sıcaklıklara indirilir. Bu durumda tüm nanoparçacıklar aynı büyüme oranına sahipse, tek dağılımlı KN'lar sentezlenmiş olur [70].

Sıcak enjeksiyon metodu, oksijensiz ortam (inert) elde edebilmek üzere Schelenk düzeneğinde gerçekleştirilir. Basit bir Schelenk düzeneği model Şekil 1.7 ile gösterilmiştir. Bu düzenek iki ana hatta oluşmaktadır. Birinci hatta inert ortam sağlayabilmek için N_2 akışı sağlanırken, ortamı vakum altına alabilmek için vakum pompasına bağlı ikinci bir hat mevcuttur. Vakum pompasına büyük moleküllerin zarar vermemesi için vakum pompası ile ikinci hat arasına bir tuzak yerleştirilir. Tuzak sıvı azot içerisine alınır ve moleküllerin vakum pompasına gelmeden burada hapsedilmesi sağlanır. N_2 akış miktarını takip edebilmek için birinci hattın ucuna yağ bağlanır. Sentez yapılacak olan balonlara vakum mu yoksa N_2 uygulanacağını ayarlamak için düzenekte anahtar sistemi mevcuttur.



Şekil 1.7. Schlenk düzeneğinin grafiksel olarak gösterimi [71].

1.2.1.2. Çekirdeklenme

Çekirdeklenme işlemi homojen ya da heterojen olarak gerçekleşebilen, kristal malzeme şablonuyla çekirdeğin oluşturulduğu durumu ifade eder. Kolloidal KN'ların sentezi tipik olarak homojen çekirdeklenme sonucu ortaya çıkar. Bu durumda çekirdekler ana madde/çözücü içinde düzgün şekilde oluşturulur. Diğer taraftan heterojen çekirdeklenme, yabancı maddeler veya taşıyıcı yüzeyleri gibi yapısal olarak homojen olmayan yapılarda çekirdek oluşumuna dayanır [69].

Nanopartikül büyümesinin termodinamik varsayımlarına dayanan klasik çekirdeklenme teorisi, ilk olarak geçen yüzyılın ilk yarısında ortaya çıkmıştır [72]. En basit ve yaygın örnek olarak bir küresel nanopartikül için nanopartiküllerin toplam serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilebilir [72];

$$\Delta G = 4/3\pi r^3 * \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte ΔG kristalin toplam serbest enerjisi, r nanopartikülün yarıçapı, ΔG_v eski ve yeni fazlar için enerji farkı, γ birim yüzey için serbest enerjidir. ΔG_v Denklem (1.4) ile aşağıdaki gibi gösterilebilir;

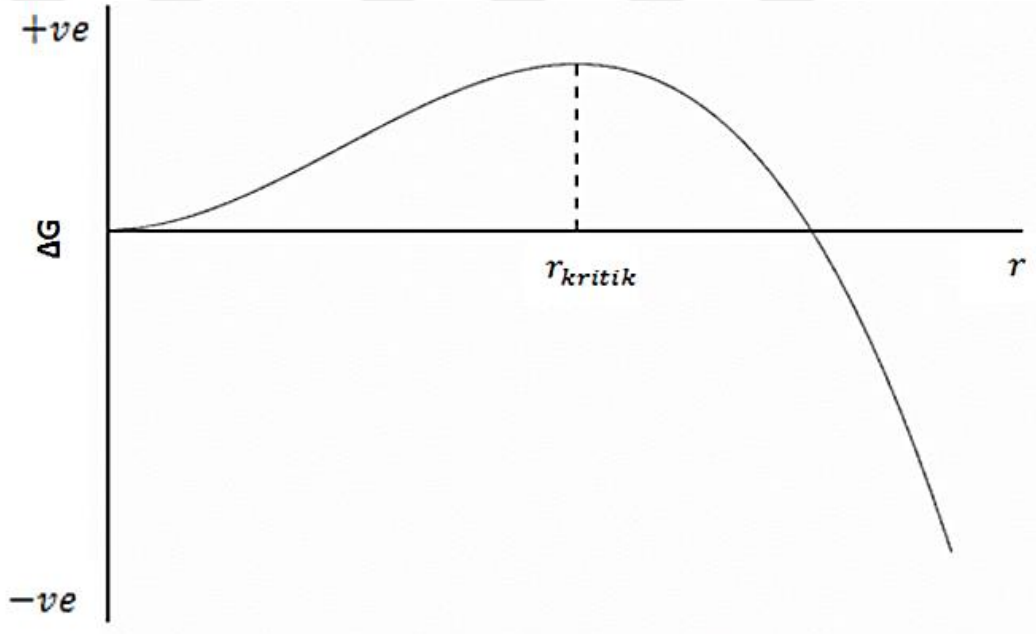
$$\Delta G_v = -k_B T \ln(S)/v \quad (1.4)$$

Yukarıdaki eşitlikte k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık, S solusyonun aşırı dolun değeri, v molar hacimdir. Denklem (1.3)'te ΔGv daima negatif, γ ise daima pozitifdir. Böylece nanopartikülün serbest enerjisi yarıçapa bağlı olarak Denklem (1.5) ile ifade edilebilir;

$$\Delta G = Ar^3 + Br^2 \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte A ve B sırasıyla $4/3\pi * \Delta G$ (negatif değer) ve $4\pi\gamma$ (pozitif değer) ifadelerini sabit sıcaklık, aşırı doymamışlık ve molar hacim için ifade ederler.

Bu eşitlikten anlaşılacağı gibi nanopartikül çekirdekleri için istikrarlı bir büyümenin başlayabilmesi için yarıçapın belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu yarıçaptan küçük boyutlarda büyüme başarısız olur ve kümeler dağılır. Çekirdeklenme eğrisi Şekil 1.8 ile aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Nanopartikül çekirdeklenmesi için serbest enerjinin yarıçapa göre grafiği.

Eğrinin tepe noktasında türev alınarak $d\Delta G/dr = 0$ eşitliği ile kritik yarıçap hesaplanabilir. Türev alınması ve Denklem (1.3)'te r 'nin yeniden yerine yazılması ile nanopartikül büyümesi için kritik yarıçap aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\Delta G_{kri} = 16\pi\gamma^3/3\Delta Gv^2 \quad (1.6)$$

Ya da

$$\Delta G_{kri} = 4/3\pi r_{kri}^2 \quad (1.7)$$

Burada

$$r_{kri} = -2\gamma/\Delta Gv \quad (1.8)$$

Bu klasik çekirdeklenme teorisi homojen çekirdeklenme için geçerlidir. Buna karşın birçok kusurun ve hatanın mevcut olduğu çekirdeklenme de mevcuttur. Bu, bozuklukların çekirdeklenmenin yığın materyal gibi davranmasından ve serbest enerjinin sonsuz düzlem yüzeyinde oluşmasından kaynaklanır [73], [74]. Bu da küçük boyutlu nanopartiküller ile çalışırken γ sabitinin ve ΔGv 'nin bulunamamasını sağlamakta veya doğruluğunu zorlaştırmaktadır.

Klasik çekirdeklenme teorisi, çekirdeklenme kinetiğinin yanı sıra tartışılan termodinamiğe bir yaklaşım da getirebilir. Çekirdeklenme hızı Arrhenius reaksiyonu ile tanımlanabilir. Burada çekirdeklenme oranı dN/dt olarak gösterilir ve ΔG_{kri} aktivasyon enerjisine eşdeğerdir [73].

$$dN/dt = A \exp(-\Delta G_{kri}/k_B T) \quad (1.9)$$

ΔG_{kri} , süper doyunluk, sıcaklık ve yüzey serbest enerjisi olmak üzere üç deneysel parametreye bağlıdır. Bu nedenle, bu üç parametrenin herhangi birinin değiştirilmesi, çekirdeklenme oranlarını, sentezlenen nanopartiküllerin boyutunu ve tek dağılım yapısına tesir edecek bir etkisi oluşturacaktır. Çalışmalarda, çekirdeklenme hızında en büyük etkiyi bu üç parametreden süper doyumun etkilediği görülmüştür; burada, aşırı doyumda iki katı artış, çekirdeklenme hızında 70 katlık bir artışa neden olabilmektedir [70].

1.2.1.3. Nanopartikül Büyümesi

Nanopartikül büyümesi ile ilgili incelemeler, çekirdeklenme olayı kadar kapsamlı değildir, ancak işlemi tarif etmeye yönelik girişimler nanopartikül büyümesinin kinetiklerini anlamaya yardımcı olmaktadır [73]. Nanopartikül büyüme oranı, yüzeydeki reaksiyon oranına ve monomer / öncül nanopartikül yüzeyine yaptığı difüzyon oranına bağlıdır. Bu oran tipik olarak monomer/öncü konsantrasyon ve büyüme gerçekleştikçe değişen yüzey enerjisi ile büyüme süreci boyunca değişir. Başlangıçta yüksek monomer konsantrasyonu ve küçük nanopartiküllerle yüzey reaksiyonu hızı sınırlayıcı adım olmakla birlikte monomerler tükenince yüzey difüzyon oranı hızı sınırlayıcı bir hal alır [64].

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak çeşitli mekanizmalar öne sürülmüştür, bu işlemlerden

biri Ostwald olgunlaşmasıdır ve ilk kez 1900'de açıklanmıştır [64]. Bu büyüme mekanizması, farklı ebatlarda nanopartiküllerin çözünürlük değişiminden kaynaklanır. Daha küçük nanopartiküllerin yüksek çözünürlük ve yüzey alanı onları parçalayıp yeniden çözeltiye geri döndürerek, öncü konsantrasyonun artmasına ve daha büyük nanopartiküllerin daha da büyümesine yol açar. Zamanla bu, daha büyük parçacıkların oluşumuyla sonuçlanır ve eğer büyüme süresi yeterli ise, uygun nanopartikül özellikleri kaybedilebilir.

1.2.2. Doğrudan Biriktirme

Doğrudan biriktirme metotlarında KN'lar, herhangi bir bağlayıcı molekülün yardımı olmaksızın istenen bir alt tabakaya bağlanır. Bu yöntem, ağırlıklı olarak fotovoltaik alanlarda kolloidal KN'lardan daha yüksek kaplama kapasitesine sahip olması nedeniyle popülerdir. En çok kullanılan basit doğrudan biriktirme tekniklerinden bazıları “Kimyasal Banyo Birikimi (CBD)”, “Darbeli Lazer Biriktirme (PLD)” ve “Ardışık İyonik Katman Absorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR)” olarak sıralanabilir. CBD yönteminde, çözücü içerisinde çözündürülmüş katyon ve anyon öncülleri, uygun kompleks yapıcı madde ile birlikte bulunurlar. Daha sonra iyice temizlenmiş bir tabaka çözeltiye daldırılır. Metot, anyon kaynağı olarak işlev gören reaktiflerin ve kararlılık dengesi katı yüzey üzerinde filmin kontrollü homojen çökmesini sağlayacak kadar küçük bir metal katyon konsantrasyonu sağlayan metal iyonlarının varlığını gerektirir [75]. Arzulanan maddenin tabaka üzerine çökertilmesi, çözeltideki katyon ve anyonun yavaşça serbest bırakılmasına dayanır ve yüzey üzerine yoğunlaşır [76]. Biriktirilen maddenin kalitesi, biriktirme sıcaklığının, çözeltinin pH'ının, çözeltinin konsantrasyonunun ve daldırma süresinin optimizasyonu ile iyileştirilebilir [76].

KN'ların sentezi için kullanılan bir başka doğrudan biriktirme tekniği PLD'dir. Bu yöntemde, bir hedefin yüzeyinden malzemeyi eritmek, buharlaştırmak ve iyonize etmek için yüksek güçlü lazer darbesi kullanılır. Böyle bir plazma oluşturmak için gereken eşik gücü yoğunluğu, hedef maddenin absorpsiyon özelliklerine, lazer dalga boyuna ve darbe süresine bağlıdır. Lazer hedefi vurduğunda, hedefin dışına doğru genişleyen çok parlak plazma bulutu oluşur. Bu şekilde oluşturulan plazma yoğunlaştırılır ve yüzey üzerine birikir [77]. Bu işlemdeki büyüme kinetiği malzeme akısına, tekrarlama hızına, büyüme sıcaklığına, yüzey materyaline, basınca ve artan gaza bağlıdır. Bu yöntem, CdSe, PbS, CdS gibi KN'ların birikimi için bildirilmiştir [77].

SILAR yöntemi, CBD yöntemiyle benzerlikler göstermekle birlikte kaplama işlemi CBD yöntemindeki gibi tek bir çözelti içinde değil iki farklı çözeltide gerçekleştirilir. SILAR metodunda, katyon ve anyon öncü çözeltileri ayrı olarak hazırlanır. Yüzey, katyon ve anyon çözeltilerine sırasıyla batırılır ve her daldırma işleminden önce yıkama ve kurulama yapılır. SILAR metodunda yüzey anyon, yıkama, kurulama, katyon, yıkama ve kurulama işlemleri yapılarak bir döngü tamamlanır [78].

Yukarıda bahsedilen tekniklerin yanında, başka doğrudan birikim teknikleri de bildirilmiştir. Atomik katman birikimi, çeşitli yüzeylere doğrudan KN birikimi için de kullanılmaktadır [79], [80]. Bu yöntemde, gaz halindeki kimyasal öncülerin sıralı değişen darbeleri yüzey ile reaksiyona girer. Kimyasal reaksiyon, yarım reaksiyonlar olarak adlandırılan iki ayrı gaz yüzeyi reaksiyonuna bölünür. Her yarım reaksiyon esnasında ön madde, malzeme yüzeyi ile reaksiyona girmesi için vakum altındaki bir odaya gönderilir. Daha sonra, hazne reaksiyona girmemiş öncü veya yan ürünlerin uzaklaştırılması için oksijensiz bir gaz ile temizlenir. Daha sonra, karşı reaksiyona giren öncüler darbelenir ve temizlenir, böylece bir tabakada istenen malzeme elde edilir.

1.3. KLORÜR PASİFİKASYONU

Kolloidal KN'lar tipik olarak, ışıınımsız yeniden birleşmenin (recombinasyon) egemen olduğu, radyasyonsuz yollar sebebiyle düşük elektrolümünasans ve PL kuantum verimlerine (PLQY) sahiptirler [81]. KN'larda, bu ışıksız yollar esas olarak yüzey ligandları tarafından oluşturulan yüzey tuzak durumlarından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni, organometalik sentezde kullanılan hacimli ligandların, doymamış yüzey atomlarına ve bunlarla bağlantılı sarkan bağlara sebep olan sterik engellere yol açmasıdır [82], [83]. Yüzeyi pasif hale getirmek ve PLQY'yi artırmak için ilk denemeler, kalın bir inorganik kabuğun KN çevresinde büyütülmesi ile gerçekleştirilmiştir [84], [85]. Bununla birlikte, bu kalın kabuklar yük iletiminde bir bariyer görevi görür ve dolayısıyla KNDGH için zararlıdır. Kısa bir süre önce uzun sarkan ligandlar ile alkilaminler, alkiltiyoller, aromatik tioller ve merkaptokarboksilik asitler gibi daha kısa ligandların yer değiştirme işlemleri ile bu problem minimize edilmeye çalışılmıştır [86], [87]. Bu teknikler kullanılarak makul bir başarı elde edilmiş olsa da verimlilik %5,1 seviyelerine kadar geliştirilebilmiş ama yüzey pasifikasyonu sağlanamamıştır [88]. Bu durum farklı ligand stratejilerinin gelişmesine yol açmıştır. En yaygın ve şu anda başarılı olan inorganik ligand stratejisi, katyonca zengin nano kristallerin yüklerini dengelemekle

kalmayıp, ara katlardaki siperlerle yeterince kompakt olan, tuzak durumlarını pasifleştirici olarak klorür ligandlarının kullanılmasıdır [89]. Klorür tedavisinin ilk kez 2008 yılında kullanılmakla birlikte birçok farklı türde KN için denenmiştir [90], [91]. Klorür tedavisi ZnO/PbS KN'ların PLQY oranını %60'lara çıkardığı gibi bu KN'lar ile yapılan KNDGH verimini de %8,55'e kadar yükseltmeyi sağlamıştır [92].

Değişken reaktivite türlerini kullanan klorür pasifikasyonuna yönelik çeşitli yollar bildirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan örnekler, iyonik metal klorür tuzları [93][91], alkil klorosilanlar [90], [89] ve moleküler klor gazı içerir. Bu gibi pasifikasyon örneklerinin çoğunluğu CdX (X=S, Se) KN'lar üzerinde uygulanmakla birlikte, CdTe KN üzerine yapılan mevcut 2 önemli çalışma bulunmaktadır [94], [95]. Zanella ve ark. yaptıkları çalışmada CdTe KN'ları propil-triklorosilan ile tedavi etmişler ve fotoakımlar da artış elde etmişlerdir fakat herhangi bir PLQY ve ya dayanım çalışması sunmamışlardır [94]. Page ve ark. ise yaptıkları çalışmada CdTe KN'ları pasifleştirmek için daha hafif reaktif malzeme olarak kadmiyum klorür (CdCl_2) kullanmışlardır ve PLQY oranını %97 seviyelerine çıkarmayı başarmışlardır [95]. Kullandıkları yöntem daha önce PbS ve CdS KN'lar içinde uygulanmış ve KN'ların optoelektronik özelliklerini arttırdığı gözlemlenmiştir [93].

Metal klorürleri, klorür reaktifi olarak kullanmaya yönelik önceki girişimlerde kadmiyum yerine Pb^{2+} ve ya hantal organik katyonlar kullanılıyordu ancak son çalışmalar, reaktifleri düşündüğümüzde katyon seçiminin de önemli olduğunu göstermiştir [83],[93],[96]. Kadmiyum, tercihen tamamen doymuş olarak sınıflandırılan 4 bağı gerektirdiği tetrahedral geometride bağlanır. Buna karşın kurşun, kaya tuzu geometrisinde olmakla birlikte tamamen doymuş hale gelebilmek için 6 tane bağ yapması gerekmektedir [83]. Tipik olarak bir KN'nın pasifleştirilebilmesi için KN'nın yüzeyindeki atomlarının diğer atomlar ile 3 ve ya 4 tane bağ yapması gereklidir. Kadmiyum düşünüldüğünde, üç ya da dört atoma bağlandığı zaman, yüzey atomlarının enerji seviyeleri iletim bantının kenarına anlamlı bir şekilde katkıda bulunmaz ve bu durumda enerji seviyeleri tuzaklar gibi davranmazlar [82]. Kadmiyum yüzey atomları üç komşu atoma bağlandığında ve bir sarkan bağ mevcut olduğunda bile bu durum geçerlidir [82]. Bununla birlikte, kurşun yüzey atomlarının üç veya dört diğer komşu atoma bağlı olması durumunda, bu doymamış atomlar artık yarıiletken bant aralığında bulunan ve dolayısıyla tuzaklar gibi etki gösteren enerji seviyelerine sebep olurlar.

Kadmiyum klorür (CdCl_2) ile CdTe KN'ların reaksiyonların yüzey temelli olması

beklenir ve daha küçük boyuttaki KN'ların yüzey/hacim oranlarının daha büyük olmasından dolayı enjekte edilecek $CdCl_2$ miktarının daha fazla olması gerekmektedir [95]. Oysaki daha önce yapılan çalışmalarda KN'ların yüzey/hacim oranları dikkate alınmadan sadece molar kütleler hesaba katılarak standart haline getirilmiş miktarda $CdCl_2$ solüsyonu, KN solüsyonuna enjekte edilerek pasifikasyon uygulanmaya çalışılmıştır [93].

Page ve ark. enjekte edilecek olan $CdCl_2$ miktarını belirlerken CdTe KN yüzey alanına nanometre karede düşecek $CdCl_2$ miktarını hesaplamının daha iyi bir pasifikasyona sebep olacağını göstermişlerdir [95].

1.3.1. Cdte Nanopartikül Yüzey Alanının Hesaplanması

Yapılan çalışmalar ile eğer CdTe KN'nın UV-vis spektroskopisiyle yapılan analizlerden elde edilen absorbans değeri biliniyorsa KN'ın boyutu ve sönüm katsayısının hesaplanabileceği gösterilmiştir. Teorik hesaplamalar için kullanılacak matematiksel formüller yapılan deneysel çalışmalar ile doğrulanmıştır [97]. CdTe KN'ların boyutlarını hesaplamak için Denklem (1.10) kullanılırken, sönüm katsayısının hesaplanabilmesi için Denklem (1.11)'den faydalanılmıştır [97].

$$D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - 194.84 \quad (1.10)$$

Bu denklemde D , CdTe KN'nın çapını (nm), λ (nm) ise UV-vis spektroskopisinden elde edilen CdTe KN'nın absorbans pik değerini göstermektedir.

CdTe'nin boyutundan yola çıkılarak sönüm katsayısı şu şekilde hesaplanabilir;

$$\varepsilon = 10043 \times D^{2,12} \quad (1.11)$$

Yine bu eşitlikte ε sönüm katsayısını ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) ifade ederken, D (nm) yukarıda belirtildiği gibi CdTe KN'nın çapını göstermektedir.

Sönüm katsayısından faydalanılarak KN'ların konsantrasyonu Denklem (1.12)'de gösterildiği gibi Beer-Lambert yasası kullanılarak hesaplanabilir;

$$kont = Abs/\varepsilon I \quad (1.12)$$

Beer-Lambert yasasında kont, KN'ların konsantrasyonunu ($mol dm^{-3}$), Abs, absorpsiyon bant kenar yoğunluğunu, I , UV-vis spektroskopisinde kullanılan küvetin

boyutunu (cm) göstermektedir.

Tek bir CdTe nanopartikülün yüzey alanı, nanopartikülü tam olarak bir küre gibi düşünerek Denklem (1.10) ile elde edilen KN'nın çapı yardımıyla bulunabilir. Daha sonra çözelti içerisindeki KN'ların toplam yüzey alanını hesaplayabilmek için tek bir KN'nın yüzey alanı ile Denklem (1.12) ile hesaplanan konsantrasyon değeri ve solüsyonun toplam hacmiyle çarpılarak bulunabilir. Bu matematiksel ifade Denklem (1.13) ile aşağıdaki gibi gösterilebilir;

$$YA_{top} = YA_{KN} \times kont \times V \quad (1.13)$$

Bu denklemde YA_{top} solüsyon içerisindeki nanopartiküllerin toplam yüzey alanını ($molnm^2$), YA_{KN} tek bir CdTe nano kristal için hesaplanan yüzey alanını ($4\pi(D/2)^2$) (nm^2), V solüsyonun toplam hacmini (dm^3) göstermektedir.

Tedavi edilecek CdTe/tolüen solüsyonu içerisindeki KN'ların toplam yüzey alanının bilinmesi her bir KN'nın yüzey alanına gidecek klorür iyonlarının hesaplanabilmesi için önemli bir parametredir. Bu aşamadan sonra Page ve ark. eklenecek klorür miktarını optimize edebilmek için KN başına 12 klorür iyonu ile 96 klorür iyonu aralığında değişen miktarlarda $CdCl_2$ solüsyonu hazırlamış ve uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlar 48 klorür iyonu miktarının PLQY oranını en fazla arttıran miktar olduğu gösterilmiştir [95]. Klorür tepkimesinde kullanılan $0,328mol dm^{-3}$ $CdCl_2$ çözeltisinin miktarı aşağıdaki Denklem (1.14) kullanılarak hesaplanır;

$$V(CdCl_2) = 24 \times YA_{top} / 0,328 \quad (1.14)$$

Bu denklemde eklenecek olan $CdCl_2$ solüsyonunun miktarı (dm^3), 24 her bir KN yüzey alanına düşecek klorür iyonu konsantrasyonuna göre değişen bir değeri (örneğin; 24 $CdCl_2$ solüsyonu her bir $CdCl_2$ iki adet klorür iyonu içerdiği için toplamda yüzey başına 48 klorür içerir), YA_{top} ise, solüsyon içerisindeki toplam KN yüzey alanını göstermektedir.

Bu tez çalışmasında KN'ların klorür iyonları ile pasifleştirilmesi Page ve ark. önerdiği yöntem [95] ile yapılmış olup pasifleştirme yöntemi Kanula metoduyla modifiye edilmiştir.

1.4. KUANTUM NOKTALARININ UYGULAMALARI

Kuantum noktalar, kuantum sınırlandırma etkisi sebebiyle benzersiz elektronik ve optik özelliklere sahiptirler ve bu onları birçok optoelektronik cihazda kullanımı için cazip hale getirmektedir. Kolay işlenebilirlikleri, ayarlanabilir boyut ve bant aralıkları ve buna bağlı olarak ayarlanabilir emisyon ve absorpsiyon profili sergilemeleri KN'ları fotovoltaik uygulamalarda [98], [99], Işık Yayan Diyotlarda (LED) [100],[101], biyomedikal sensörlerde [102], [103] ve foto detektörlerde [104] kullanıma uygun hale getirmektedir. KN'ların bu cihazlarda kullanımı için en temel iki özellik KN'ların sahip olduğu yüksek PLQY ve yüksek sönüm katsayılarıdır. Bu tez kapsamında KN'ların sadece ışık yayan diyot ve güneş hücrelerindeki uygulamalarından detaylı örnekler verilmiştir.

1.4.1. Işık Yayan Diyotlar (LED)

Kuantum noktalar ayarlanabilir bant aralığı, dar emisyon profilleri ve yüksek PLQY'leri nedeniyle LED'lere dahil edilmek için ideal adaylardır [100],[101]. Ayarlanabilir bant aralığı elektromanyetik spektrumun görünür ve yakın kızıl-ötesi bölgelerini kapsayan LED'lere yol açar öyle ki KN CdSe çekirdek / kabuk sistemleri görünür bölgeyi kapsar ve kurşun kalsiyojenür örnekleri, yakın kızılötesine ulaşır [105],[106]. Bu ayarlanabilir spektrum, KN'ların kombinasyonları kullanıldığında mevcut renklerde büyük esneklik sağlar; KN LED'leri yüksek kaliteli beyaz ışığın üretilmesine izin verir [107]. KN'ların tipik olarak dar bir emisyon profili vardır, inorganik fosforlarda emisyon pikinin maksimum noktasının yarı genişliği (FWHM) aralığı 100nm seviyesindeyken KN'larda FWHM 40nm mertebelerindedir. Dar FWHM daha net renklerin çıkışını sağlar. Bu spektral ayarlanabilirlik ve netlik, kırmızı-yeşil-mavi KN LED kaynağı olmalarını sağlar ve elde edilen renk skalası KN'ların yüksek çözünürlüklü televizyonlarda kullanılan LED'lerden çok daha geniştir [107]. KN'ların optiksel avantajların bir göstergesi olarak KN LED teknolojisi ile üretilen yüksek çözünürlüklü televizyonlar piyasada satışa sunulmuştur.

1.4.2. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Hücreleri (KNDGH)

Solüsyon olarak kullanılabilen ve kolay işlenebilen KNlar son zamanlarda düşük maliyetli olmaları sebebiyle ilgi çekici hale gelmişlerdir. Ayrıca KNların sahip olduğu benzersiz optoelektronik özellikler onları FV uygulamalar için de oldukça iyi bir aday haline getirmiştir. Her şeyden önce, kuantum sınırlandırıcı etki ayarlanabilir bant

aralıkları sunar. Bu durumda absorblanmak istenen fotonun dalgaboyuna KN'ların boyutu ayarlanabilir. Bu gerçek ışığında farklı bant aralıklarına sahip KN'lar birleştirilebilirse (gökkuşağı hücreleri veya katmanlı hücreler olarak adlandırılır) KN'lardan yapılmış güneş hücreleri tam güneş spektrumu elde edebilir. Yani farklı bant aralıklarında KN'lardan oluşan katmanlı KNDGH'leri üretilerek güneş spektrumundaki farklı dalgaboyundaki fotonlar yararlanılabilir [108], [109]. Bunun yanı sıra KN'ların en büyük özelliği olan MEG potansiyeli, KN duyarlı güneş hücrelerinin (KNDGH) enerji kaybını engeller [110], [111]. KNDGH'lerinde titanyum oksit (TiO_2) ile KN arasındaki sıcak elektron transferinin kapasitesinin yüksek olması sebebiyle geleneksel güneş hücrelerinde foton emilimiyle yük taşıyıcıların gevşemesinden dolayı meydana gelen ısı kaybı minimize edilebilir [112]. Bu benzersiz özellikler KNDGH'lerinin teorik olarak ulaşılabilir maksimum güneş verimi olan %44 seviyelerinde verimlilik ile çalışabileceğini göstermektedir [104], [113].

Son yıllarda ayarlanabilir optik özelliklerinden dolayı KN'lar ile nano kristal güneş hücreleri çalışmaları artmıştır [114]. Bu tür çalışmalarda KN yarıiletken malzemeler foto aktif malzeme olarak güneş enerjisinden elektron üretmek için kullanılmaktadır. Işık absorblayan malzemenin güneş spektrumunda aktif olacağı bölgenin ayarlanabilir olması kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Şimdiye kadar birçok çeşit KN yarıiletken malzeme KNDGH için foto aktif malzeme olarak kullanılmıştır; örneğin $CuInS_2$ [115], PbS [116], [46], InP [117], $InAs$ [118], Ag_2S [119], CdS [120], $CdSe$ [121], $CdTe$ [122], $CdTe:CdS$ [121]. Günümüzde yüzey pasifikasyon teknikleri ve bant hizalama mühendisliği %13,4 enerji dönüşüm verimliliğine sahip KNDGH üretilmesini sağlamıştır [123]. Bu enerji verimlilik oranı, rakip olunan muhtemel birinci ve ikinci nesil güneş hücreleri ile kıyaslandığında düşük olmakla birlikte yapılacak çalışmalar ile birlikte yük taşıyıcı sayılarında artış ve yük taşıyıcı ömründe uzama sağlanabileceği, dolayısıyla enerji dönüşüm verimliliğinde artış sağlanması öngörülmektedir. Ayrıca KNDGH konusunda yapılan çalışmalar kısmen yeni başlamış sayılabilir öyle ki KNDGH ile yapılan ilk çalışmalar henüz bu yüzyılın başlarında başlamıştır [112], [124], [125].

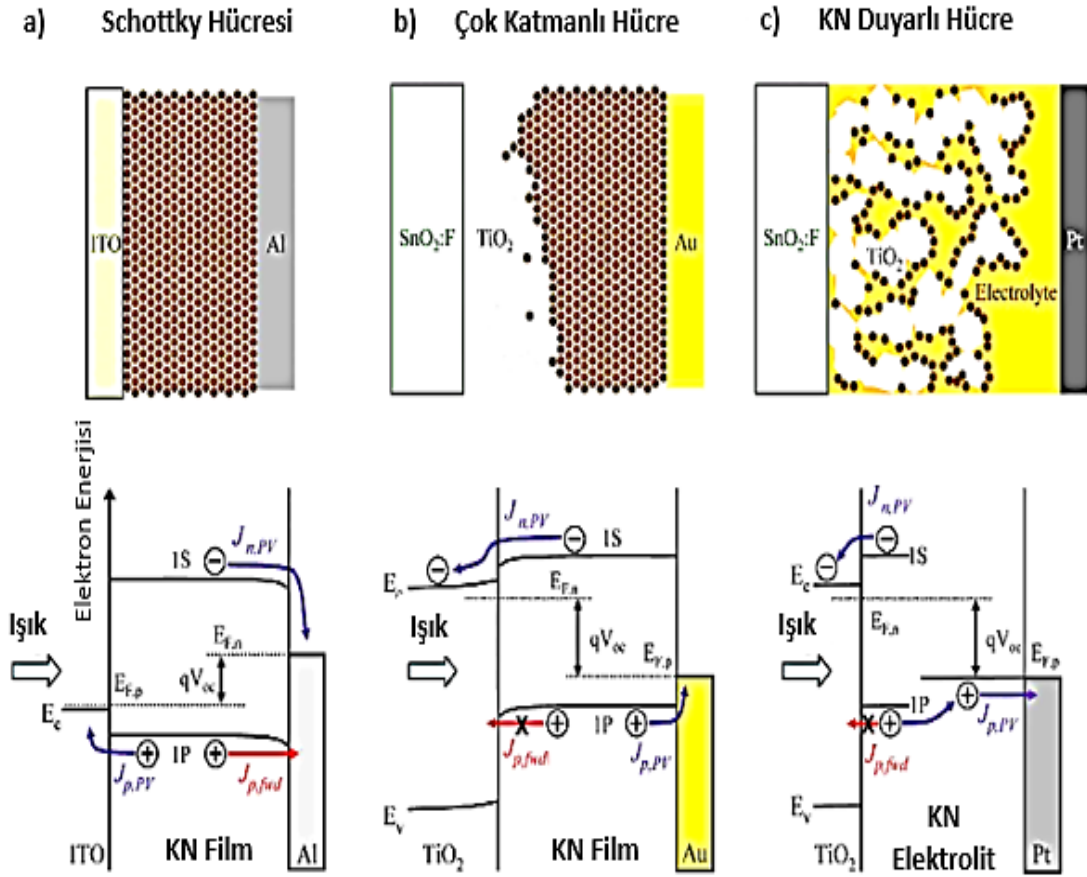
KNDGH umut verici potansiyellere sahip olmasına rağmen, verimliliği diğer birinci veya ikinci nesil güneş hücreleri ile karşılaştırılabilir kılmak için çeşitli konulara odaklanması gerekmektedir. Işık toplama ve yük transferi çoğu bilim adamının KNDGH'larda karşılaştıkları iki önemli zorluk olup bu zorluklar temel olarak KN'ın sentezlenmesi ve işlenmesi ile ilgilidir. Ayrıca KNDGH tasarımında kullanılan başlıca kolloidal KNlar

tipik olarak ışıksız yollara, düşük elektrolüminesans ve PLQY'a sahiptirler. Basit KNlarda bu ışıksız yolların sebebi başlıca tamamlanamamış yüzey ligand örtüsünden dolayı oluşan yüzey tuzaklarından kaynaklanır [126]. Bu durum kolloidal sentezleme sırasında kullanılan hantal ligandı engellemek için doymamış yüzey atomlarının sterik engellenmesinden kaynaklanır [82]. Yüzeyi pasivize etmek ve PLQY'ı artırmak için yapılan ilk girişimler KN etrafında kalın bir inorganik kabuk ile gerçekleştirilmiş, kısmen başarılı olmuş ve PLQY'ta küçükte olsa artış gözlenmiştir. Buna karşın bu kalın kabuk tabakası yük taşıyıcıların çıkışını engellemiş ve KNDGH performansını düşürmüştür [91]. Son zamanlarda bu problemi çözebilmek için uzun zincirli ligand kullanmak yerine daha kısa zincirli ligandlar ile sorun giderilmeye çalışılmış ve KNDGH verimlerinde gelişme kaydedilmiştir. Bugüne kadar kullanılan ligandlara örnek vermek gerekir ise alkilaminler, alkylthiols, aromatik thiols ve merkaptokarboksilik asitler [86], [127], [88]. Uygulanan teknikler ile KNDGH'lerinin enerji dönüşüm verimleri %5,1 seviyelerine kadar çekilmiş olsa bile yüzey pasifikasyonu hala çözülememiş bir sorun olarak ortada durmaktadır. Organik ligandların oksidasyon ve ısı bozunma açısından dolayı inorganik ligand stratejilerinin geliştirilmesine gerek duyulmaktadır [93]. Bu duruma karşın KNDGH avantajları başlıca aşağıdaki maddeler ile sıralanabilir;

- i. Birinci ve ikinci nesil güneş pillerine kıyasla daha düşük üretim ve yatırım maliyetleri,
- ii. Şeffaflık ve çok renkli tasarımlar gibi tasarım değişkenliği imkânı,
- iii. Esnek ve hafif olabilmeleri,
- iv. Geleneksel FV teknolojilere göre daha kısa vadede maliyetini amorti etme imkânı,
- v. Dağılmış ışık ve yüksek sıcaklık gibi gerçek dış ortam koşullarında daha iyi performans.

1.4.2.1. Kuantum Nokta Tabanlı Güneş Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Son 10 yıl içerisinde KNDGH'lerinin yapısal mimarisi için birkaç farklı yöntem denenmiştir. Bu tasarımlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir; a) Schottky hücresi, metal elektrot ile doğrudan temas eden, iletken cam yüzey üzerine kaplanmış bir KN tabakası içerir [87], b) heteroeklem hücresi, yoğun bir KN katmanı ile temas eden yoğun bir metal oksit tabakası birleşimini ve toplayıcı olarak metal elektrot içerir [93], (c) KN hassaslaştırılmış hücre içeriği ince bir tabaka KN ile hassaslaştırılan bir mezo-gözenekli metal oksit katmanı ve yine toplayıcı elektrot olarak metal elektrot içerir [128]. Bu üç farklı KNDGH için mimari yapıları ve enerji diyagramları Şekil 1.9 ile gösterilmiştir.

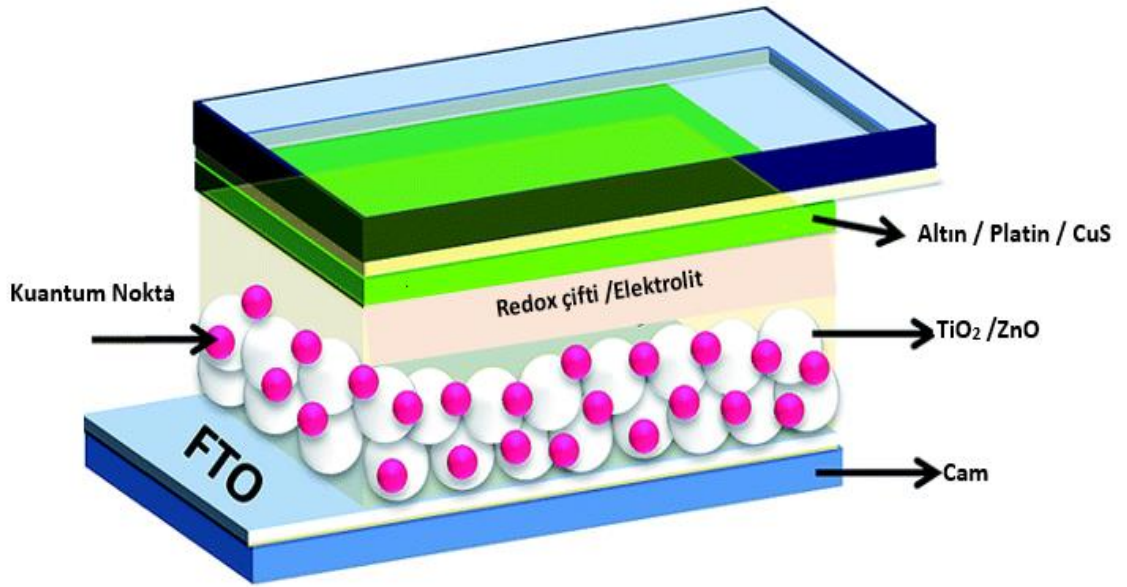


Şekil 1.9. Farklı tip KNDGH tasarımları ve enerji akış diyagramları; a) Schottky hücresi, iletken cam yüzey ile metal oksit kaplı yüzey arasında KN'ların kaplanmasıyla oluşturulur. b) çok katmanlı hücreler, florin katkılı kalay oksit (FTO) yüzeye kaplanan TiO_2 ve onun üzerindeki yoğun KN'lar ve metal oksit elektrod ile oluşturulur. c) KN duyarlı güneş hücreleri, FTO üzerine kaplanan TiO_2 üzerine KN'ların tutturulması ve metal oksit elektrod ile foto-anot arasında elektrolit eklenmesiyle elde edilir [88].

1991'de O'Regan ve Gratzel, Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin (DSSC) ortaya çıkması için öncülük yapmışlardır [129]. DSSC'nin temel yapısı; şeffaf iletken oksit elektrotlar, bir mezogözenekli elektron taşıma katmanı (tipik olarak TiO_2), ışıyı absorblamak için boya duyarlı malzeme (TiO_2 'nin yüzeyinde) ve hücreyi tamamlayabilmek için sıvı veya katı elektrolit şeklindedir. Son yıllarda, DSSC'lerdeki organik boya yerini inorganik yarıiletken KN'lar ile değiştirilerek, KNDGH elde edilmiştir. İnorganik yarıiletken KN'lar fotonlar tarafından uyarıldığında elektron-boşluk çiftleri üretmektedir. Uyarılmış elektron KN'nın iletim bantından TiO_2 'ye doğru geçer ve değerlik bantında geri kalan boşluk elektrolit ile doldurulur. Organik boya moleküllerine kıyasla, inorganik KN'ların güneş ışığı hücrelerinde foton emici olarak kullanılması, boyut kontrolü ile ayarlanabilir bant

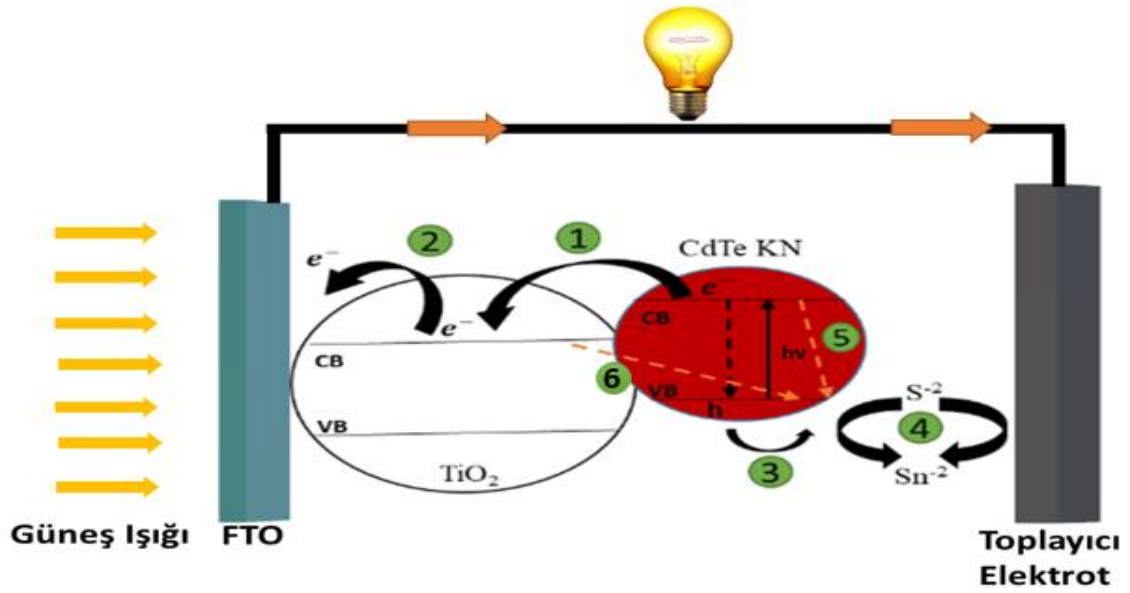
aralıkları [49], daha yüksek fotokimyasal kararlılık [64], hızlı yük ayırımına yol açan geniş dipol momenti [65] ve çoklu eksiton üretimi (MEG) etkisi [9] gibi avantajlardan faydalanmaya ve verimli güneş hücreleri elde etmeyi sağlar.

Kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinin tasarımının daha detaylı gösterimi Şekil 1.10 ile verilmiştir. Şekil 1.10'da bir yüzeyi iletken (iç kısım) bir tarafı yalıtkan olan cam/FTO yüzey üzerine kaplanmış TiO_2 nano kristali bulunmaktadır. Bu TiO_2 'in boyutu fotonları absorblamak için kullanılacak olan KN'lardan çok daha büyük olmakla birlikte gözenekli yapısından ötürü KN'ların bu gözeneklere tutunarak kalmasını sağlar. Toplayıcı elektrot olarak foto anot yüzeyinde kullanılan cam/FTO yüzeye bu kez altın (Au), platin (Pt), bakır sülfat (CuS) gibi yüksek iletkenliğe sahip metal bazlı bir malzeme kaplanır. İki yüzey arasında ise elektron ve boşluk transferlerinin sağlıklı ve sürdürülebilir şekilde yapılması için elektrolit olarak redoks çiftleri kullanılır.



Şekil 1.10. Tipik bir KNTGH için sandviç yapısı. Cam/FTO/ TiO_2 /KN/Altın (Platin, CuS) /FTO/Cam.

Benzer bir şekilde bir KNDGH içyapısında meydana gelen yük transferleri Şekil 1.11 ile gösterilmiştir.



Şekil 1.11. KNDGH için elektron- boşluk çiftlerinin hareket mekanizmaları.

KNDGH’inde meydana gelen elektron ve boşluk transferleri Şekil 1.11’de 1’den 6’ya kadar numaralandırılmıştır. 1. Elektron enjeksiyonundan sonra KN’dan TiO₂ iletim bantına geçiş, 2. TiO₂ iletim bantından elektrot yüzeyine elektron transferi, 3. redoks elektrolitine boşluk aktarımı, 4. toplayıcı elektrotta redoks çiftinin yenilenmesi, 5. KN’dan elektrolite elektronun rekombinasyon kaybı, 6. Foto anottan elektrolite elektronun rekombinasyon kaybını gösterir. Bu yük transferlerinin sebepleri ve denklemsel ifadeleri aşağıda verilmiştir;

Güneş ışığı, FTO aracılığıyla güneş hücresine geldiğinde, KN’lar fotonu absorbe eder. Bu fotonun enerjisi KN’nın bant aralığı enerjisine eşit ve ya daha büyük ise KN’larda bir elektron arkasında bir pozitif boşluk bırakarak değerlik bantından iletim bantına doğru geçer. Bu durum Denklem (1.15) ile CdTe KN’ları için aşağıdaki gibi gösterilebilir;

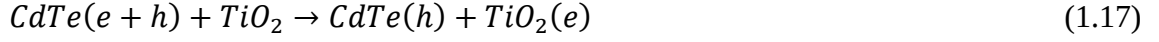


Elektronun TiO₂’ye aktarılmasından önce elektron-boşluk çiftinin rekombinasyon olma ihtimali vardır (hücre verimliliğini önemli ölçüde azaltır), bu da bir fotonun serbest bırakılmasıyla meydana gelir ve Denklem (1.16) ile gösterilir;

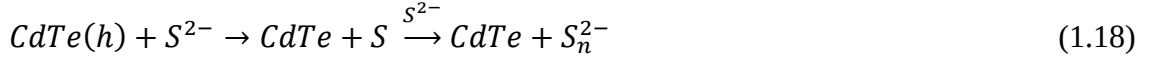


Elektron-boşluk çifti için bir diğer muhtemel yol, KN/ TiO₂ ara yüzünde ayrışmadır. Işığa duyarlı KN’ların oksidasyonu sonucunda uyarılmış elektronlar KN’ların iletim bantından

TiO₂ delikli elektrotta transfer edilir. KN'lardan elektron yük ayırımı ve TiO₂'de enjeksiyonu Denklem (1.17) ile gösterilebilir;



Daha sonraki aşamada oksitlenmiş KN'lar, elektrolit içinde bulunan redoks türlerinden elektron kabul ederek rejenere hale gelecektir. Bu durum Denklem (1.18) ile gösterilir;



TiO₂ içine enjekte edilen elektronlar, dış yük yoluyla karşı elektrotta taşınırlar. Sonuç olarak oksitlenmiş arabulucular S^{2-} 'nin azalmış olduğu toplayıcı yüzeye doğru nüfus ederler. Böylece bir döngü tamamlanmış ve foton tarafından uyarılan KN'lardan elektrik üretilmiş olunur.

1.4.2.2. Organometalik CdTe Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Hücreleri

Yığın CdTe malzemeler 1,45eV bant aralığı [130], -4,3eV iletim bantı enerjisi ve -5,7eV değerlik bant enerjileriyle [131] boya duyarlı güneş hücrelerinde en çok tercih edilen malzemelerdir. Ayrıca 370nm'deki sönüm katsayıları $4,4 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 'dir [132]. Buna ek olarak, enerji bant aralığı güneş spektrumunun maksimumuna yakın ayarlandığında, elde edilmiş elektronların CdTe'nin iletim bantından TiO₂ yüzeyine etkin bir şekilde enjeksiyonuna izin verir.

Yığın yarıiletken CdTe malzemelerin tüm bu özelliklere karşın CdTe KN'lar KNDGH uygulamalarında hem cinslerine göre daha az tercih edilmektedir. Oysa CdTe KN'lar KNDGH'lerinde en çok kullanılan KN olan CdSe KN'lar ile karşılaştırıldığında daha yüksek iletim bant enerjisi ile daha geniş dalga boylarında güneş ışığını absorblama ve elektron transferini daha hızlı oranda yapma potansiyellerine sahiptirler [133].

CdTe KNDGH'leri tasarımlarında literatürdeki örneklerin çoğu su bazlı sentezleme metoduyla elde edilen CdTe KN'lar iledir. Lan ve ark. su bazlı senteleme ile elde ettikleri CdTe KN'ların TiO₂ yüzeyine tutunması için yüzeyleri poly(dimethyldiallylammonium chloride) (PDDA) solüsyonu içerisinde bekletmiş, daha sonra direk daldırma metodu kullanmışlardır. Yüzeye tutunan CdTe KN oranında ve dolayısıyla CdTe KNDGH veriminde artış sağlamışlardır. Uyguladıkları yöntem ile CdTe KNDGH verimini %2,02 olarak bulmuşlardır [132]. Arıvarasan ve ark.su bazlı ortamda merkaptosüksinik asit

(MSA) kaplı olarak sentezledikleri CdTe KN'lar ile güneş hücreleri tasarlamışlardır. CdTe KN'nın yüzeyine çinko sülfat (ZnS) kaplama yaparak CdTe KNDGH verimini arttırmaya çalışmışlardır. MSA kaplı CdTe KNDGH için %0,48 verim elde edilirken %5 konsantrasyonda ZnS ilavesi ile verim değeri %1,21 değerine kadar çıkmıştır [134]. Arivasan ve ark. Su bazlı ortamda tiol kaplı CdTe KN'lar sentezlemişler ve CdTe KNDGH tasarımı yapmışlardır. CdTe KNDGH'leri için yaptıkları ölçümlerde enerji dönüşüm verimini maksimum %0,81 olarak bulmuşlardır [135]. Samadpour ve ark. CdTe KNDGH tasarımında TiO₂ yüzeyine alternative olarak FTO yüzeyine TiO₂ nano çubukları kaplamış ve su bazlı ortamda sentezledikleri CdTe KN'ları bu TiO₂ nano çubukları ektafına tutunmasını sağlamışlardır. Yaptıkları ölçümlerde CdTe KNDGH enerji dönüşüm verimini maksimum %0,014 olarak bulmuşlardır [136]. Yu ve ark. Su bazlı ortamda sentezledikleri CdTe KN'lara SILAR metoduyla CdS kabuki kaplayarak CdTe KNDGH'leri üretmişlerdir. 100mW/cm² ışık altında yapılan ölçümlerde güneş hücresinin enerji dönüşüm verimi maksimum %3,8 olarak bulunmuştur [137]. Lenka ve ark. yine su bazlı ortamda sentezlenen CdTe KN'lara MSA kaplama yapmış ve CdTe KNDGH'leri üretmişlerdir. KNDGH'lerde kullanılacak olan CdTe KN'ların boyutlarının verim üzerindeki etkisinin test edildiği çalışmada en küçük boyuttaki (2,5nm) CdTe KN'lar ile tasarlanan güneş hücresinin %2,5 ile en yüksek verim değerine ulaştığı tespit edilmiştir [138]. Shen ve ark. CdTe KN'lara ZnS ve CdS kaplama ile hücre verimini arttırmayı planlamışlardır. Bu sebeple su bazlı sentezlem ile CdTe KN'lar sentezlenmiş ve TGA pasifikasyonu yapılmıştır. Daha sonra CdTe KN'lara SILAR metoda ZnS ve CdS kaplama yapılmıştır. CdTe-ZnS KNDGH'nin verimi %0,15 iken CdTe-CdS-CdS-ZnS KNDGH'nin verimi %2,24'e kadar çıkarılmıştır [139]. Yang ve Zhong su bazlı sentez ile CdTe KN'lar sentezlemişler ve sentezledikleri CdTe KN'lara MPA pasifikasyonu uygulamışlardır. Daha SILAR metoduyla CdTe KN'ların üzerine CdS veya CdSe_xS_{1-x} kaplama yapmış ve elde ettikleri KN'lar ile KNDGH üretimi yapmışlardır. Yaptıkları ölçümlerde CdTe/ CdSe_xS_{1-x} KNDGH için verim değeri CdTe KN'ların için en yüksek değer olan %7,24 olarak hesaplanmıştır [140]. Zhao ve ark. su bazlı sentezledikleri CdTe KN'lara octa-aminopropyl POSS (OA-POSS) kaplama yaparak KNDGH üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada KNDGH'nin verimi %2,05 olarak bulunmuştur [141]. Yue ve ark. su bazlı sentez ile elde ettikleri CdTe KN'lar ile hücre tasarımı yaparken Elektrolit olarak [6,6] -fenil-C61-bütirik asit metil ester (PCBM) ve poli (3-heksiltiyofen) (P3HT) kullanırken, toplayıcı elektrot olarak Pt/C₆₀ kullanmışlardır. Yaptıkları ölçümler sonucu CdTe KNDGH'nin verimini %3,40 olarak

bulmuşlardır [142].

Diğer taraftan organometalik CdTe KN'ların kullanıldığı CdTe KNDGH çalışması oldukça sınırlıdır. Bunun sebebi organometalik CdTe KN'ların TiO₂ film elektrotunda direkt olarak büyütmek için istikrarlı bir Te öncülünün bulunmaması, CdTe KN'ların oksitlenmeye duyarlı olması ve bu durumun güneş hücrelerin performansını düşürmesi organometalik CdTe KNDGH çalışmalarını sınırlayıcı etkiler olmuştur. Ayrıca CdTe KN'ların organometalik sentezleme metodunda kullanılan trioctylphosphine (TOP), trioctylphosphine oxide (TOPO) gibi organik solventler daha stabil, monodispersi olarak daha kaliteli, yüksek PLQY oranlarına sahip KNların sentezlenmesini sağlasa da, bu solventlerin KN yüzeyinde uzun ve bağ yapmaya müsait yapılarıyla tuzaklar oluşturmakta ve KNDGH tasarımlarında verimde düşmelere sebep olmaktadır [99], [143], [144]. Bu durum diğer birçok KN'dan daha fazla foto sensör özelliğe sahip olan kolloidal CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH çalışmasını oldukça sınırlamıştır. Üzerine birçok çalışmanın yapıldığı PbS, CuIn, CdSe, CdS KNDGH verimleri %10-14 mertebelerine ulaşırken, organometalik CdTe KNDGH'lerin maksimum verim değeri Badawi ve ark. yapmış olduğu çalışmada elde ettikleri %0,19'da kalmıştır [145].

1.5. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI VE HEDEFLERİ

Bu tez çalışmasındaki en temel amaç organometalik CdTe KNDGH'lerin enerji dönüşüm performansını arttırabilmektir. Yığın CdTe, ince film teknolojisine dayanan güneş hücrelerinde en çok tercih edilen foto anot malzemelerden biri olarak kuantum boyutuna inildiğinde organometalik CdTe KNDGH'si çalışması oldukça sınırlıdır. Bu durum CdTe KNDGH'nin KN boyutu, TiO₂ kalınlığı, toplayıcı elektrot, elektrolit, CdTe KN'nın kaplama işlemleri gibi birçok parametresinin optimizasyon zorunluluğunu doğurmaktadır.

Tez çalışması için KN malzeme olarak CdTe'nin seçilmesi temel olarak onun güneş enerjisi için ideale en yakın malzemelerden biri olmasından kaynaklanmaktadır. Sahip olduğu özelliklere rağmen organometalik CdTe KNDGH çalışmaları literatürde sınırlı sayıda kalmıştır. CdTe KNDGH çalışmaları, optik özellikleri organometalik CdTe KN'lara göre düşük seviyede olan sulu sentezleme yöntemleri ile elde edilen CdTe KN'lara yönelmiştir [132], [139], [146], [140]. Özellikle sıcak enjeksiyon metodunun kullanılmasıyla elde edilen organometalik CdTe KNDGH çalışmaları ise birkaç adet ile

sınırlanmıştır [145]. Oysa sıcak enjeksiyon metoduyla elde edilen organometalik CdTe KN'lar sulu çözeltiler ile elde edilen CdTe KN'lara göre çok daha yüksek optoelektronik özelliklere sahiptirler. Ancak sahip oldukları uzun ligand yapıları ve TiO₂ yüzeyine tutturulmasında yaşanan zorluklar organometalik CdTe KNDGH verimlerinin gelişmesine engel olmuştur. Son zamanlarda Page ve ark. organometalik kolloidal CdTe KN'ların pasifikasyonu üzerine yaptıkları çalışma [95] organometalik CdTe KNDGH içinde umut vaat edici olmuştur. Bu durum bu tez çalışması için organometalik CdTe KN'lar kullanarak CdTe KNDGH tasarımı için de ilham kaynağı olmuştur.

Çalışma boyunca organometalik kolloidal CdTe KN'lar sentezlemek, literatürde belirtilen hususlar ışığında sentezlenen organometalik KN'nın kusurlarını gidermek ve KNDGH tasarımını yapmak amaçlanmıştır. Bu amaç özelinde tasarlanan CdTe KNDGH'lerinin bütün bileşenlerinin optimize edilerek literatürdeki en yüksek enerji dönüşüm verimine sahip organometalik CdTe KNDGH'yi elde etmek hedeflenmiştir. Bu kapsamda öncelikle literatürde ki mevcut sıcak enjeksiyon metoduyla organometalik kolloidal CdTe KN'lar sentezlenmiş ve sentezleme işlemi tekrarlanabilir hale getirilmiştir. Daha sonra literatürde ilk defa Kanula metodu, sıcak enjeksiyon metoduna modifiye edilerek CdTe KN'lar sentezlenmiş ve PLQY oranı 3,14 kat arttırılmıştır. Kanula sentezleme metoduyla kolloidal CdTe KN'nın FWHM değeri ise 27nm seviyelerine kadar indirilmiş ve literatürdeki en dar FWHM değerine sahip CdTe KN'lar sentezlenmiştir. TOP solventinin uzun ligandlarından kurtulmak ve yüzeyi pasivize etmek için Page ve ark. önerdiği CdCl₂ pasifikasyon yöntemi [95] kullanılarak sentezlenen CdTe KN'ların yüzeyi pasivize edilmiştir. Page ve ark. önerdiği yöntem Kanula metoduyla birleştirilerek CdTe KN'ların PLQY oranı %87 seviyelerinde %70 oranında tekrarlanabilir hale getirilmiştir.

Sentezleme ve pasifikasyon işlemlerinin ardından elde edilen CdTe KN'lar ile KNDGH tasarım aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada CdTe KN'nın boyutu, TiO₂ kalınlığı, TiO₂ yüzeyin tedavisi, CdTe KN'ların TiO₂ yüzeyine kaplanma işlemleri, redoks çiftleri ve toplayıcı elektrotlar için optimizasyon çalışmaları yapılmış ve %1,515 verim ile organometalik sentezleme metoduyla elde edilen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH için elde edilmiş en yüksek verim değerine ulaşılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Tez çalışmasının bu bölümünde tez çalışması boyunca kullanılan materyaller ve uygulanan metotlar hakkında kapsamlı bilgi verilmiştir. Öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasalların listesinin verildiği kısım ile başlayacak olan bu bölümde sırasıyla CdTe sentezlemesi, uygulanan sıcak enjeksiyon metodu ve ilk defa bu çalışmada kullanılan Kanula metodu hakkında bilgi verilmiştir. Daha sonra Page ve ark. tarafından uygulanan yüzey pasifikasyon çalışması detaylı bir şekilde sunulmuş ve Kanula metodunun pasifikasyon çalışmasına adapte edilmesi anlatılmıştır. Klorür tedavisine ek olarak uygulanacak MPA ve n-butylamine tedavilerinin detaylı prosedürleri verilmiştir. CdTe KN'ların sentezlenmesi ve tedavisi hakkındaki tüm aşamalar anlatıldıktan sonra sentezlenen bu KN'lara yapılacak olan optik ve yüzey analizleri ve bu analizler için numune hazırlama prosedürleri maddeler halinde sıralanmıştır.

Bölümün son kısımlarında KNDGH tasarımı ve her bir aşamanın optimizasyon çalışmalarından bahsedilmiştir. FTO, TiO_2 hazırlama, TiO_2 yüzey tedavisi, CdTe KN'ların kaplanması için uygulanacak olan yöntemler, Au ve Pt kaplama işlemleri redoks çiftlerinin hazırlanması başlıca kısımlardır. Bu bölümün en son kısmında ise tasarlanan KNDGH için yapılacak olan analizler detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Tasarlanan tüm KNDGH'lerinin nasıl karşılaştırıldığı ve her bir aşamadaki amacın ne olduğu sorularını yanıtlayacak olan genel bir tablo ile Materyal ve Metot bölümü sonlandırılmıştır.

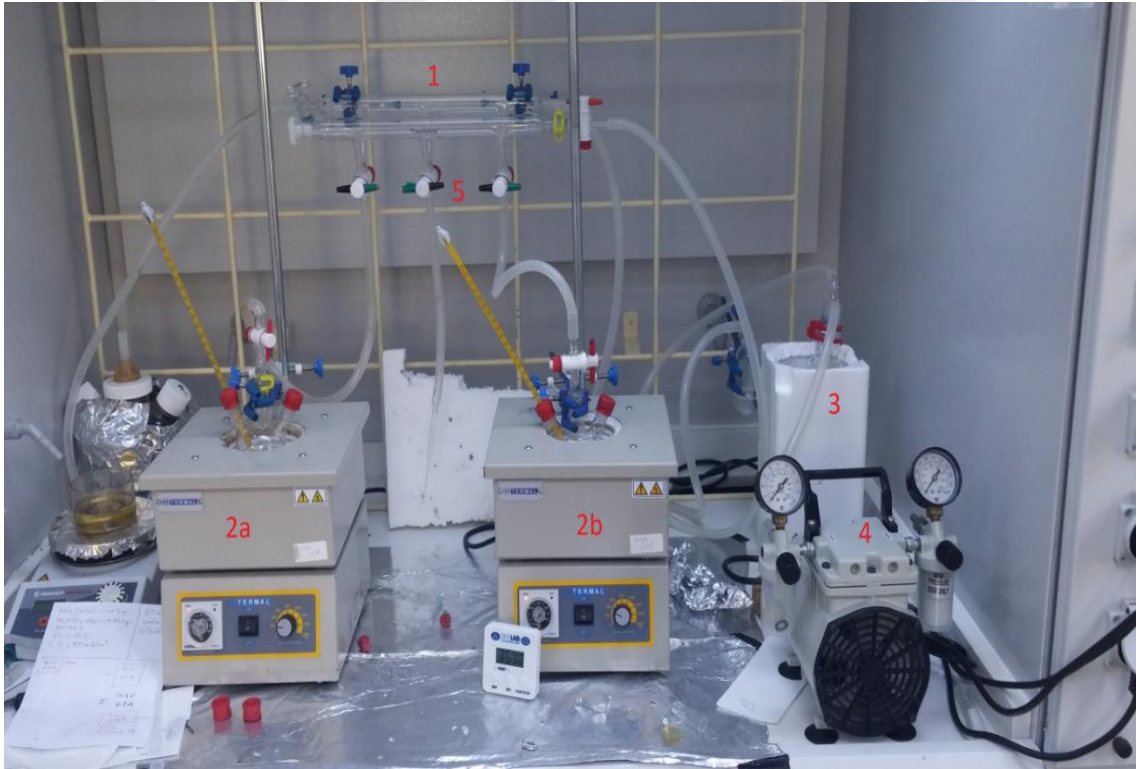
2.1. CdTe KUANTUM NOKTALARIN SENTEZLENMESİ

CdTe tercihen çinko blende kristal yapısı ile büyütülür [147], bu da izotropik kabuk büyümesinin sağlanması için arzu edilen bir şeydir [148]. Tez çalışmasındaki CdTe KN'lar, öncüler olarak Cd-tetradesilfosfonat ve TOP-Te kullanılarak sıcak enjeksiyon yöntemi ile büyütülmüşlerdir. Enjeksiyon 290°C 'de gerçekleştirilmiştir. Bu yüksek sıcaklık oldukça kristalize, tek dağılımlı CdTe kuantum noktalarının oluşmasına yol açmaktadır [149].

Çalışmada CdTe KN'ların sentezleme metodu Wang ve ark. yapmış olduğu sıcak enjeksiyon sentezleme metodunu temel almakla birlikte sentezleme içerisinde bazı modifiyeler yapılmıştır [149].

CdTe KN'ların sentezlenmesi için kurulan Schelenk düzeneği Şekil 2.1 ile aşağıda

gösterilmiştir. Şekil 2.1’de “1” numara ile gösterilen, özel olarak dizayn edilen Schlenk düzeneğidir. Bu düzenek iki ana hattan oluşmaktadır. Düzeneğin bir tarafından sentezin inert (oksijensiz) ortamda gerçekleştirilebilmesi için sürekli Azot (N_2) ya da Argon (Ar) gazı akışını sağlayan hat mevcuttur. Diğer hat ise “4” numarada gösterilmiş olan vakum pompasıyla bağlanmış olup sistemin vakumlanmasını ve sentezin hassasiyetini düşürebilecek zararlı hava moleküllerini ortamdan uzaklaştırmak için kullanılır. “5” numara ile gösterilen anahtarlar yardımıyla ile sistemin hangi hat ile bağlantıda olacağı ayarlanmaktadır. Vakum pompası ile Schlenk düzeneği arasında “3” numara ile gösterilen tuzak bulunmaktadır. Bu tuzak vakum edilen moleküllerin vakum pompasının motoruna zarar vermesini engellemek için sıvı azot yardımıyla tutulması için kullanılmaktadır. “2a” ve “2b” ile 400°C lik sıcaklığa kadar yükselebilen iki adet manyetik karıştırıcılı mantolu ısıtıcı gösterilmiştir. Sıcak enjeksiyon metodu 300°C seviyelerinde gerçekleştirildiği için bu iki ısıtıcı solüsyonların sıcaklığını kontrol etmek için kullanıldığı gibi manyetik karıştırıcı özellikleriyle solüsyonların 400 RPM değerinde sentez boyunca karıştırılmasını sağlamaktadırlar. Kurulu bu düzenek, sentezleme süresince çıkabilecek zararlı gazlarla teması minimize edebilmek adına bir çeker ocak içerisinde yerleştirilmiştir.

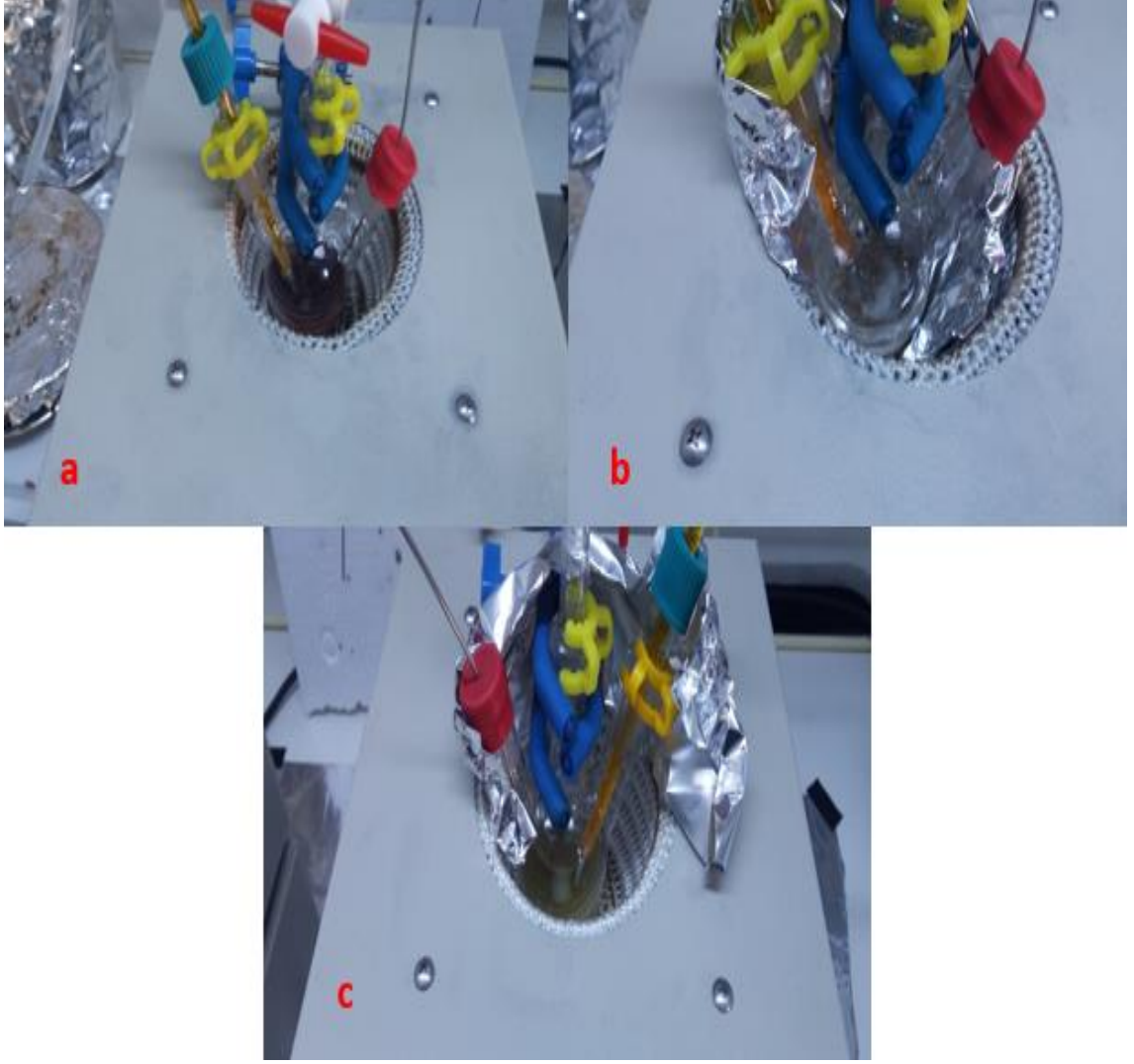


Şekil 2.1. CdTe KN’ların sentezleme işleminin yapılacağı düzenek. Schlenk düzeneği, mantolu ısıtıcılar, vakum pompası, tuzak.

2.1.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu

CdTe KN'ların sentezlenmesi için öncelikle Cd-tetradecilfosfonat öncüsü hazırlanmıştır. Bunun için kadmiyum oksit tozu (%99,5 eser metal bazlı) (CdO) (0,058g), tetradecilfosfonik asit (%99) (TDPA) (0,227g) ve oktadekan (%99,9) (ODE (10mL) üç boyunlu bir balon içerisinde karıştırılmıştır. Karışımların içerisinde oksijen kalmasını engelleyebilmek adına balonlara 15dk kadar N₂ verilir ve kimyasalların içerisindeki oksijen ortamdan süpürülür. Daha sonra Schlenk düzeneğine bağlanan balon öncelikle vakum edilerek içerideki moleküllerden arındırılmaya çalışılmış, sonra N₂ açılarak içeride kalan oksijenin balon içerisinden süpürülmesi sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra balon tekrar vakum altına alınmış ve yüksek vakum altında 100°C'de 45dk boyunca ısıtılmıştır. Bu aşama sonunda kırmızı-kahverengi bir solüsyon elde edilmiş olup solüsyon Şekil 2.2a ile gösterilmiştir. 45dk sonunda balona yeniden N₂ verildikten sonra solüsyon 315°C'ye kadar ısıtılmış ve Şekil 2.2b'de görüldüğü gibi berrak bir su görüntüsü elde ettiğinde solüsyon sıcaklığı 290°C'ye düşürülerek çekirdek büyümesi için uygun hale getirilmiştir. Bu süre zarfında eş zamanlı olarak TOP-Te öncüleri başka bir 3 boyunlu balon içerisinde hazırlanmıştır. Bu öncünün hazırlanması için trioctylphosphine (%97) (TOP) (5mL) ve ODE (5mL) içinde elementel tellür tozu (%99,8) (Te) (0,112g) çözülmüş ve Cd-tetradecilfosfonat öncüsünün hazırlanma işleminde yapıldığı gibi öncelikle vakum altında 100°C'de 45dk boyunca ısıtılmış. Bu süreç sonunda soluk yeşil bir solüsyon elde edilmiş ve Şekil 2.2c ile gösterilmiştir. 45dk sonunda solüsyon N₂ ortamına alındıktan sonra sıcaklığı 200°C'ye kadar çıkarılmıştır. Her iki solüsyonda hazır duruma geldikten sonra TOP-Te öncüleri cam bir şırınga yardımıyla balon içerisinden alınmış ve hızlı bir şekilde Cd-tetradecilfosfonat öncülerinin bulunduğu 290°C'deki solüsyon içerisine enjekte edilmiştir. Öncülerin karıştırılmasıyla birlikte sıcaklık yaklaşık 260°C'de sabitlenir ve CdTe KN'ların büyüme süreci başlar. Süreye bağlı KN büyümesini takip edebilmek ve KNDGH'lerinde kullanılabilecek optimum CdTe KN boyutunu tespit edebilmek adına karışım yapıldıktan 30s ile 6dk arasında sabit aralıklarla belirli miktarlarda CdTe KN temiz şırıngalar yardımıyla balondan çekilmiştir.

CdTe KN'lar soğumaya bırakılarak oda sıcaklığına gelmeleri beklenir ve KN miktarının 2 katı kadar kuru toluen (%99,8) (su içermeyen) KN'ların üzerine eklenir. CdTe/toluen karışımı optik ve yüzey analizlerin yapılabilmesi için karanlık bir ortamda oda sıcaklığında saklanmışlardır.



Şekil 2.2. a) Cd-tetradecilsilfosfonat öncüsünün 100°C’de vakum altında 450dk bekletildikten sonraki kırmızı-kahverengi hali, b) Cd-tetradecilsilfosfonat öncüsünün 315°C’deki berrak su rengi hali, c) TOP-Te öncü maddesinin 100°C’de vakum altında bekletildikten sonraki açık yeşil hali.

Elde edilen KN’ların floresans ışık altındaki bir görüntüsü Şekil 2.3 ile gösterilmiştir. Şekil 2.3’ten görülebileceği gibi farklı büyüme zamanlarına sahip KN’ların farklı dalgaboylarında ışık yaydıkları gözle bile görünebilirken, floresans ışık altında bu fark daha net bir şekilde gözükmemektedir. Gözlemlenen farklı dalgaboylarındaki ışık, yarıiletken KN’ların bant aralığı bölgesinde yaydıkları fotoluminesans dalgaboylarına karşılık gelmektedir ve büyüme süresi arttıkça KN’ların kırmızıya kaydığı net bir şekilde gözükmemektedir.



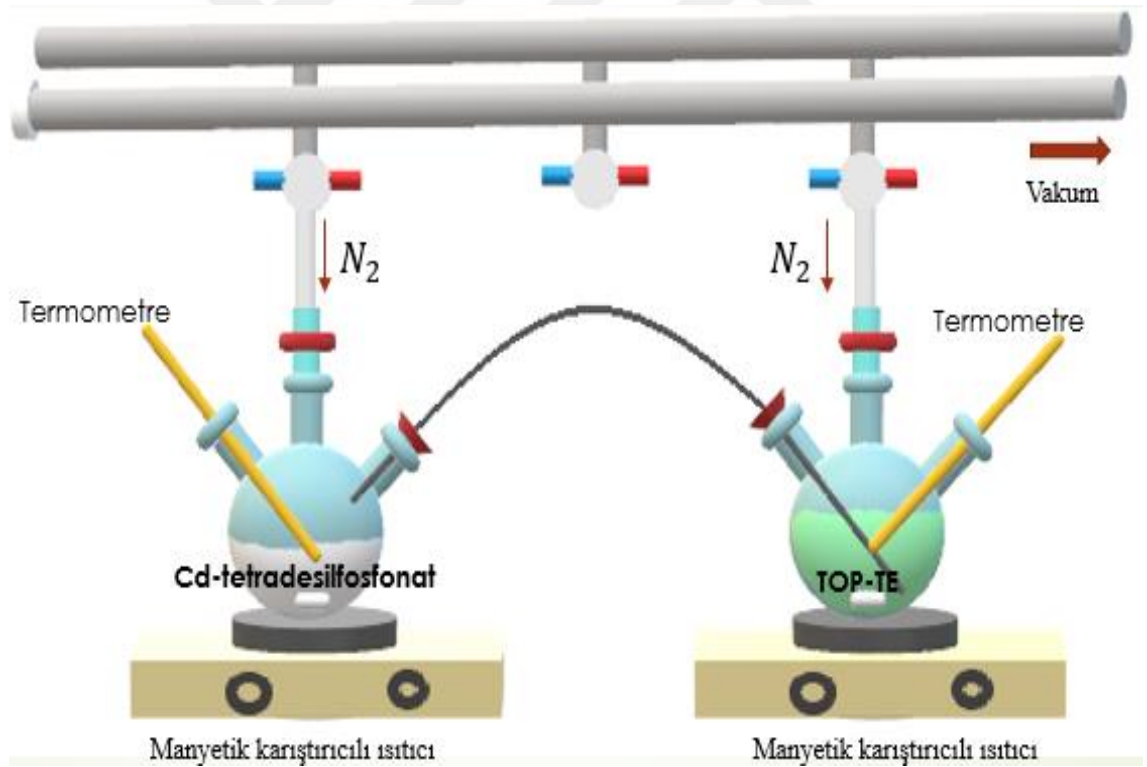
Şekil 2.3. Farklı büyüme sürelerine (30s-6dk) sahip CdTe KN'ların floresans ışık altındaki görünüşleri.

Tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde yapılan çalışmalar ile elde edilecek olan CdTe KN'ların büyük boyutlarının KNDGH için kullanışlı olmadığından ötürü elde edilecek olan KN'ların boyutlarını sınırlandırabilmek için *TOP-Te* öncüsü elde edilmesinde kullanılan kimyasal miktarları düşürülmüştür (2,5ml *TOP*, 5ml *ODE*, 0,064g *Te*). Bu şekilde solüsyon daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşmiş, hem kimyasal tasarrufuda gidilmiş hem de CdTe KN'ların boyutları 2.98nm-3.59nm aralığında kalmıştır.

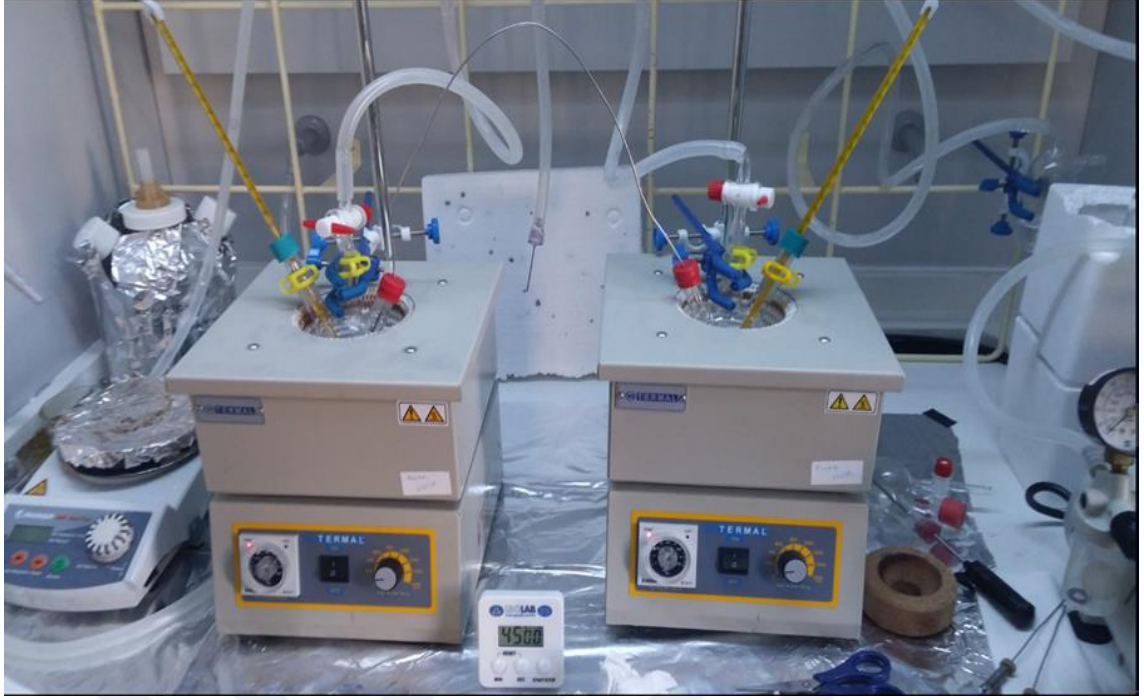
2.1.2. Kanula Metodu

Sıcak enjeksiyon metodunun en temel özelliği çözeltileri mümkün olduğu kadar hızlı bir şekilde karıştırmaktır [150]. Ayrıca oksijenle temasın olmaması KN'ların tek dağılımlı, yüksek PLQY oranına sahip olmasını sağlamaktadır [151]. KN'ların çözelti içerisindeki boyut dağılımının az olması yani çözelti içindeki KN'ların boyutlarının mümkün oldukça birbirine eşit olması istenir. Sıcak enjeksiyon metodundaki enjeksiyon işleminin ne kadar hızlı bir şekilde yapıldığı boyut dağılımını etkilemektedir. Ama sıcak enjeksiyon metodunun literatürde geçmişten günümüze gelen kullanımında çözeltilerin karıştırılması

için kullanılan cam şırıngalar hem çözelti sıcaklıklarının her bir uygulama için standart bir biçimde kalmasını engellemekte, hem de çözeltinin oksijenle temas etme riskini de taşımaktadır. Ayrıca şırınga içerisinde her seferinde kalan çözelti, çok hassas bu sentezleme türünün karışım miktarlarını etkilemektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için literatürde daha önce kullanılmamış Kanula metodunu sıcak enjeksiyon metoduna adapte edilmiştir. Bu uygulamada 2mm iççapa sahip çelik bir boru yardımıyla her iki balon öncülerin hazırlanma işleminin başlamasında önce birleştirilmiştir. Öncüler kısım 2.1.1’de anlatıldığı gibi hazır hale getirildikten sonra 1. balon tarafı vakum pompası yardımıyla vakum altına alınarak birinci balon içerisinde negatif bir basınç oluşturulur ve ikinci balondaki çözelti oldukça hızlı bir şekilde ($\leq 1s$) birinci çözelti içerisine karışır. Karışım gerçekleştiğinde vakum pompası kapatılır ve CdTe KN büyümesinin N_2 ortamında gerçekleşmesi sağlanır. Şekil 2.4 ile Kanula metodu şematik olarak gösterilmişken Şekil 2.5 ile Kanula metodunun düzenek üzerinde kullanımı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Kanula metodu için kurulan düzeneğin şematik gösterimi.



Şekil 2.5. Kanula metodunun kurulan düzeneğe kullanımı ve düzeneğin son hali.

Bir önceki bölümdekine benzer bir şekilde sentezlenen KN'lar yine 30s ile 6dk reaksiyon süresi aralığında solüsyondan çekilmiş ve analizler için bekletilmek üzere 1/2 oranında *tolüen* eklenerek karanlık bir ortamda oda sıcaklığında saklanmıştır.

CdTe KN sentezinde Kanula metodunun kullanılmasının deneysel sonuçlar kısmında gösterileceği gibi KN'nın performansında, dayanım süresinde ve hatta KNDGH performansında belli oranda artışa sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu sebepten ötürü tez çalışması boyunca kullanılacak olan KN'ların çoğunluğu bu yöntemle sentezlenmiştir. Sadece karşılaştırma amaçlı çalışmalarda klasik (şırınga ile) sentezleme metodu kullanılmıştır.

2.1.3. Klorür Pasifikasyonu

Klorür tedavisinin yapılabilmesi için öncelikle tedavi edilecek olan KN yarıiletken malzemenin boyutunun bilinmesi gerekmektedir. O yüzden UV-vis spektroskopisinden elde edilen veriler ışığında KN'ın boyutu, yüzey alanı, konsantrasyonu hesaplanır.

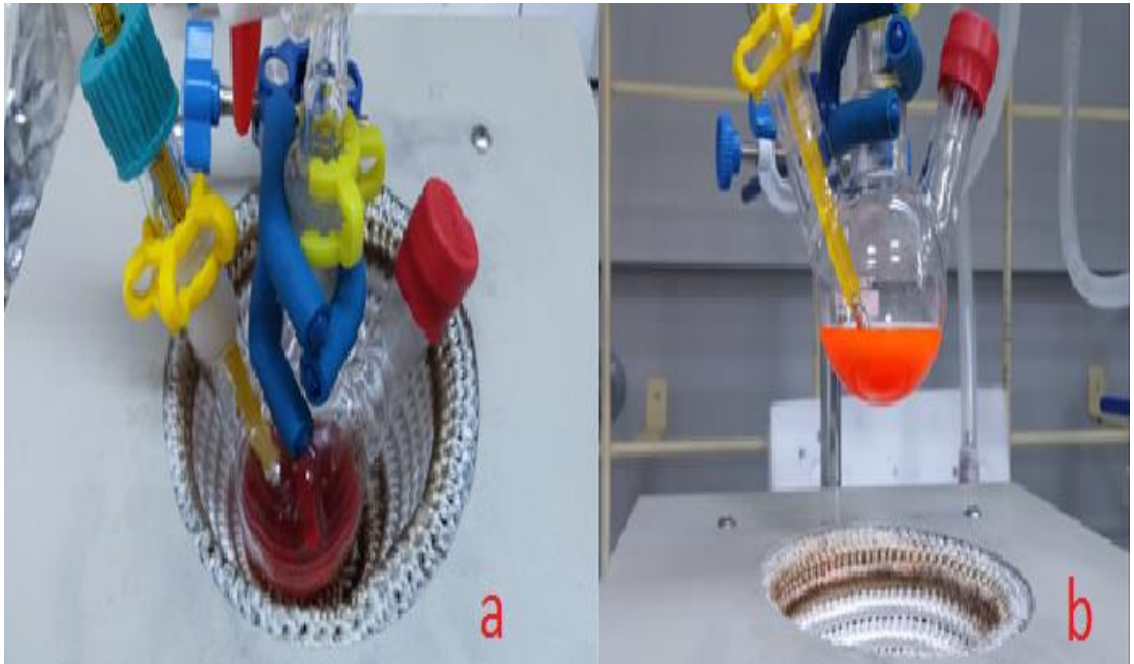
Klorür tedavisinin yapılabilmesi için KN'ların yüzey alanları göz önüne alınarak 3 boyunlu balonda oleik asit (%90 teknik dereceli) (OLE) içerisinde CdCl₂-TDPA solüsyonu hazırlanmıştır. Bu solüsyon için kadmiyum klorür susuz (%99,9) (CdCl₂) (0,25g) ve TDPA (0,025g), OLE içerisinde çözülmüştür. Bu karışım vakum altına

alındıktan sonra 100°C’de 45dk boyunca ısıtılmıştır. 45dk sonunda karışıma inert ortam sağlamak için solüsyona N₂ akışı sağlanmış ve sıcaklığı 60°C’ye kadar düşürülmüştür.

Eş zamanlı olarak boyutu, yüzey alanı ve konsantrasyonu hesaplanmış olan CdTe KN/tolüen karışımı bir başka 3 boyunlu balon içerisine alınmış ve inert ortamda sıcaklığı 60°C’ ye kadar ısıtılmıştır. Solüsyon 60°C sıcaklıkta karışım yapılabilmesi için bekletilmiştir.

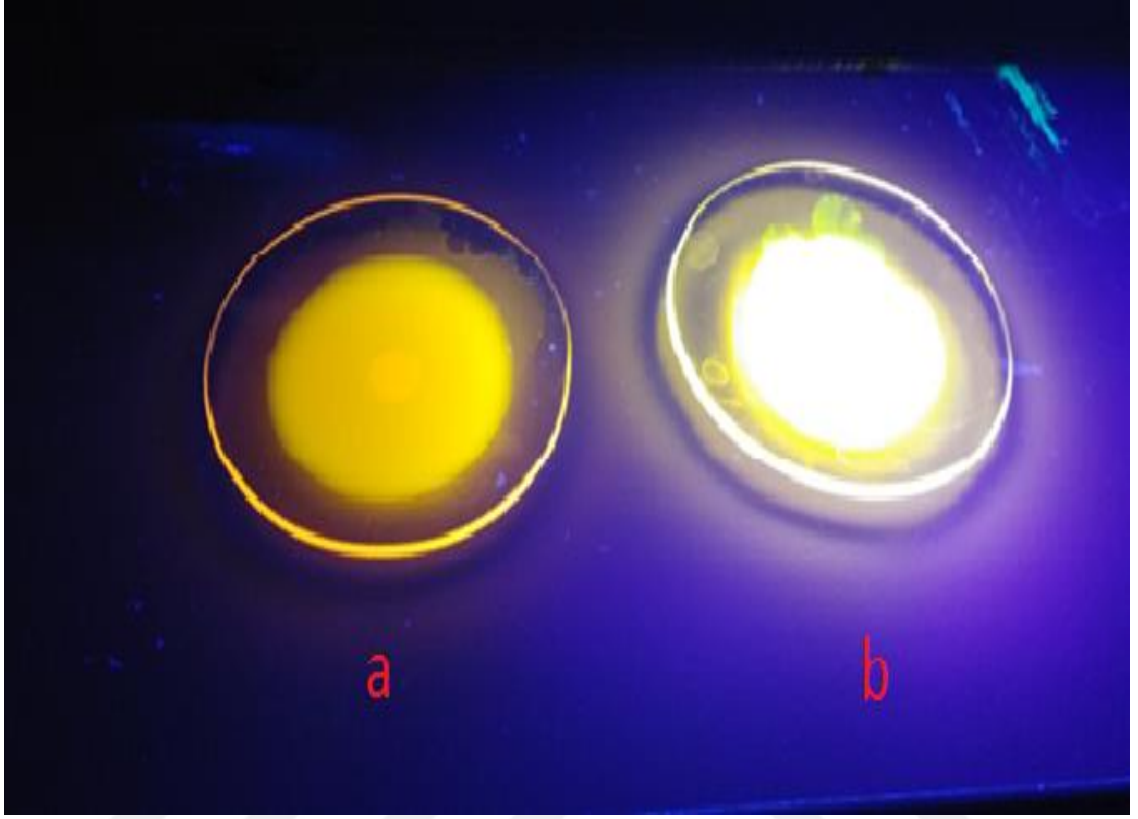
Daha sonra klorür solüsyonu CdTe KN solüsyonu üzerine hızlı bir şekilde Kanula metodu ile eklenmiştir. CdTe KN’ların her 1ml’lik miktarına 0,1ml-0,8ml aralığında (0,1ml 12 Cl⁻² iken 0,8ml 96 Cl⁻²) klorür iyonları farklı denemeler ile karıştırılmıştır. Karışım yapıldıktan sonra sıcaklık 60°C’ de sabit kalacak şekilde 15dk daha bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına soğutularak yapılacak analizler için karanlık bir ortamda saklanmıştır.

Klorür iyonun eklenmesiyle herhangi bir analiz metodu gerekmeden gözle görülür şekilde bile KN’nın parlaklığında artış meydana gelmiştir. Bu fark Şekil 2.6 ile gösterilmiştir. Şekil 2.6a da klorür eklenmemiş CdTe KN /tolüen karışımı görülürken, Şekil 2.6b ile 60 CdCl₂/nm² pasifikasyonu yapılmış CdTe(CI) KN/tolüen karışımı görülmektedir. CdTe KN’nın maviye kayış sergilediği bariz bir biçimde görülmektedir. Öyle ki koyu kırmızı olan solüsyon rengi CdCl₂ eklendikten sonra turuncu bir renge dönmüştür.



Şekil 2.6. a) CdTe /tolüen karışımı, b) klorür tedavisinin yapılmasından sonra CdTe(CI)/tolüen karışımının son hali.

Benzer bir şekilde floresans ışık altında çekilen fotoğraf ile klorür tedavisi ile CdTe KN'ların parlaklığındaki fark daha bariz bir şekilde Şekil 2.7 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Floresans ışık altında CdTe KN'ların görünümü. a) klorür tedavisi yapılmamış CdTe KN, b) klorür tedavisi yapılmış CdTe(Cl) KN.

CdCl₂-TDPA-Oleylamine çözeltisi miktarı, kullanılan CdTe/tolüen miktarına bağlı olarak yapılan klorür pasifikasyon çalışmaları Çizelge 2.1 ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Klorür tedavisinde farklı miktarda uygulanan solüsyonların miktarları.

CdCl ₂ -TDPA-Oleylamine	CdTe/Tolüen Miktarı	QD yüzey başına düşen iyon sayısı
0,5ml	5ml	12 Cl ⁻ iyon/CdTe KN yüzey
1ml	5ml	24 Cl ⁻ iyon/CdTe KN yüzey
1,5ml	5ml	36 Cl ⁻ iyon/CdTe KN yüzey
2ml	5ml	48 Cl ⁻ iyon/CdTe KN yüzey
2,5ml	5ml	60 Cl ⁻ iyon/CdTe KN yüzey
4ml	5ml	96 Cl ⁻ iyon/CdTe KN yüzey

Çizelgede gösterilen her bir deneme için UV-vis spektroskopisi, fotoluminesans spektroskopisi ve PLQY analizi, yapılmıştır.

2.1.4. Mercaptopropionic Asit (MPA) Pasifikasyonu

MPA pasifizasyonu KNDGH tasarımlarında CdTe KN ve klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar ile karşılaştırabilmek için uygulanmış olan bir yöntemdir [152]. Yöntem aşağıdaki adımlar ile uygulanmıştır;

- CdTe/tolüen (v:v)(1:2) karışımı hacimsel olarak (1:5) metanol ile karıştırılır.
- Karışım 5000 RPM'de 15dk santrifüjlenir ve sıvı kısım atılarak ikinci kez aynı miktarda (1:5) metanol eklenir. Karışımın ikinci kez 5000 RPM'de 15dk santrifüjlenir. Böylece CdTe KN'ların çökmesi sağlanır. Sıvı kısım ise boşaltılarak katı CdTe KN'nın kalması sağlanır.
- Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra kalan katı numune hacimsel olarak birinci aşamada ki CdTe/tolüen miktarı ile aynı miktarda *kloroform* (>%99,8) ile çözülür ve numune MPA kaplamaya hazır hale getirilir.
- 3,24g tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (>%97) ($(CH_3)_4N(OH) \cdot 5H_2O$) ve 1,6ml MPA 40ml kloroform içerisinde çözülür.
- Bu karışım vorteks ile 3dk çalkalanır ve 1 saat kadar bekletilir.
- 1 saat sonunda karışımın yüzeyinde toplanan organik içeren karışım ayırma hunisi yardımıyla başka bir polipropilen tüp içerisine boşaltılır.
- Kloroformda çözülmüş olan CdTe KN'dan 4,5ml karışım polipropilen tüp içerisine alınır ve 40ml MPA içeren karışım bu karışıma eklenir.
- Karışım vorteks ile ikinci kez 3dk çalkalanır ve 72sa karanlıkta oda sıcaklığında bekletilir. 72sa sonunda kloroform yüzeyi üzerindeki floresans damlacıklar oluşur.
- Bu damlacıklar ayırma hunisi yardımıyla toplanır ve metanol çözdürülür. Cam vial içerisine alınan karışıma N_2 verilerek vial kapağı kapanır. Elde edilen MPA kaplı CdTe KN'lar KNDGH çalışmasında kullanılmak üzere oda sıcaklığında karanlıkta saklanır.

2.1.5. n-butylamine Pasifikasyonu

n-butylamine pasifikasyon işlemi MPA pasifikasyonunda olduğu gibi CdTe(CI) KN'lar ile elde edilen KNDGH tasarımlarına alternatif olarak denenen yöntemleri karşılaştırabilmek için yapılmıştır.

MPA pasifleştirilmesi gibi *n*-butylamine pasifikasyonu aşağıdaki adımlar ile yapılmıştır;

- ❖ 5ml CdTe/tolüen KN karışımı (1:2)(v:v) 40ml *n*-butylamine solüsyonunun içerisine karıştırılır.
- ❖ Karışım kabı ışık almaması için alüminyum folyo ile iyice sarılır. Karışım 24sa boyunca çalkalayıcı yardımıyla 150 RPM’de oda sıcaklığında karıştırılır.
- ❖ 24sa sonunda karışıma 150ml iso-propanol eklenir ve karışım 5000 RPM’de 15dk santrifüjlenir.
- ❖ Karışımda ayrılan sıvı süzülür ve kalan katı 2ml tolüen ile çözülür.
- ❖ Daha sonar 16ml aseton eklenerek yeniden 5000 RPM’de 15dk santrifüjlenir.
- ❖ Numunenin yıkanma işlemleri birkaç kez daha tekrarlanır.
- ❖ İşlemlerin sonunda karışımdaki sıvı ayırma hunisi yardımıyla boşaltılır ve kalan katı CdTe KN 5ml tolüen içerisinde çözülür ve oda sıcaklığında karanlıkta CdTe KNDGH’de kullanılmak üzere saklanır.

2.2. KUANTUM NOKTALARIN KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ

SentezlenenCdTe KN’ların (klorür tedavisi yapılmış ve yapılmamış CdTe KN’lar) analizleri temel olarak iki bölüme ayrılabilir; karakterizasyon (optiksel) analizler ve yüzey analizleri. Optiksel analizler temel olarak UV-vis spektroskopisi, fotolüminesans spektroskopisi analizlerini içerirken, fotolüminesans spektroskopisi kullanılarak yapılan PLQY analizi tez çalışmasının en kapsamlı optik analizi sayılabilir. Yüzey analizleri ise SEM, HR-TEM ve XRD analizlerini içermektedir.

2.2.1. Optiksel Analizler

Spektroskopi analizler test edilecek numunenin elektromanyetik dalgalar (foton) ile etkileşimini temel almaktadır. Fotonun malzeme ile etkileşimi absorbsiyon ve ya emisyon olmak üzere iki temel olay şeklinde gerçekleşmektedir. Bu sebeple optiksel spektroskopi çalışmaları absorbsiyon ve emisyon spektroskopi olarak ayrılabilir.

Kararlı hal absorbsiyonu ve PL spektroskopisi, malzemedeki temel optik geçişleri karakterize etmeye ve böylece numunenin kalitesini değerlendirmeye olanak tanır. Bu yöntemler, çeşitli bilim dalları tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü bu teknikler numunenin elektronik yapılarına doğrudan erişim imkânı sunmaktadır. Öyle ki ışık spektrumunun farklı dalgaboyların yapılan çalışmalar ile (bu çalışmada 400-700nm) numunelerin farklı farklı özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Örneğin;

molekül bağ yapıları ve şekilleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için mor ötesi bölge (100-400nm) kullanılırken elektronik geçişler ve maddenin elektronik yapısı için görünür bölge (400-700nm) tercih edilir

2.2.1.1. UV-vis Spektroskopi Analizi

Absorbsiyon, maddenin ve ışık spektrumun ultraviyole (UV), görünür ve yakın kızıl ötesi (NIR) kısmı boyunca ölçülen etkileşiminin bir sonucudur. Bir foton malzeme tarafından soğurulduğunda, bir elektron fotonun sahip olduğu enerjisine bağlı olarak, taban durumundan daha yüksek bir enerji seviyesine (yarıiletkenler için değerlik bantından iletim bantına) aktarılabilir. Absorbsiyon spektrumu, materyallerin elektronik düzeylerine doğrudan erişim sağlar ve her seviyede belli bir enerji miktarını absorbe ederek absorbsiyon geçişlerini gösterir [153]. Yani, herhangi bir geçişe karşılık gelen dalgaboyu, materyaldeki enerji durumunun pozisyonunu gösterir. KN'ların kararlı durum absorbsiyon spektroskopisinde en düşük absorbsiyon özelliği, KN'ların boyutu arttıkça azalan bant aralığına tekabül eder [154]. Bir KN yapısındaki taşıyıcılar üç boyutta sınırlandırılmasının sonucu olarak absorbsiyon özelliği bir eksitonik absorbsiyon geçişi gösterir [155].

Kararlı durum absorbsiyon spektroskopisi en temel olarak, istenen spektrum aralığı içinde soğurucu bir ortam vasıtasıyla gelen ve geçen ışığın yoğunluğunun ölçümüdür [156]. Absorbans iletilen ışık miktarından bulunur ve aralarında bağlantı Denklem (2.1) ile ifade edilebilir [157];

$$A = -\log(T) \quad (2.1)$$

Bu denklemde A , absorbans değerini, T ise iletilen ışık miktarını göstermektedir ve Denklem (2.2) ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\beta I} \quad (2.2)$$

P ve P_0 sırasıyla iletilen ışık miktarı ve gelen ışık miktarını göstermektedir. β , dalga boyuna bağlı absorbsiyon katsayısı (cm^{-1}), I ise örneklerin yol uzunluğunu (cm) ifade etmektedir. Emilim, Beer Lambert yasasıyla tanımlanır; bu yasa, numunenin her bölümünün ışığın aynı fraksiyonunu emdiği ve absorbansın, numune konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu ifade etmektedir. Denklem (2.3) ile bu durum gösterilebilir;

$$A = \epsilon I c \quad (2.3)$$

Bu denklemde ϵ , dalga boyuna göre değişen molar emilim katsayısı ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c ise malzemenin molar konsantrasyonunu (M) göstermektedir.

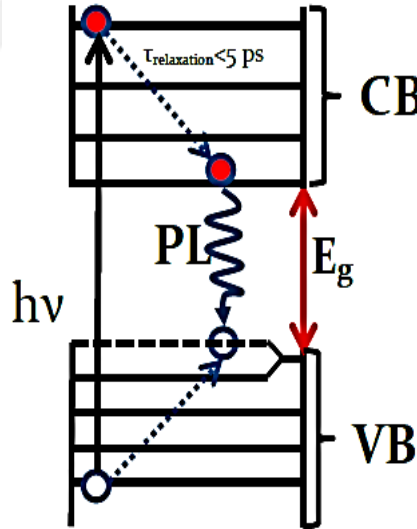
Tez çalışmasında sentezlenen CdTe KN'lar "Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi"nde (DÜBİT) bulunan UV-1800 Shimadzu UV-vis Spektrometre cihazı ile analiz edilmiştir. İlk olarak farklı zaman aralıklarında (30s-6dk) sentezlenen CdTe KN'ların (klasik ve Kanula metoduyla) her biri için UV-vis spektroskopi analizi yapılmıştır. Daha sonra farklı boyutlara sahip CdTe KN'lardan klorür tedavisi yapılan KN'ların analizi gerçekleştirilmiştir. Absorbans analizleri, CdTe KN'ların elektronik geçişleri hakkında bilgi sahibi olmak ve en büyük dalga boyunda tespit edilen pik ile CdTe KN'nın çapını tespit edebilmek için yapılmıştır. En küçük absorbans piki CdTe KN yarıiletkenin 1S(e)-1S(h) elektron geçişine karşılık gelir. Bu pikin dalga boyunun küçülmesi KN'nın enerji bant aralığının büyüdüğünü yanı boyutunun küçüldüğünün göstergesidir. Yani sentezlenen CdTe KN'ların doğru şekilde sentezlenip sentezlenmediği tespit etmek, sentezlenen CdTe KN'nın elektronik geçişlerini belirlemek ve boyularını teorik olarak hesaplayabilmek için absorbans ölçümü yapılması gerekmektedir UV-vis spektroskopi analizi için uygulanan prosedür aşağıdaki sıralanmıştır;

- ❖ Absorbsiyon analizi çok hassas olduğu için kullanılan kuvars küvetlerin temizliği oldukça önemlidir. Bu sebeple analiz işlemine başlamadan önce küvetlerin KN çözücüsü olarak kullanılan tolüen ile temizlenmesi gerekmektedir.
- ❖ Cihazın referans alması için her iki kuvars küvette 3ml tolüen konularak cihaza 400-800nm aralığında okutulur.
- ❖ Analiz için CdTe KN'ların oldukça seyreltik şekilde olması gerekmektedir. Bu sebeple her bir kuvars küvette 3ml tolüen ile 75-500 μ l aralığında CdTe/tolüen (1/2ml) karışımından konulur. (kuvars küvette toplam 3ml solüsyon olması için CdTe solüsyonu tolüen içerisine eklenmeden önce, eklenecek solüsyon kadar tolüen kuvars küvetten otomatik pipet yardımıyla geri alınır).
- ❖ Cihaz 400nm ile 800nm dalga boyu aralığında tarama yapacak şekilde ayarlanır ve numuneler analiz edilir.
- ❖ Elde edilen tüm veriler daha sonra ORGİN PRO 8 programı ile analiz edilmiştir.

2.2.1.2. Fotoluminesans (PL) Spektroskopisi Analizi

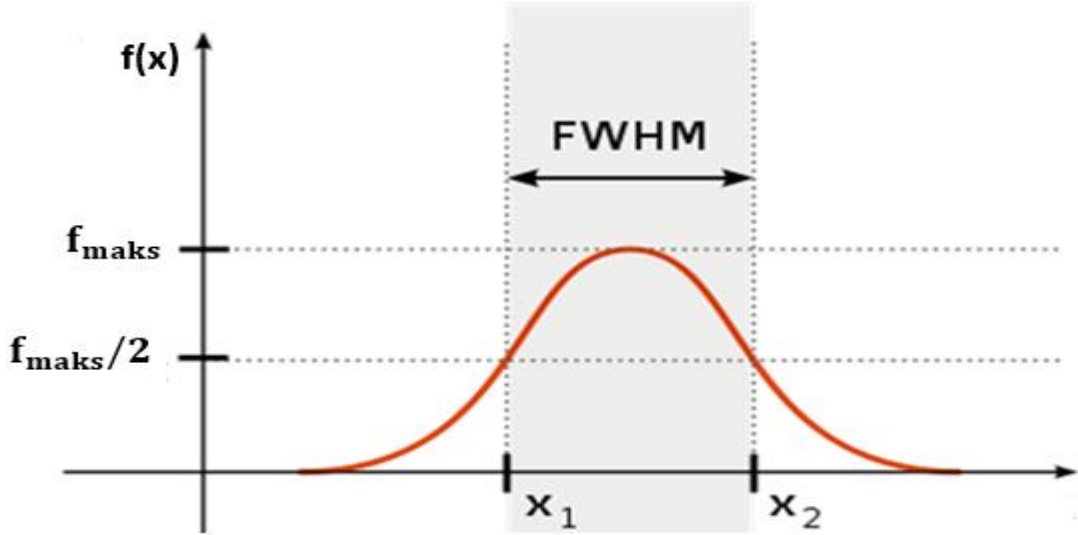
KN'lardaki PL, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi emilen fotonlar tarafından yarıiletkenin uyarılmasının ardından, rastgele polarize, kendiliğinden ışık yayan uyarılmış elektron ve boşluk çiftlerinin ışıma rekombinasyonu ile üretilir [38]. PL spektroskopisinde absorpsiyonun tersine dalga boyunun fonksiyonu olarak numuneden yayılan ışık yoğunluğu ölçülür.

KN'lardaki PL ömrü nano saniyelerin zaman ölçeğinde oluşur ve ortaya çıkan ışık yarıiletkenlerin elektronik yapısı hakkında, bilhassa bant kenarı hakkında bilgilendirici olur. PL çizgi genişliği, bir atomik veya moleküler geçişte yayılan veya absorbe edilen radyasyon frekans bantının genişliğinin bir ölçüsü, malzemelerin genişlik dağılımına erişebilmesine olanak tanır; çizgi genişliği büyük boyut dağılımının bir göstergesidir. Optik uyarım malzemelerin elektronik yapılarını belirlemek için güçlü bir araçtır ve esnek ve zarar vermeyen bir tekniktir. Bu tez çalışmasında PL spektroskopisi numune bant kenarının belirlenmesinde ve özellikle PLQY hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 2.8. KN'larda PL'in oluşum şeması.

PL spektroskopisinden elde edilecek sonuçlar ışığında KN'ların ne kadar dar bir dağılıma sahip olduğu yani monodispersi özelliğinin ne boyutta olduğu tespit edilebilir. Bunun için FWHM değerinden faydalanılır. Bu değer elde edilen KN'ların kalitesini belirlemekte oldukça önemli bir kriterdir [158]. FWHM oranının hesaplanması için ORİĞİN PRO 8 programından faydalanılmıştır. FWHM ifadesinin grafik üzerinde gösterimi Şekil 2.9 ile verilmiştir.



Şekil 2.9. FWHM noktasının bir gauss eğrisi üzerindeki gösterimi.

Yapılan PL analizlerinde ODTÜ Merkez laboratuvarında (MERLAB) bulunan “Photon Technology International Model C-71 (Yeni isim: Model TM-2/2005 Lifetime Spektroflorometre) Time Master kuvvet-esaslı lifetime spektroflorometre cihazı” kullanılmıştır. Cihaz kullanımı için prosedür aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- UV-vis spektroskopisinde olduğu gibi cam kuvvetlerin CdTe çözücü maddesi olan kuru tolüen ile iyice temizlenmiştir.
- PL spektroskopisi uyarım için 380nm’ye ayarlanır
- PL Spektroskopisinde ölçümler 400-800nm aralığında yapılmıştır.
- Cihazın referans alabilmesi için öncelikle 3ml kuru tolüen cihaza okutulmuştur.
- UV-vis Spektroskopisinde abs oranını 0,1 oranına sabitlemek için hazırlanan CdTe/tolüen konsantrasyonlarının birebir aynısı PL spektroskopisi içinde kullanılmıştır.
- Elde edilen veriler ORİGİN PRO 8 ile analiz edilmiş ve FWHM değerleri hesaplanmıştır.

PL Spektroskopisinde öncelikle farklı büyüme zamanına sahip CdTe KN’lar analiz edilmiştir. Daha sonra klasik model ile Kanula metodu sonucunda elde edilen aynı boyutta ki CdTe KN’lar analiz edilmiş ve iki yöntem arasındaki PL fark net bir şekilde gösterilmiştir. Klorür pasifikasyonu yapılan CdTe KN’ların her biri için PL spektroskopisi yapılmıştır. Bir sonraki bölümde anlatılacak olan PLQY oranlarının tespitinde de PL spektroskopisinden faydalanılmıştır.

2.2.1.3. Fotolüminesans Kuantum Verimi (PLQY) Analizi

Bu bölümde sentezlenen KN'lar için uygulanacak olan PLQY hesaplama yöntemleri ve uygulanacak olan prosedür anlatılacaktır. Bu yöntemler: karşılaştırmalı (veya göreceli) yöntem ve mutlak yöntem olarak sıralanabilir. Bu tez çalışmasında karşılaştırmalı yöntem tercih edilmiş ve kullanılmıştır. Karşılaştırmalı PLQY temel olarak, malzeme tarafından absorblanan bir foton ile bu uyarılma sonucunda oluşan ışık yayılımının oranı olarak tasvir edilebilir. Diğer bir deyişle, PLQY, absorblanan fotonların sayısı başına yayılan foton sayısı olarak tanımlanabilir ve Denklem (2.4) ile ifade edilir [159][160];

$$PLQY(KN) = \frac{FS_{yay}(\lambda_{yay})}{FS_{abs}(\lambda_{abs})} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte PLQY, hesaplanmak istenilen KN için fotolüminesans kuantum verimini FS_{yay} ve FS_{abs} ise sırasıyla yayılan ve absorblanan foton sayılarını göstermektedir.

Ayrıca, uyarılmış durumları devre dışı bırakan radyasyon ve radyasyon dışı yolların göreceli oranlarıyla da ilgili olabilir ve Denklem (2.5) ile gösterilir:

$$PLQY(KN) = \frac{K_r}{K_r + \sum K_{nr}} \quad (2.5)$$

Burada K_r ve K_{nr} sırasıyla ışınlımlı ve ışınlımsız süreçlere karşılık gelirler. $\sum K_{nr}$ yayılım prosesi ile rekabet eden çeşitli prosesler için hız sabitlerinin toplamını tanımlar. Bu süreçler arasında, fotokimyasal ve ayrıştırıcı süreçler bulunur; bu süreçler, temel duruma dönüşle sonuçlanan daha az karakterize edilmiş diğer değişiklikler de içerir; bu süreçlerin tümü ışınlımsız geçişlerdir.

Teorik olarak, PLQY ölçümü basit bir teknik gibi gözükmeyle birlikte pratikte zorlu ve zahmetlidir, güvenilir sonuçlar elde etmek için özen ve çaba sarf etmek gerektirir. Ölçümlerde zorluk yaşanmasının bir sonucu olarak, yazarlar arasındaki PLQY değerlerinde genellikle bir tutarsızlık vardır. Dahası, bazı ölçümler 30 yıldan fazla bir süredir yapılmıştır ve yakın zamanda yapılmış bir yöntemle teyit edilmemiştir [161]. İzlenen prosedür hakkında bilgi eksikliği ve / veya sistem parametreleri, çözücü, uyarma dalga boyu, numune konsantrasyonu ve referans numuneler hakkında eksik bilgi, deneysel olarak elde edilen değerleri literatür değerlerine kıyaslamakta zorluklar çıkarır. Buna ek olarak, PLQY ölçümleri oldukça hassas olmakla birlikte sıcaklık, konsantrasyona bağımlılık, oksijen, kötü çözünürlükler ve fotokimyasal dengesizliklere

karşı duyarlıdır ve göz ardı edilebilecek ufak şeyler hesaplanan PLQY oranında oynamalara sebep olabilir [162]. PLQY ölçümü, zorlu ve zaman alıcı bir yöntemdir ve kaliteli ve güvenilir sonuçlar elde etmek için çok fazla uygulamaya ihtiyaç duymaktadır.

2.2.1.4. Karşılaştırmalı PLQY Hesabı

Bu yöntem PLQY oranı bilinen bir referans malzeme ile PLQY oranı bulunmak istenen malzemenin, uyarma dalga boyu, yarıkların boyutu ve entegrasyon süresi gibi aynı ortam şartlarında bulunması temeline dayanır ve ilk defa Williams tarafından 1983 yılında önerilmiştir [163].

Bu yöntemde yayılan fotonların sayısı, PL spektroskopisinden alınan, numune spektrumunun altında kalan alanın integralinin alınmasıyla hesaplanır. Denklem (2.6) bu durumu göstermektedir.

$$F = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_p(\lambda_{ex}, \lambda_{yay}) d\lambda_{yay} = hc_0^{-1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda_{ex}, \lambda_{yay}) \cdot \lambda_{yay} d\lambda_{yay} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte F , $q_p(\lambda_{yay})$ detektördeki foton akışının bir integralidir. $I(\lambda_{ex}, \lambda_{yay})$ ölçülen floresans spektrumunu ifade ederken, $\lambda_{ex}, \lambda_{yay}$ sırasıyla yayılan ve uyarılan dalga boylarını göstermektedir.

Absorblanan fotonların bağıl değeri $f(\lambda_{ex})$ ifadesiyle aşağıdaki Denklem (2.7) ile verilir;

$$f(\lambda_{ex}) = 1 - T(\lambda_{ex}) = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})} = 1 - 10^{-\varepsilon(\lambda_{ex})cl} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte $A(\lambda_{ex})$ absorbans, ε molar absorpsiyon katsayısı, c (ışık yayan malzemenin) konsantrasyonu, l optik yol uzunluğu ve $T(\lambda_{ex})$, geçirgenlik olarak tanımlanır.

Dolayısıyla PLQY oranı bilinmeyen bir malzemen için Denklem (2.8) kullanılabilir;

$$PLQY(X) = k \frac{F_x}{f_x(\lambda_{ex})} \quad (2.8)$$

Burada k , bir sabittir.

Öyleyse PLQY oranı bilinen standart bir malzeme (ST) için ifade Denklem (2.9) ile gösterilebilir;

$$PLQY(ST) = k \frac{F_{st}}{f_{st}(\lambda_{ex})} \quad (2.9)$$

Denklem (2.8) ve Denklem (2.9) ifadeleri bölünerek k , sabit değeri ortadan kalkar;

$$\frac{PLQY(X)}{PLQY(ST)} = \frac{\frac{F_x}{f_x(\lambda_{ex})}}{\frac{F_{st}}{f_{st}(\lambda_{ex})}} \quad (2.10)$$

Böylece;

$$PLQY(X) = PLQY(ST) \frac{F_x}{F_{st}} \frac{f_{st}(\lambda_{ex})}{f_x(\lambda_{ex})} \frac{n_x^2}{n_{st}^2} \quad (2.11)$$

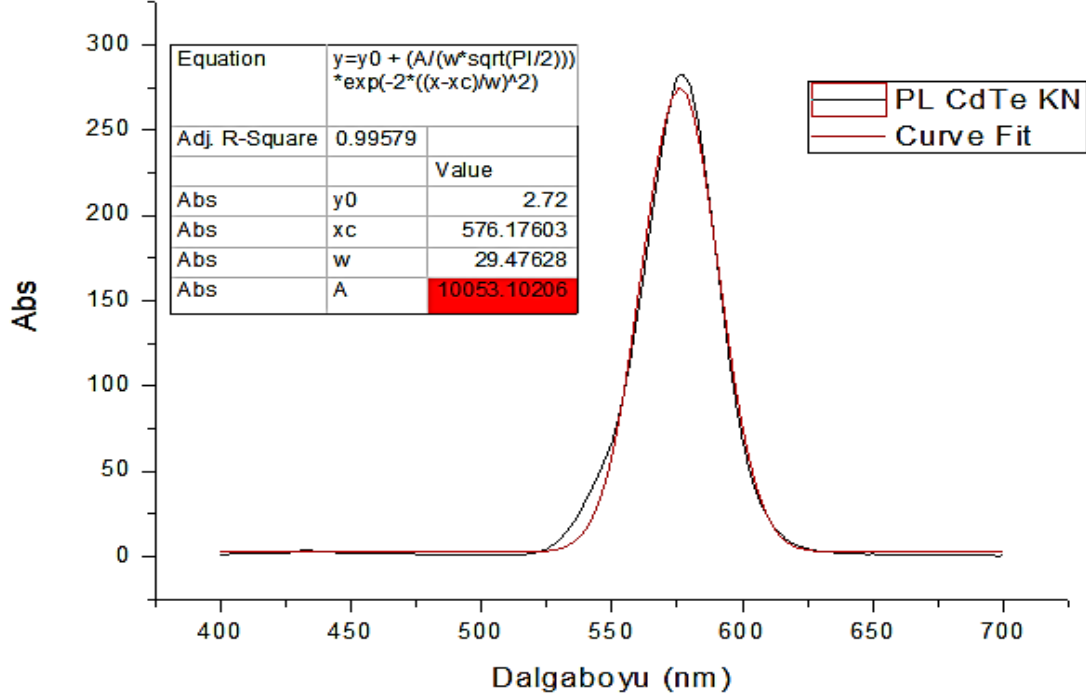
Bu denklemde PL ölçümü yapılırken çözücü olarak kullanılan malzemelerin bağlı geçirgenliklerini de hesaba katılmıştır. n_x PLQY oranı hesaplanmak istenen numune çözücüsünün kırılma indisi, n_{st} ise standard numunenin çözücüsünün kırılma indisini vermektedir. Denklemden anlaşılacağı gibi aynı çözücüler kullanıldığında son olarak eklenen ifadenin bir anlamı kalmamaktadır.

Karşılaştırmalı PLQY hesaplanması için prosedür adımları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- I. İlk olarak PLQY oranı bilinen Antresen (%99,8) (etanol içinde), Harmane (%98) (0,1M Sulfurik asit (H₂SO₄) içinde) ve Quinine bisülfat (0,1M H₂SO₄ içinde) seçilmiştir.
- II. Antresen (PLQY hesabı için 1. standart (PLQY %27) [164]) çözeltisi için 0,0053g Ant 20ml ethanol içerisinde çözülür ve bir stok çözelti oluşturulur.
- III. Harmane (PLQY hesabı için 2. standart (PLQY %83) [165]) 0,1M H₂SO₄ içerisinde seyreltilir.
- IV. Quinine bisülfat (PLQY hesabı için 3. standart (PLQY %54) [164]) 0,1 M H₂SO₄ içerisinde seyreltilir. (3 farklı standart kullanılmasının sebebi ölçülen PLQY hesabında oluşabilecek hataları minimize edebilmektedir.)
- V. Antresen, Harmane, Quinine bisulfat maddeleri ve PLQY'yi hesaplanmak istenen CdTe KN için UV-vis spektroskopisinde abs değeri maksimum 0,1 olacak şekilde abs 0,1 ile abs 0,01 değerleri arasında farklı konsantrasyonlarda 5 ile 10 arası çözelti hazırlanır. (bu sayı ne kadar çok ise IX basamağında çizilecek olan eğrinin eğiminin doğruluk oranı o kadar artar.)
- VI. Farklı konsantrasyonlardaki bu çözeltiler PL Spektroskopisinde analiz edilir. Dikkat edilmesi gereken nokta Antresen için çözücü olarak ethanol (kırılma indisi, $n=1,3612$), Harmane ve Quinine bisülfat için çözücü olarak 0,1 M H₂SO₄ ($n=1,33$), CdTe için çözücü olarak tolüen ($n=1,4968$) kullanılmış olmasıdır. Bu sebeple PL'da çözücüler karıştırılmamalıdır.

VII. PL Spektroskopisinden elde edilen sonuçlar ORİĞİN PRO 8 programında gerekli hesaplamaların yapılması için alınır.

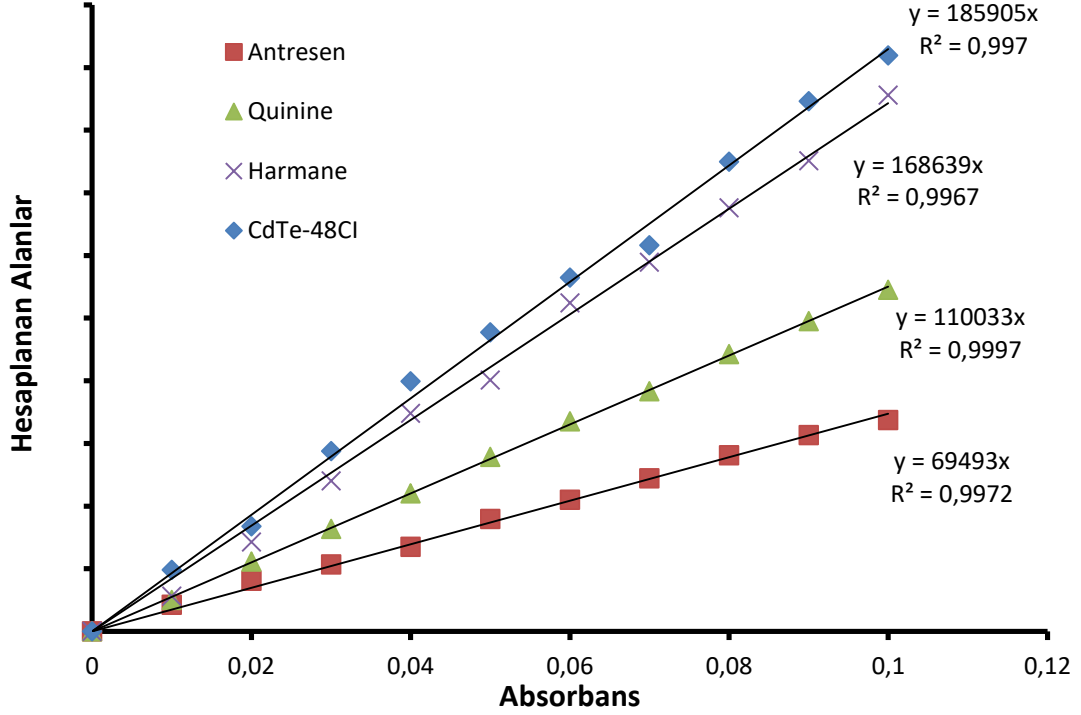
VIII. Her bir solüsyon için spektrumları çizdirilir ve spektrum altında kalan alanlar hesaplanır (Şekil 2.10'da CdTe KN için alan hesabının bir örneği gösterilmiştir) ve solüsyon konsantrasyonlarına göre not edilir.



Şekil 2.10. CdTe KN'lar için OriginPro8 programı ile yapılan alan hesabının bir örneği.

- IX. Daha sonra her bir boya için elde edilen sonuçlar ile alan/konsantrasyon grafikleri çizdirilir. Elde edilen grafikte noktalar birleştirilerek lineer bir eğim çizgisi çizilir. Sonuçta Antresen, Harmane, Quinine bisülfat ve CdTe KN için 4 farklı lineer eğri elde edilir. Çizilen bu eğim çizgilerinin kesim noktalarının sıfırda kesişmesi gerekmektedir. Bu grafiklerden biri Şekil 2.11 ile aşağıda gösterilmiştir.
- X. Bu eğrilerin eğimleri alınarak Denklem (2.11) yardımıyla CdTe KN'lar için PLQY oranları hesaplanır.
- XI. Daha sonra elde edilen CdTe KN'ların stabilizasyonunu (oksijenli ortamda verim düşüşlerini) hesaplamak için IV ile IX aralığındaki tüm işlemler 2s, 4s, 8s, 12s, 24s ve 36s sonra tekrarlanmıştır. (bu basamak sadece seçilen bir CdTe KN, bir adet Kanula metoduyla elde edilen CdTe KN, bir adet klorür eklenmiş CdTe KN solüsyonları için uygulanmıştır.)

XII. Yapılan işlemlerin doğruluğu için daha önceden PLQY oranları bilinen 3 adet malzeme 5 tekrarlı deneme yapılmış ve hesaplamaların $\pm 2\%$ oranında bir hata payı olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.11. PL spektroskopisinden elde edilen verilerin ışığında 4 farklı numune için çizdirilen Alan/Absorbans grafiği.

2.2.2. Yüzey ve Kristal Analizleri

Tezin bu aşamasında sentezlenen KN'ların boyutlarını ve kristal yapılarını kontrol edebilmek için yapılacak olan iki farklı analizden ve bu analizler için uygulanılan prosedürlerden bahsedilecektir.

2.2.2.1. Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HR-TEM) Boyut Analizi

Denklem (2.1) ve UV-vis Spektroskopisinden elde edilen pik noktası yardımıyla sentezlenen KN'ların boyutları hakkında bir bilgi sahibi olursa da nano kristal yapısının ve boyutunun yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM) yardımıyla görüntülenmesi gerekmektedir.

Tez çalışmasında sentezlenen CdTe KN'ların boyutlarını analizi edebilmek için ODTÜ MERLAB'ta bulunan FEG elektron tabancalı, 80-200 kV aralığında hızlandırıcı voltaj

altında çalışan JEOL marka JEM 2100F model Geçirimli Elektron Mikroskobu kullanılmıştır.

HR-TEM analizleri için sentezlenen CdTe KN numunelerinin hazırlanma süreci oldukça önemli bir husustur. Numune hazırlanma aşamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

* Aşağıdaki sıralanan tüm işlemler inert ortamda gerçekleştirilmiştir.

I. Tolüene çözeltisi içerisindeki CdTe KN'lar metanol (v:v)(1:20) ile karıştırılır ve 5000 RPM'de 15dk santrifüj ile çökmesi sağlanır. Sıvı kısım atılır.

II. I numaralı işlem toplamda 3 kez tekrarlanır ve malzemenin fazla ligandlardan iyice arındırılması sağlanır

III. Oluşan KN methanol çözeltisinden ayrıştırılıp 5 ml tolüene çözücüsü ile seyreltik çözelti oluşturulur.

IV. Elde edilen bu seyreltik çözeltiden bir damla Holey Karbon Film ile desteklenmiş grid üzerine damlatılır. Grid birkaç defa metanol ile yıkanır. Böylelikle ekstra uzun ligandlar uzaklaştırılır.

V. Organik ligandların daha da giderilmesi için grid 160°C'de 8sa vakumlu fırında bekletilir.

VI. Bu işlemler sonucunda numune HR-TEM cihazına konulabilir. Bu tez çalışmasında klasik metotla sentezlenen CdTe KN, Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN ve seçilen klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar için HR-TEM görüntüleme yapılmıştır.

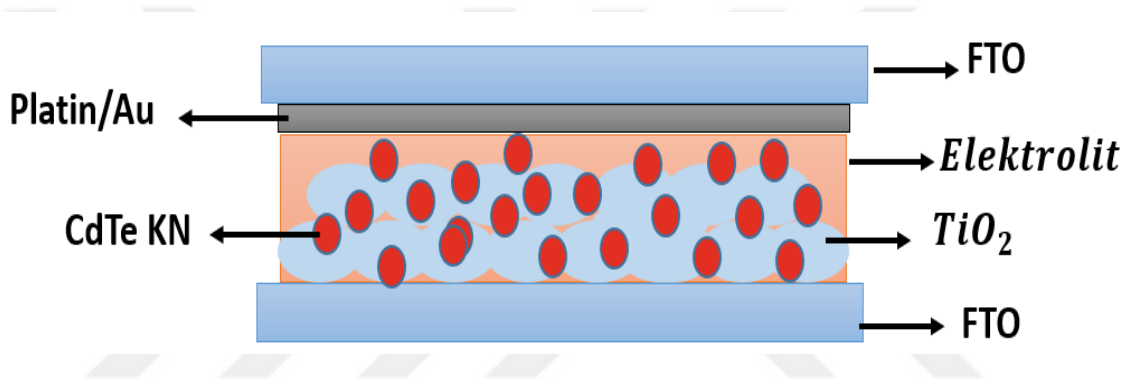
2.2.2.2. X Işını Kırınımı (XRD) analizi

XRD analizi sentezlenen CdTe KN'ların kristal yapılarını kontrol etmek için yapılmıştır. XRD sonuçlarıyla literatürdeki CdTe kristal yapısının birbirine eş değer olduğunu göstermek ve klorür tedavisi yapılan CdTe KN'ların yapısında her hangi bir değişikliğin olmadığını göstermek amacıyla yapılmıştır.

XRD analizi için numunelerin katı halde olması gerekmektedir. Bu sebeple bir önceki bölümde anlatılan çözeltme işlemi 3 kez tekrarlanır ve metanol çözeltisinden ayrılan CdTe KN'lar vakum altında kurumaya bırakılır. Katı halde elde edilen numuneler XRD cihazında analiz edilebilir. Bu analiz için ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima-IV, X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmıştır.

2.3. KNDGH TASARIMI

Tezin bu aşamasında sentezlenen ve klorür pasifikasyon işlemleri yapılan CdTe KN'lar ile güneş hücresi tasarımının yapım aşamaları anlatılmıştır. Bu aşamada optimize edilmesi gereken birçok unsur mevcut olmakla birlikte tasarlanacak CdTe KNDGH'sinin yandan görünümünün şematik hali Şekil 2.12 ile gösterilmiştir. Tez çalışması boyunca CdTe KNDGH tasarımında; CdTe KN sentezleme metodu (klasik ve Kanula metodu), CdTe KN'nın boyutu, TiO_2 kalınlığı, CdTe KN'nın TiO_2 yüzeyine tutturulma işlemlerini, toplayıcı elektrot ve kullanılan elektrolitler test edilmiş ve deneysel optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimize yapılması gereken çok sayıda parametre olmasından dolayı tasarımlar genellikle 5 tekrarlı yapılmıştır.



Şekil 2.12. Tasarlanan CdTe KNDGH'nin yandan şematik görünümü ve parametreleri.

Öncelikle florin katkılı kalay oksit cam yüzeyin KNDGH için hazırlanmasından bahsedilmiştir. Daha sonra TiO_2 yüzeyinin sentezlenmesi ve FTO yüzeye kaplanması, bu hususta yapılan iyileştirme çalışmaları anlatılmıştır. Foto anot olarak sentezlenen KN'ların yüzeye tutturulma çalışmaları, toplayıcı elektrot hazırlama metotları ve oluşturulan 2 farklı redox çifti bu bölümde ele alınmış diğer konuları oluşturmaktadır.

2.3.1. Florin Katkılı Kalay Oksit (FTO) Kaplı Cam Yüzeyinin Hazırlanması

Şekil 2.12'de gösterilen örnek bir KNDGH'nin temel yapı taşlarından birini FTO oluşturmaktadır. Öyle ki foto elektrot ve toplayıcı elektrot yüzeyleri FTO üzerine kaplanmaktadır. FTO cam yüzeyler, atmosferik koşullar altında kararlı olmaları, sert yapıları, yüksek sıcaklıkta elektriksel özelliklerini ve geçirgenliklerini korumaları, fiziksel aşınmaya karşı dayanıklı olmaları sebebiyle birçok opto-elektronik uygulamada kullanılan temel malzemelerin başında gelmektedir. Dokunmatik ekran teknolojisi, fotovoltaik uygulamalar, enerji tasarruflu cam yüzeyler gibi birçok uygulamada FTO tercih edilmektedir [166].

Yüksek ışınlam absorblama yetenekleri, iyi bir yük taşıyıcı olmaları ve yüksek sıcaklıklarda elektriksel ve geçirgen özelliklerini koruyabilmeleri FTO cam yüzeyleri KNDGH içinde elektrotların yapımında en büyük aday haline getirmiştir [167].

Tez çalışmasında 100mm x 100mm x 2,2mm boyutlarında, geçirgenliği >%85 olan ve yüzey direnci $\sim 7 \text{ ohmm}^{-2}$ olan FTO cam yüzeyler kullanılmıştır. Cam yüzeyler daha verimli kullanılmak üzere 2cm x 2cm ebatlarında kesilmiştir.

FTO yüzeyinden herhangi bir kirlilik kalmaması için yüzeyin hassas bir şekilde temizlenmesi gerekmektedir. Bu sebeple elektrot yüzeyi olarak kullanılacak olan her bir FTO öncelikle deterjan ve ultra saf su ile bir tur yıkanmıştır. Daha sonra sırasıyla 0,1M HCl, etanol ve izopropanol içerisinde 15er dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Üçüncü aşamadan sonra ultrasonik banyodan çıkarılan FTO hızlı bir şekilde N_2 ile kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.3.2. Titanyum tetraklorür (TiCl_4) Tedavisi

Bölüm 1.4.2.1’de ifade edildiği gibi KNDGH’lerde yüksek enerjili bir foton, foto anot olarak kullanılan KN’lar tarafından absorblandığında elektron-boşluk çiftleri oluşur. Oluşan elektron KN’nın değerlik bantından iletim bantına oradan TiO_2 ’nin toplayıcı bantına oradan da FTO yüzeyine geçer. Bu aşamalar sırasında elektron ile boşluk hızlı bir şekilde ışınlamsız bir şekilde yeniden birleşme yaşarlar ise bu KNDGH’nin veriminde düşüslere sebep olur [168]. Işnlamsız yeniden birleşmelerin en çok yaşandığı alan FTO/ TiO_2 arayüzeylerindedir [169]. Eğer bu yeniden birleşme azaltılırsa, güneş pilinin etkinliği artacak ve fotonların tutulmasını artmasıyla elektronların uyarılma oranını da artıracaktır. Bu sebepten ötürü FTO cam yüzeyin TiCl_4 ile tedavi edilmesi iyi bir yöntemdir [170]. Bu tedavinin 2 temel etkisi vardır; bunlar FTO cam yüzeyi ile TiO_2 ’in tutunma oranının artışı ve FTO yüzeyini kaplayan TiCl_4 ’ün boşlukleri taşıyan elektrolit ile olan ilişkisini sınırlandırılmış olması dolayısıyla FTO yüzey ve elektrolit arasındaki yeniden birleşim oranının azalmasıdır [170].

TiCl_4 tedavisi FTO yüzeyine uygulandığı şekilde FTO yüzeyine kaplanan TiO_2 yüzeyine de uygulanır. Bu tedavi benzer bir şekilde foto anot olarak kullanılan KN’ların TiO_2 yüzeyine tutunma oranını artırır [171]. TiCl_4 tedavisinin uygulanış prosedürleri aşağıdaki basamaklar ile sıralanabilir;

- i. TiCl_4 çok reaktif ve aşındırıcı olduğundan çeker ocakta iki aşamada seyreltilmiştir. İlk adım, 20ml stok solüsyonu elde etmek için yavaşça buz banyosunda 15,5 ml ultra saf suya 4,45 ml TiCl_4 (%99) ilave edilerek stok solüsyonu hazırlanır. Reaksiyon aşırı derecede ekzotermal olduğundan, TiCl_4 şişesi de buz banyosuna konulur.
- ii. Bir sonraki aşamada, 0,04M solüsyon elde etmek için, 1ml stok solüsyonu 500ml ultra saf suya yavaşça ilave edilir.
- iii. Daha sonra FTO 60°C 'de 30dk bu solüsyon içinde bekletilir. 30dk sonunda solüsyondan çıkarılır ve etanol ile yıkanır.
- iv. Son olarak N_2 ile kurutulur.

Benzer işlemler bir sonraki aşamada anlatılacak olan FTO yüzeyine TiO_2 kaplandıktan sonra da tekrarlanır.

2.3.3. TiO_2 Yüzeyin Hazırlanması

Foto anot elektrodu iletken, geçirgen bir FTO tabaka üzerinde kaplı geniş bant aralığına sahip, gözenekli yapıdaki bir metal oksitten oluşur. Literatürde başka metal oksitler de kullanılmakla birlikte şu ana kadar en kabul görmüş ve kullanımı en yaygın olan metal oksit, TiO_2 'dir [172]. TiO_2 'in KNDGH'lerinde kullanımındaki görev tanımı temel olarak KN'lardan aldıkları elektronları FTO tabakaya taşımalarıdır. TiO_2 geniş yüzey alanına sahip olması ve gözenekli yapıda olması KN'ların tutunması için kolaylık sağlamaktadır. TiO_2 'in 3 formu olmakla birlikte KNDGH çalışmalarında anataz formu tercih edilmektedir. Öyle ki bu yapıda TiO_2 foto kataliz özelliği en üst seviyededir ve foto reaksiyon daha hızlı şekilde gerçekleşir [172].

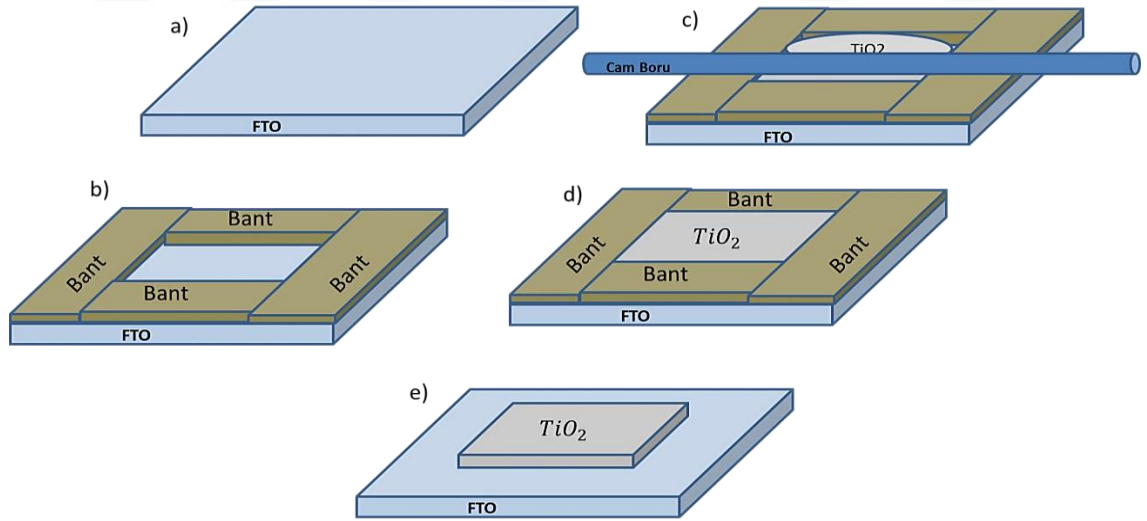
TiO_2 'lerin FTO yüzeye kaplanmasında en yaygın olarak kullanılan iki yöntem; screen printing ve doctor blade'dir. Bu yöntemler ile yapılan kaplamalarda TiO_2 yüzeyin %55 - %65 gözenekli yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Bu gözenekli yapı KN'ların ve elektrolitlerin tüm boşluklara yayılmasını ve geniş bir yüzeyi kaplamalarını sağlar. Bu şekilde yüzeyin ışığı yakalama oranı artar [173].

Bu çalışmada macun şeklindeki TiO_2 'in hazırlanması Syrokostas ve ark. tarafından önerilen yöntem izlenerek yapılmıştır [174]. TiO_2 macunu hazırlamak için 3g TiO_2 nano toz (80 vol% anataz + 20 vol% rutil) porselen bir kap içerisinde iyice ezilir ve üzerine 0,9ml ultra saf su, 0,1ml asetil aseton karışımı ilave edilir. Asetil aseton dağıtıcı olarak görev yapmakla birlikte TiO_2 'lerin pıhtılaşmasını engellemek için kullanılır. Bu karışımın üzerine yavaş yavaş 4ml ultra saf su eklenir ve karıştırılmaya devam edilir. Son olarak

birkaç damla Triton X-100 ilave edilerek karışım tamamlanır. Macun bir miktar katılaşması için buzdolabında saklandıktan sonra, oda koşullarında karanlık ortamda saklanır [174].

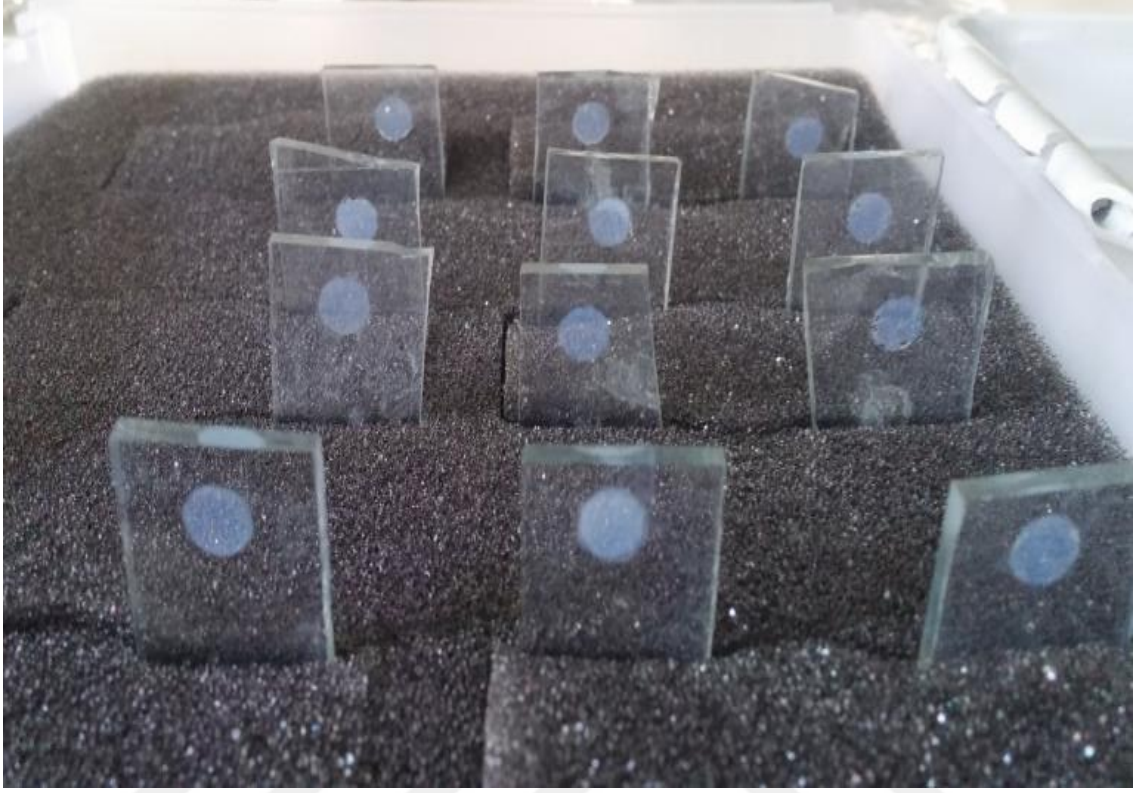
Tez çalışması kapsamında TiO_2 kaplama işlemi doktor blade metodu ile yapılmış olup Şekil 2.13’de uygulanan metot şematik olarak gösterilmiştir.

TiO_2 ’in kaplanması işlemine başlanmadan önce FTO kaplı cam yüzeyin iletken tarafının multimetre yardımıyla belirlenmesi gerekmektedir. İletken yüzeyin belirlenmesinden sonra standart bir alan belirlemek için yüzeyin belirli kısımları Scotch görünmez bant yardımıyla kaplanır. Bu Şekil 2.13 ile gösterilmiştir. Bantlarla kaplanacak alanın belirlenmesinden sonra sentezlenen TiO_2 , FTO yüzeyine damlatılır ve etanol ile iyice temizlenmiş olan cam bir boru vasıtasıyla yüzeye düzgünce yayılır. TiO_2 bir miktar kurutulduktan sonra bantlar çıkarılarak sinterleme için hazır hale getirilir. Daha sonra FTO/ TiO_2 yüzey $130^{\circ}C$ ’de, $230^{\circ}C$ ’de, $330^{\circ}C$ ’de ve $390^{\circ}C$ ’de sırayla 10ar dk sinterlenir daha sonra $500^{\circ}C$ ’de 30dk daha sinterlenir. Yüzey iyice soğuduktan sonra yüzey tekrar bantlanır ve ikinci kez TiO_2 yüzey kaplaması yapılır ve aynı sıcaklık ve sürelerde tekrar sinterlenir. Bu şekilde anataz formunda bol gözenekli TiO_2 yüzey elde edilmiştir.



Şekil 2.13. TiO_2 ’nin FTO cam yüzeye kaplanmasının şematik gösterimi. a) Temizlenmiş ve gerekli prosedürleri tamamlamış FTO, b) FTO yüzeyinin cam ile kaplanarak TiO_2 kaplanacak yüzeyin belirlenmesi, c) bant olmayan yüzeye birkaç damla TiO_2 damlatılması ve ardından temiz bir cam boru ile TiO_2 ’nin yüzeye kaplanması, d) bir miktar kurutulduktan sonra bantların çıkartılması ve e) FTO/ TiO_2 yüzeyinden bantların sökülerek sinterleme için hazır hale getirilmesi.

Tez çalışmasında FTO yüzeylerin üzerine TiO_2 kaplanma işleminden sonra elde edilen FTO/ TiO_2 yüzeyler Şekil 2.14 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Hazırlanan FTO/ TiO_2 yüzeyler.

Bu çalışmada optimum bir TiO_2 yüzey kalınlığı belirlemek için farklı kalınlıklarda TiO_2 FTO yüzeye kaplanmıştır. Boyutlar bant kalınlıkları kontrol edilerek belirlenmiştir. Yüzeye kaplı TiO_2 kalınlığını arttırmak için katman katman sinterleme ve yeniden kaplama yapılmıştır. Örneğin ilk TiO_2 kaplama işleminden sonra yüzey sinterlenmiş ve oda sıcaklığına geldiğinde bant kalınlığı arttırılarak ikinci bir TiO_2 kaplama ve sinterleme işlemi gerçekleştirilerek TiO_2 kalınlığı ayarlanmıştır. Tam kalınlıkların hesabı için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Ayrıca bir önceki bölümde belirtildiği gibi TiCl_4 tedavisi sinterlenen FTO/ TiO_2 yüzeye de uygulanmıştır. 60°C 'de 30dk TiCl_4 solüsyon içerisinde bekletilen FTO/ TiO_2 yüzey 30dk sonunda solüsyondan çıkarılır ve etanol ile yıkanır ve saf su dolu kaba daldırılıp çıkarılır. Daha sonra 100°C 'de, 200°C 'de ve 300°C 'de 5er dk, 400°C 'de, 450°C 'de 10ar dk sinterlenir ve 500°C 'de 30dk sinterlenerek soğumaya bırakılır.

2.3.4. CdTe KN'ların Kaplanması

Organometalik kolloidal CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin en büyük problemlerinden bir tanesi sentezlenen KN'ların metal oksit yüzeye tutturulması işlemidir. Gerek bu tipteki CdTe KN'ların sahip olduğu inorganik ligandlar, gerekse stabilasyonlarının istenilen ölçüde yapılamıyor oluşu CdTe KNDGH'lerinin diğer tip KN'lar ile tasarlanan KNDGH'ine göre daha düşük verimde kalmalarını neden olmaktadır.

Kuantum noktaların metal oksit yüzeylere kaplanmasında birçok farklı metot kullanılmaktadır. Sulu olarak sentezlenen KN'ların kaplanmasında en yaygın yöntemler kimyasal banyo birikim metodu (CBD) [175], [176] ve SILAR [177], [178] metoduyken, su içermeyen KN'ların kaplanması için ise bağlayıcı yardımcı absorpsiyon metodu (LA) [179], [180], direk biriktirme (DA) metodu [181], [180] ve döngüsel kaplama (spin coating) [182] tercih edilen metotlardır.

Bu çalışmada DA metodu ve DA metoduyla döngüsel kaplama işlemlerinin peş peşe yapıldığı Hibrit yöntem CdTe KN'ların kaplanmasında kullanılmıştır. Öyle ki FTO/TiO₂ yüzeyler 125°C' ye kadar ısıtıldıktan sonra CdTe KN solüsyonu içine daldırılmış ve vakumlu etüv içerisinde farklı zaman aralıklarında (2sa-48sa) bekletilmişlerdir. Kaplama için kullanılan şilifli kaplar Şekil 2.15 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.15. TiO₂ yüzeyine CdTe KN'ların kaplanması için uygulanan DA metodunda kullanılan şilifli kaplar. Kap içerisinde kaplanması istenilen CdTe KN/tolüen solüsyonu ve TiO₂ kaplı yüzey yukarı bakacak şekilde yerleştirilmiş olan FTO/TiO₂ yüzey bulunmaktadır.

Solüsyon içerisinde alınan FTO/TiO₂/CdTe yüzey inert ortamda N₂ ile kurulduktan sonra inert ortamda, spin kaplama metoduyla ikinci bir katman kaplama işlemine tabi tutulurlar. Bu işlemde FTO/TiO₂/CdTe KN yüzeyinin dışında kalan kısımlar kalın bir katman olacak şekilde Scotch görünmez bant ile kaplanır. Bu sayede FTO/TiO₂/CdTe KN yüzeyin etrafında kalın bir tabaka oluşurken yüzeyin çukurda kalır. Yüzey spin kaplama mekanizmasına yerleştirilir ve üzerine birkaç damla CdTe KN solüsyonu damlatılır. 30s 1200 rpm’de spin yaptırılır. Daha sonra yüzeye bu kez metanol damlatılır ve yine 30s 1200 rpm spin coating yapılır ve bu iki işlem bir tur sayılarak 10 tur aynı işlem uygulanır. Daha sonra azot gazıyla yüzey hızlı kurutulur ve yüzeydeki metanolun uçması sağlanır. Bu sayede metonoldan kaynaklanabilecek suni iletkenliğinde önüne geçilir. Kaplama sonunda elde edilen bir foto anot yüzeyin son halinin gün ışığında ve floresans ışık altındaki görüntüleri Şekil 2.16 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.16. CdTe KN kaplama yapıldıktan sonra FTO/TiO₂/CdTe yüzeylerin görünümü.

- a) klorür tedavisi yapılmış ve yapılmamış CdTe KN kaplı FTO/TiO₂ yüzeyin gün ışığındaki görünümü, b) klorür tedavisi yapılmış ve yapılmamış CdTe KN kaplı FTO/TiO₂ yüzeylerin floresans ışık altındaki görünümü.

Burada dikkat edilmesi gereken konulardan bir tanesi sentezlenen KN’ların ligandlarından kurtarabilmek için kaplama işlemine başlamadan, Bölüm 2.1.4’te

anlatıldığı gibi CdTe KN solüsyonun metanol ile birkaç kez yıkanması ve daha sonra kaplama işleminin uygulanmasıdır.

Tez çalışmasında DA metodu için optimum sürenin belirlenebilmesi için tek tip CdTe KN içerisine daldırılan FTO/TiO₂ yüzey sırasıyla 2, 4, 8, 16, 24, 30 ve 36sa vakumlu etüvde bekletilmiş ve optimum bekletilme süresi belirlenmiştir. Daha sonra DA metoduyla bu tez çalışmasında ilk kez uygulana Hibrit metoduyla kaplamanın KDNGH verimi üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. Yapılan tüm kaplamalar ve bu kaplamaların amaçları Çizelge 2.2 ile bu bölümün sonunda verilmiştir.

2.3.5. Platin (Pt) Kaplama

Toplayıcı elektrot KNDGH'lerin en önemli birleşenlerinden biridir. Öyle ki toplayıcı elektrot, elektron enjeksiyonundan sonra KN'ların yenilenmesi için redoks çiftiyle birlikte bir katalizör görevi görür ya da elektrolit tarafından alınan boşlukların toplanmasında görev alır [183].

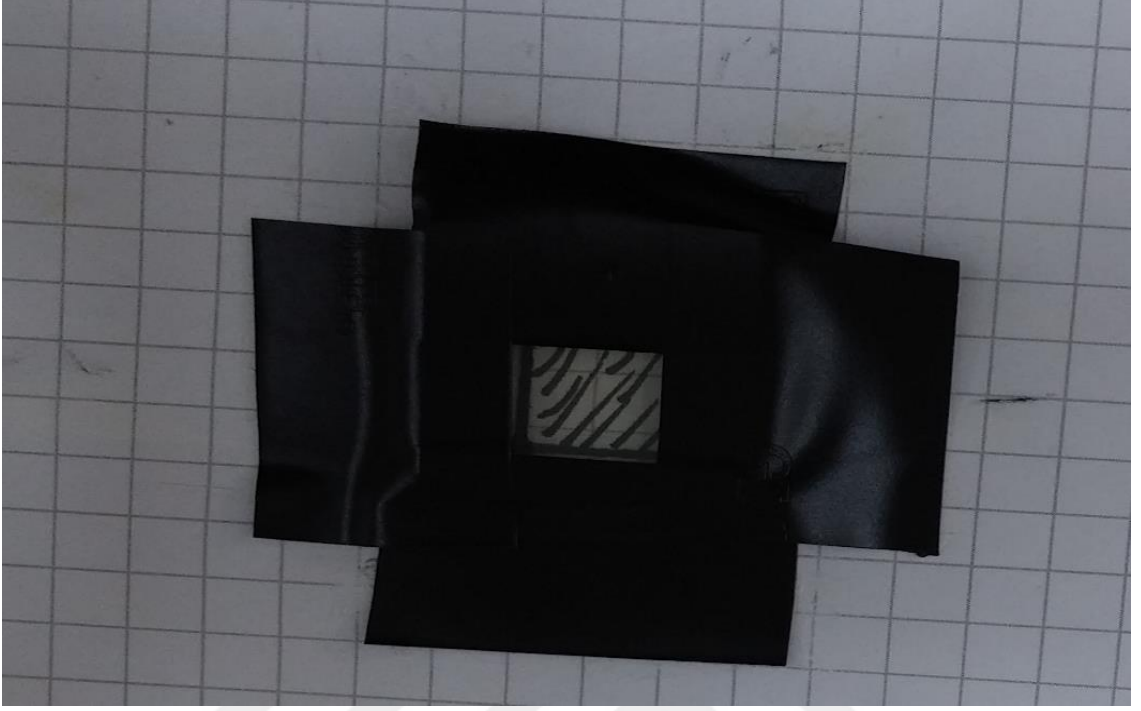
Platin, iyodür/triiyodürün azalmasına yönelik yüksek elektro katalitik etkinliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir katot maddesidir. Platinlenmiş katot, boya duyarlı güneş hücrelerin fotovoltaiik özelliklerini arttırmada önemli bir rol oynayabilir. Genellikle, nanopartikül gibi nano yapılı platinin, triiyodür indirgemesi için geniş yüzey alanı sağlayabileceğinden, boya bazlı güneş hücreleri ve KNDGH foto elektron dönüşüm verimliliğini desteklediğine inanılmaktadır [184], [185].

FTO/Pt toplayıcı elektrotun elde edilmesinde kullanılan başlıca yöntemler; püskürtme [186], [167], daldırma kaplama [187], ekran baskı [188], elektroforetik çökeltme [189], elektroliz çökeltimi [190] ve elektrokimyasal kaplamadır [191]. Bu tez çalışmasında elektrokimyasal kaplama metodu kullanılmıştır.

Metot uygulanmaya başlamadan önce kullanılacak olan FTO yine öncelikle deterjan ve ultra saf su ile bir tur yıkanmıştır. Daha sonra sırasıyla 0,1M HCl, etanol ve izopropanol içerisinde 15er dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Üçüncü aşamadan sonra ultrasonik banyodan çıkarılan FTO hızlı bir şekilde N₂ ile kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir.

FTO cam yüzeyinin iletken olan kısmı bir multimetre yardımıyla tespit edilmiş ve yüzeyin Pt kaplanacak kısmı dışındaki yerler bant ile kaplanmıştır. Elektrokimyasal kaplama metodu kullanılacağından Pt'in kaplamanın yapılacağı alan dışındaki kısımlarda

tam bir yalıtkanlık sağlamak için siyah elektrik bantı kullanılmış ve Şekil 2.17 ile gösterilmiştir.

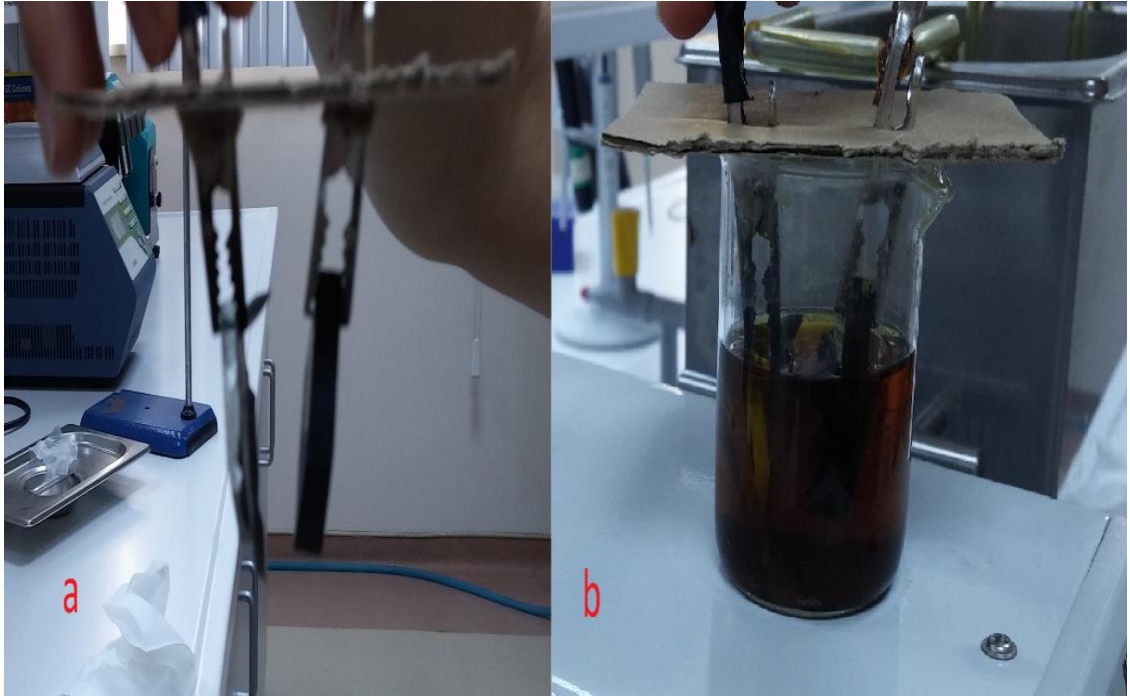


Şekil 2.17. FTO cam yüzeyin elektrokimyasal metot ile Pt kaplanması için siyah elektrik bandıyla hazırlanması.

Elektrokimyasal biriktirme için 1g amonyum heksakloroplatinat (IV) (%99,95 eser metal bazında) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, 5,2g sodyum fosfat dibazik ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 40ml ultra saf su içerisinde çözülür ve ph değeri 4,8'e ayarlanır. Hazırlanan çözelti Şekil 2.18 ile gösterilmiştir. Bu çözelti bir su banyosu yardımıyla 60°C' ye kadar ısıtılır [192]. FTO cam yüzeyiyle aynı boyutlarda kesilen bir grafit yüzey güç kaynağının anot ucuna, hazırlanan FTO'nun Pt kaplanacak olan yüzeyi, grafitte paralel olacak biçimde güç kaynağının katot ucuna bağlanır. Paralel halde ki FTO ve grafit yüzeyler çözeltinin içerisine daldırılır (Şekil 2.19). Güç kaynağı 4,6 volt, 0,1 amper olacak şekilde ayarlanır ve 30s çalıştırılır. Bu işlem sonunda Pt kaplama işlemi gerçekleştirilir. Çözeltiden FTO/Pt yüzey, yüzeyindeki kirliliğin temizlenmesi için 450°C'de 30dk sinterlenir ve kullanıma hazır hale gelir. Pt yüzeyler yaklaşık 12µm kalınlığa sahiptirler. Toplayıcı elektrotun son hali Şekil 2.20 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Elektrokimyasal Pt kaplama metodu için hazırlanan $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi.



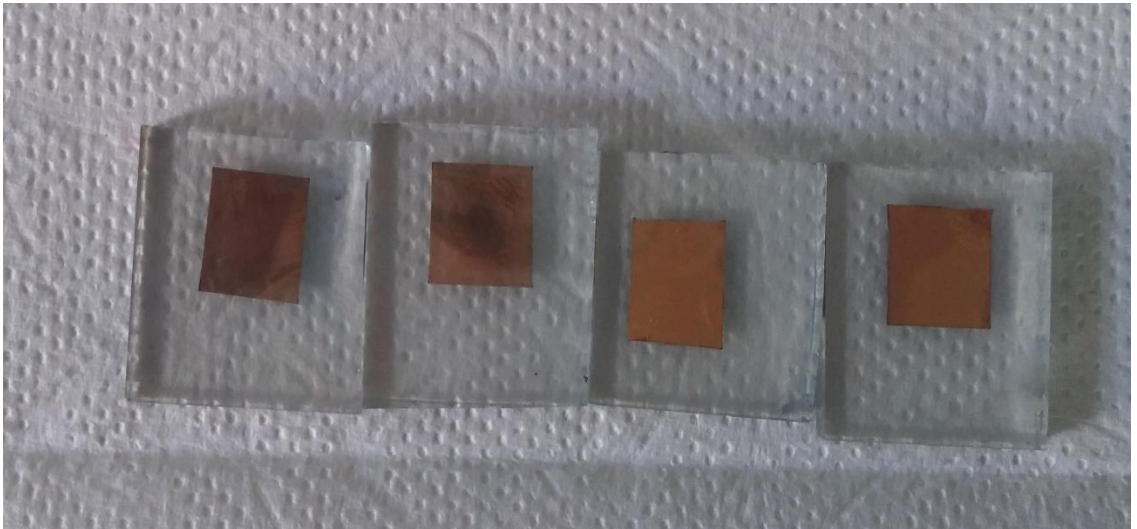
Şekil 2.19. a) FTO cam yüzeyin iletken kısmı ile ona paralel şekilde yerleştirilen grafit yüzeyin sırasıyla güç kaynağının anot ve katot ucuna bağlanmış hali, b) yüzeylerin hazırlanan çözelti içerisine yerleştirilmesi. (Güç kaynağının çalıştırılmasıyla açık turuncu rengindeki solüsyon meydana gelen birikim ile kahverengine dönüşmüştür.)



Şekil 2.20. 450°C’de sinterlenen FTO/Pt toplayıcı elektrotun son hali.

2.3.6. Altın (Au) Kaplama

Tez çalışması boyunca toplayıcı elektrot olarak Pt kaplamaya alternatif olarak kullanılan altın (Au) kaplama işlemi DUBİT’te bulunan Dentom Vacuum, Desk V model Sputter kaplama cihazı yardımıyla yapılmıştır. Sputter cihazı yüksek vakum altında katı haldeki Au’nun buharlaştırılması ile FTO cam yüzeye kaplanması şeklinde çalışır [193]. Sputter kaplama işleminden önce FTO yüzeylerin yine önceki bölümlerde anlatıldığı gibi temizlenmesi ve iletken yüzeylerinin, Au kaplanacak kısımları haricindeki bölümlerinin bant ile kaplanması gerekmektedir. Daha sonra FTO kaplı cam yüzey Sputter cihazına yerleştirilir. Cihaz öncelikle yaklaşık 7Torr basınç altına alınır. Au yüksek gerilim ile plazma haline geldikten sonra 3dk Au kaplama işlemi yapılır. Bu şekilde 1,5µm kalınlığında Au yüzeyler elde edilmiştir. Sputter kaplama ile elde edilen FTO/Au toplayıcı elektrot Şekil 2.21 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Sputter kaplama ile elde edilen FTO/Au toplayıcı elektrot yüzeyleri.

2.3.7. Redox Çiftlerinin (Elektrolit) Hazırlanması

Redoks çifti KNDGH performansını belirlemede çok önemli bir rol oynamaktadır. Redoks çiftinin görevi, oksitlenmiş KN'nın, rekombinasyonun önlenmesi için olabildiğince hızlı bir şekilde indirgenmesini sağlamaktır. Bu nedenle, ideal redoks çiftinin şu gereksinimleri karşılaması gerekir; KN rejenerasyonu için yeterli bir itici gücü muhafaza ederken, redoks çift potansiyeli KN molekülünün oksitlenmiş enerji seviyesinden daha az negatif olmalı, arabirimde yavaş elektron rekombinasyon kinetiğine, karşıt elektrotta hızlı elektron transfer kinetiğine sahip olmalıdır [194].

KNDGH'lerinde elektrolit boya rejenerasyonu için ve foto elektrot ile karşı elektrot arasındaki elektron naklini tamamlamak için gereklidir. Elektrolit, bir redoks çifti iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-), sülfat/polysülfat (S^{2-}/S_x^{2-}) ve organik bir çözücünden oluşan bir sıvı karışımdır [195]. Elektrolit için kullanılan çözücü, elektrolitin etkinliği için önemli bir kısıttır [196]. Bununla birlikte, çözücüler içerisinde asetonitrilin DSSC için başarılı ve verimli olduğu kanıtlanmıştır [197]. Asetonitril düşük viskoziteye ve iyot tuzu ve katkı maddeleri de dahil olmak üzere elektrolit bileşenlerini çözmek için iyi bir çözünürlüğe sahiptir [197]. I^-/I_3^- elektroliti DSCC ve KNDGH'lerinde şuna kadar en çok kullanılan elektrolittir. [198]. KNDGH için I^-/I_3^- elektrolitine alternatif olarak kullanılmaya başlanan redox çifti S^{2-}/S_x^{2-} 'dir [199].

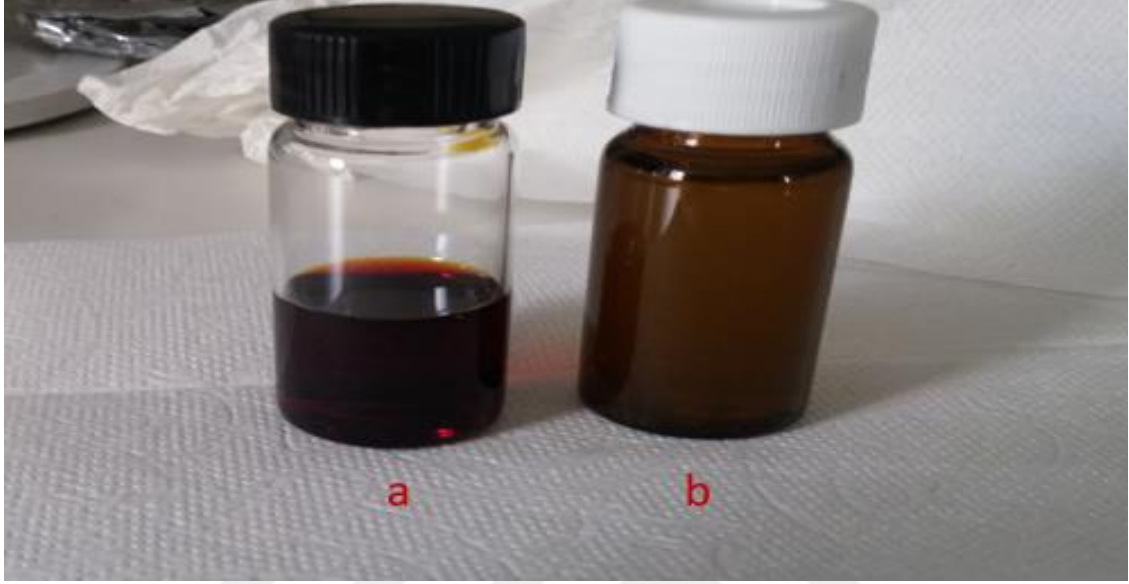
Bu tez çalışmasında I^-/I_3^- ve S^{2-}/S_x^{2-} elektrolitleri KNDGH tasarımında kullanılmış ve elektrolitin tasarlanan güneş hücresinin enerji dönüşüm verimliliği üzerindeki etkisi izlenmiştir.

I^-/I_3^- elektrolitini hazırlamak için 0,5M lityum iyodür (99,9 metal bazlı) (LiI) ve 0,05M iyot (%99,9 metal bazlı) (I_2) hacimce oranı 85:15 olan Asetonitril (% 99,8) (CH_3CN): valeronitril (%99,5) ($CH_3(CH_2)_3CN$) çözücü karışımında çözündürülürler. LiI ve I_2 'nin tamamen çözünebilmesi için çözelti yaklaşık 10dk ultrasonik banyoda bekletilir [138].

S^{2-}/S_x^{2-} elektrolitini hazırlamak için 0,25M sodyum sülfat (%99) (Na_2S), 0,1M sülfür (%99,8) (S) ve 0,1M sodyum hidroksit (>%97) (NaOH) kullanılır. 100ml'lik çözelti hazırlamak için 0,4g NaOH, 10ml ultra saf su içinde çözündürülür. Daha sonra 6g Na_2S ayrı bir kap içerisinde yine ultra saf suda çözündürülür. İki karışım tek bir kaptaki toplanır ve çözeltiye 0,32g S eklenir. Daha sonra karışımın toplam hacmi 100ml olacak şekilde ultra saf su çözeltiye eklenir ve 4 ile 5sa arasında kükürtün tamamen çözünmesi için ultrasonik banyoda bekletilir. Kükürt tamamen çözündükten sonra elektrolit KNDGH'lerinde

kullanılmak için hazır hale gelmiş olur.

Elde edilen her iki elektrolitin saklandığı şişeler alüminyum folyo ile iyice sarılarak güneş almayacak bir yerde saklanmışlardır. Elde edilen her iki elektrolitin görüntüsü Şekil 2.22 ile aşağıda gösterilmiştir.

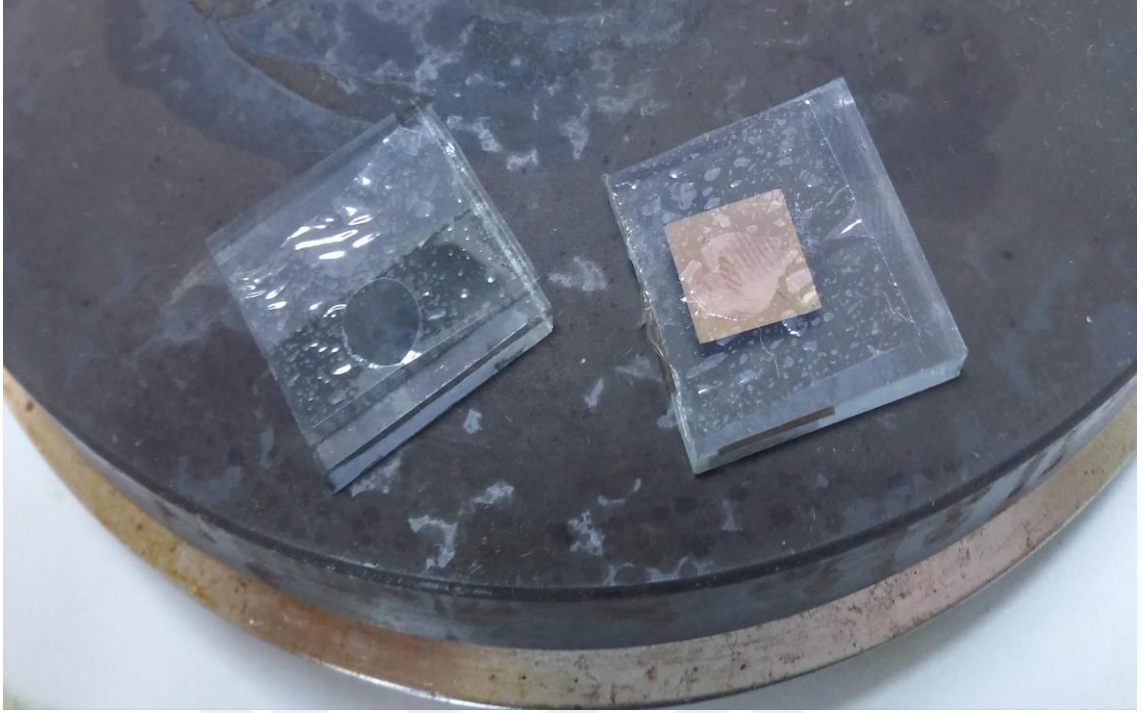


Şekil 2.22. Hazırlanan elektrolitlerin görüntüleri; a) I^-/I_3^- redoks çifti, b) S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftlerinin görüntüsü.

2.3.8. KNDGH'lerin Oluşturulması

Foto anot elektrotu, toplayıcı elektrotu ve redox çifti hazır olan KNDGH'lerinin son aşamasında bir sandviç şeklinde birleştirilmesi gerekmektedir. Ama birleştirme işlemi gerçekleştirilmeden önce hücre içerisinde meydana gelebilecek kısa devre oluşumlarını engellemek için iki elektrot yüzeyi arasına bir ara yüzey koymak gerekmektedir. Bu sebeple elektrot yüzeylerinde $TiO_2/CdTe$ ve Pt kaplı alanların yüzey alanları dışında kalan kısımların Solaronix firmasından alınan “Koruyucu Folyo ile Sıcak Kırırma Sızdırmazlık Filmi” ile kaplanmıştır. Bu yüzeyin kaplanması için toplayıcı elektrot üzerinde kaplı olan Pt yüzeyin dışında alanları kaplayacak şekilde film kesilir ve yüzey üzerine yerleştirilir. Toplayıcı elektrot ile yüzeyin kontak kurmasını sağlamak için yüzey $100\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtılır ve birkaç dakika bu şekilde bekletilir. Filmin altında hava kabarcıkları kalmaması için cam boru yardımıyla film üzerine baskı uygulanır. Ara yüzey eklenmesinden sonra FTO/Pt ve FTO/AU yüzeylerin son hali Şekil 2.23 ile aşağıda gösterilmiştir. Bu işlemde dikkat edilmesi gereken nokta sıcaklık ile yüzeyin erimesine engel olmaktır. Ara yüzey FTO/Au ve ya FTO/Pt yüzeye yapışmalı ama yüzeyde bir erime gerçekleştirmemelidir. Bu hususta

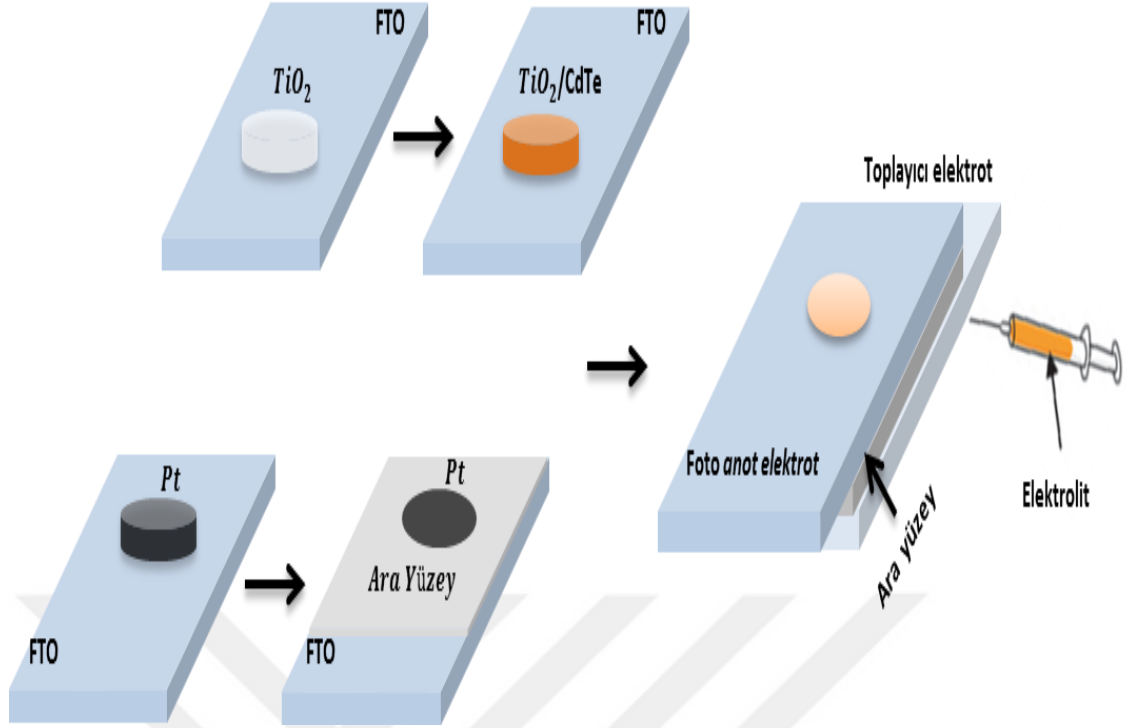
sıcaklık kontrolünün ve işlemin uygulanma süresinin iyi ayarlanması gerekmektedir.



Şekil 2.23. KNDGH'in sandviç yapısında foto anot ile toplayıcı elektrot arasında kısa devre oluşmasını engellemek için FTO/Pt ve FTO/Au yüzeye kaplanan ara yüzeyden sonra toplayıcı elektrotların son görüntüsü.

Şekil 2.23 de görüldüğü gibi ara yüzeyin FTO/Au ve ya FTO/Pt yüzeye kaplanması sırasında FTO/TiO₂/ CdTe KN yüzey alanına eş değer bir boşluk dışındaki alanların kaplanması gerekmektedir. Sadece yüzeylerin Foto anot ve toplayıcı elektrot bağlantılarının yapılabilmesi için yüzeylerde ince bir şeridin kaplanmadan kalması gerekmektedir.

KNDGH birleştirilmesi işleminde foto anot yüzey ile Pt yüzeyler iç kısımda kalacak ve üst üste gelecek şekilde bir sandviç gibi birleştirilir. Kıskaçları plastik olan iki adet çelik kıskaç ile elektrotlar sabitlenir. Daha sonra hazırlanan elektrolit bir şırınga yardımıyla bu iki yüzey arasına enjekte edilir ve CdTe KNDGH elde edilmiş olunur. Bu süreci açıklamak için çizilen şema Şekil 2.24 ile elde edilen KNDGH'lerin bazıları ise Şekil 2.25 ile aşağıda gösterilmiştir. Şekil 2.24'te görüldüğü gibi foto anot yüzey ve toplayıcı elektrot yüzeylerin arayüzey ile kaplı olmayan kısımları I-V ölçümlerini yapabilmek adına yüzeyin sağ ve sol kısımlarından çıkıntı yapacak şekilde bırakılmıştır. Bu yüzeyler multi metrenin kıskaçları ile tutturularak I-V ölçümleri yapılabilmektedir.



Şekil 2.24. KNDGH'lerin sandviç şeklinde birleştirilme işlemi. Birleştirmeden önceki iki elektrot arasına koruyucu folyo ile sıcak kıvrıma sızdırmazlık filmi ile ara bir yüzey konulur. FTO/ TiO_2 /CdTe yüzey ile FTO/Pt yüzeyler iç kısımda üst üste gelecek şekilde birleştirilir ve iki elektrot arasına elektrolit sıvısı enjekte edilir.



Şekil 2.25. Tasarlanan CdTe KNDGH'lerin son hali.

KNDGH'lerin verimlerini karşılaştırmak için birçok deneme yapılmıştır. Tasarlanan tüm KNDGH'ler Çizelge 2.2 ile gösterilmiştir. Bu tabloda amaç sütununda “X” ile gösterilen sütunda farklı türlerde tasarlanan hücrelerin verimleri kıyaslanarak elde edilmek istenen sonuçlar gösterilmiştir. X1 ile X11 arasındaki her basamakta hücre verimlerini arttırmak için yapılan aşamalar sırası ile verilmiş ve bir sonraki sütundaki amaç için bir önceki basamakta elde edilen en iyi sonuçla devam edildiğini göstermek için her bir satırda X imgesi kullanılarak hangi amaç üzerinden geldiği gösterilmiştir.

Tasarlanan hücrelerde öncelikle şırıngalı yöntemle sentezlenen ve Kanula metoduyla sentezlen aynı boyutta KN'lar hücre tasarımında kullanılmış ve sentezleme metodunun hücre tasarımına etkisi görülmeye çalışılmıştır (X1). Daha sonra daha verimli sonuçlar alınan yöntemle farklı boyutlarda sentezlenen KN'ların boyutlarının hücre verimine etkisini tespit etmek için hücreler oluşturulmuştur (X2). Sonraki aşamada CdTe KN'ların FTO/TiO₂ yüzeye kaplanması için uygulanan DA metodunda FTO/TiO₂ yüzeyin CdTe solüsyonu içerisindeki bekleme süresini (2sa-48sa) optimize edebilmek için yapılmıştır (X3). DA için ideal bekleme süresinin tespitinden sonra FTO ve TiO₂ yüzeylere yapılacak olan tedaviler karşılaştırılmış ve en verimli tedavi yöntemi tespit edilmeye çalışılmıştır (X4). Bir sonraki aşamada farklı miktarda klorür içererek pasivize edilmiş olan CdTe(CI) KN'ları kullanılmıştır. Bu aşamadaki amaç hangi klorür tedavisinin KNDGH verimi için daha iyi sonuçlar verdiğini tespit edebilmektedir (X5). Daha sonra TiO₂ kalınlığı (X6), ve kullanılacak olan toplayıcı elektrotun seçimi yapılmıştır (X7). CdTe KN'ın TiO₂ yüzeyine kaplama yöntemi olan DA kaplamaya alternatif olarak kullanılan ve bu tez çalışmasında ilk kez uygulanan hibrit kaplama yani öncelikle belirli bir süre DA kaplama yapıldıktan sonra spin kaplamayı içeren kaplama türünün karşılaştırılmasını ve hangi yöntemin daha verimli olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır (X8). Hücre sandviç yapısında bütün parçaları optimize edilen KNDGH için son aşamada kullanılan redoks çiftleri içinden hangisinin daha verimli sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (X9). Son aşamada ise MPA ve n-butylamine pasifleştirme yapılan (farklı sentezleme yöntemleriyle elde edilmiş CdTe KN'lar için) CdTe KN'lar ile elde edilen KNDGH'leri ile klorür tedavisi yapılmış CdTe KNDGH hücreleri karşılaştırılmıştır (X10). Bu 10 aşamalı deneysel çalışma sonucunda tez için elde edilen en yüksek verimli KNDGH elde edilmesi planlanmıştır. Güneş hücreleri tasarımlarında sorunlar ile karşılaşmamak ve daha tutarlı sonuçlar elde edebilmek için her bir sütunda gösterilen KNDGH'lerden beşerli gruplar halinde çalışılmıştır.

Çizelge 2.2. Tez çalışması boyunca tasarlanan farklı tipteki KNDGH'lerin ve onların parametrelerinin hangi amaçlar için değiştirildiğini gösteren, KNDGH tasarımının izlendiği yolu gösteren detaylı tablo.

No	Foto-Anot	TiO ₂ Kalınlığı	TiO ₂ Tedavisi	CdTe Kaplama Tekniği	Kaplama Süresi (saat)	Elektrolit	Toplayıcı Elektrot	AMAC (X)
1	CdTe(3,2nm) (Klasik)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X1-Bu aşamada amaç sentezleme metoduna göre hangi KN'nin KNDGH için daha verimli olduğunu tespit etmektir
2	CdTe (3,14nm)(Kanula)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
3	CdTe X1 (2,80nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X2-Bu aşamada X1 ile belirlenen metod ile
4	CdTe X1 (2,99nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	sentezlenen CdTe
5	CdTe X1 (3,14nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	KN'lardan hangi boyutun
6	CdTe X1 (3,29nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	KNDGH verimi için en
7	CdTe X1 (3,40nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	ideal olduğu tespit
8	CdTe X1 (3,58nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	edilecektir,
9	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	4	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X3- Bu aşamada DA
10	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	8	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	metodunda FTO/TiO ₂
11	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	yüzeyin CdTe ile
12	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	kaplanması için solüsyon
13	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	36	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	içerisinde optimum
14	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	48	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	bekleme süresi tespit edilecektir,
15	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X4- Bu aşamada FTO ve
16	CdTe X1X2	10µm	TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	TiO ₂ yüzeyine yapılan
17	CdTe X1X2	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	tedavinin optimizasyonu
18	CdTe X1X2	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	yapılacaktır,
19	CdTe(Cl) (12 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	

Çizelge 2.2 (devam).

20	CdTe(Cl) (24 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X5- Bu aşamada farklı klorür miktarlarında uygulanan klorür tedavisiyle elde edilen CdTe(Cl) KN'lardan hangisinin KDDGH için daha verimli sonuç verdiği tespit edilmeye çalışılacaktır,
21	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
22	CdTe(Cl) (48 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
23	CdTe(Cl) (60 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
24	CdTe(Cl) (96 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
25	CdTe X5	7µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X6- Bu aşamada TiO ₂ kalınlığının KNDGH üzerindeki etkisi ve en ideal TiO ₂ kalınlığı tespit edilmeyi amaçlanmaktadır
26	CdTe X5	10µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
27	CdTe X5	14µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
28	CdTe X5	16µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
29	CdTe X5	22µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
30	CdTe X5	58µm	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	
31	CdTe X5	X6	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	X7- Bu aşamadaki amaç toplayıcı elektrot olarak hangi malzemenin daha kullanışlı olduğunu belirlemektir,
32	CdTe X5	X6	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	
33	CdTe X5	X6	X4	Daldırma	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	X7	X8- Bu aşamada CdTe'in TiO ₂ üzerine kaplanması için iki yöntem karşılaştırılacaktır,
34	CdTe X5	X6	X4	Hibrit	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	X7	
35	CdTe X5	X6	X4	X8	X3	I ⁻ /I ₃ ⁻	X7	X9- Bu aşamada redoks çiftleri karşılaştırılacaktır,
36	CdTe X5	X6	X4	X8	X3	S ²⁻ /S _x ²⁻	X7	

Çizelge 2.2 (devam).

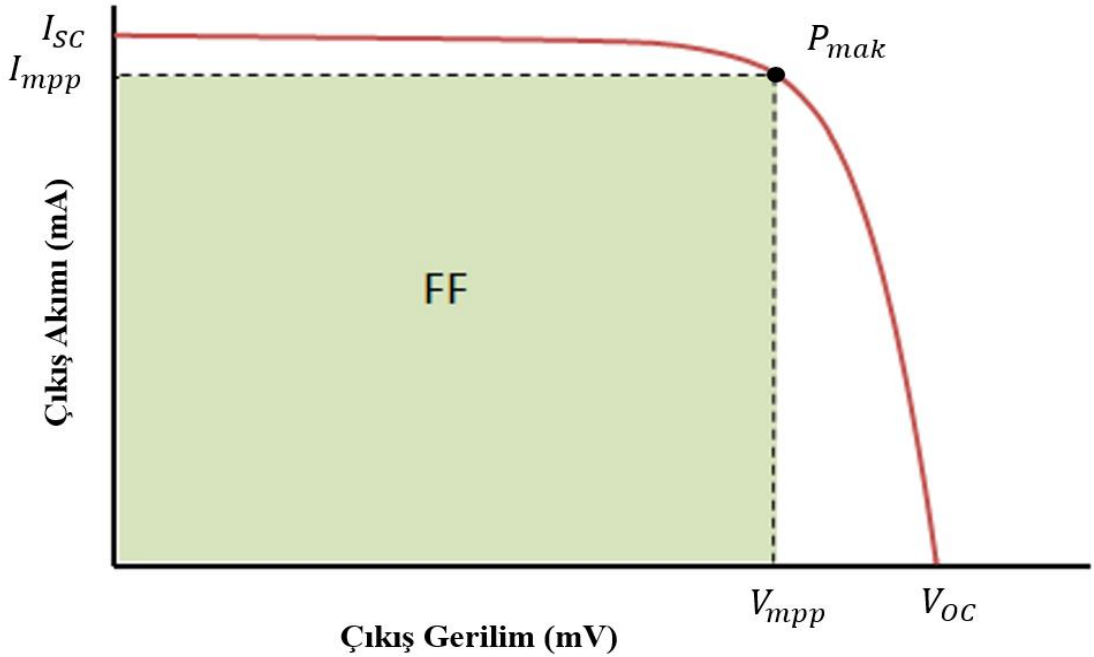
37	CdTe (30s) (Kanula)(MPA)	X6	X4	X8	X3	X9	X7	X10- Bu aşamada uygulanan diğer pasifikasyon işlemleri ile elde edilen CdTe KN'lar ve CdTe(Cl) KN kullanılarak en verimli KNDGH elde edilmeye çalışılacaktır
38	CdTe (30s) (Kanula)(n-Buty)	X6	X4	X8	X3	X9	X7	
39	CdTe X10	X6	X4	X8	X3	X9	X7	X11- Tez çalışması boyunca elde edilen ve tekrarlanabilir sonuçlar veren en verimli KNDGH

2.4. KNDGH KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ

Bu bölümde Çizelge 2.2 gösterildiği gibi tasarlanan KNDGH'ler üzerine yapılmış olan analizler anlatılacaktır. Bölümün ilk kısmında KNDGH için verim hesabının nasıl yapıldığı teorik olarak anlatılacaktır. Daha sonra tasarlanan KNDGH'lerinin karakterizasyonu ve verim analizi için gerekli olan akım-gerilim (I-V) ölçümlerinin nasıl yapıldığından bahsedilecektir. Tasarlanan hücrelerin gelen foton dönüşüm verimini belirleyen “Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi” (IPCE) analizinin nasıl yapıldığından bahsedilecektir. Bölümün son kısmında ise hazırlanan elektrotlara taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV-vis spektroskopisiyle uygulanan analizlerden söz edilecektir.

2.4.1. KNDGH Karakterizasyonu

Bir güneş hücresi için akım-gerilim eğrisi Şekil 2.26 ile aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Bir güneş hücresi için akım-gerilim eğrisi.

Akım-gerilim eğrisinde bilinmesi gereken parametreler şu şekilde sıralanabilir;

Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Güneş hücresinin açık devre gerilimi, akım sıfırken güneş hücresinin sağlayacağı maksimum gerilimdir. Başka bir deyişle, hücrede herhangi bir yük uygulanmadan alınan gerilimdir [200].

Kısa Devre Akımı (I_{sc}): Bir güneş hücresinin kısa devre akımı, sıfır dirençli bir yük

altında gerilim sıfırken güneş hücresinin maksimum akımıdır diğer bir deyişle hücre boyunca serbest akış veya sıfır potansiyel düşüştür [200].

Maksimum Güç Noktasındaki Gerilim (V_{mpp}): Hücresinin I-V eğrisinden çıkarılan güç-gerilim (P-V) eğrisi için maksimum güç noktasındaki gerilim değeridir [201].

Maksimum Güç Noktasındaki Akım (I_{mpp}): Hücresinin I-V eğrisinden çıkarılan güç-gerilim (P-V) eğrisi için maksimum güç noktasındaki akım değeridir [201].

Dolum Faktörü (FF): Maksimum güç noktasındaki değerin, $V_{OC} \times I_{SC}$ değerine oranı olarak tanımlanır ve Denklem (2.12) ile aşağıda gösterilmiştir.

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{SC} \times V_{OC}} = \frac{P_{max}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad (2.12)$$

Verim (η): Güneş hücreleri için verim, ışık ile hücre yüzeyine gelen enerji potansiyelinin ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürülebildiğinin göstergesidir. Denklem (2.13) ile gibi hesaplanır;

$$\eta = \frac{P_{maks}}{P_G} \quad (2.13)$$

Burada P_G ölçüm güneş hücresi üzerine gelen ışınlam miktarını göstermekle birlikte değeri $1000W/m^2$ ya da $100mW/cm^2$ 'dir.

Güç Dönüştürme Verimi (PCE)(η %) = Hücresinin oluşturduğu maksimum güç ile gelen ışık gücü arasındaki oranı belirler. Verim ifadesinin yüzdece değeridir. Denklem (2.14) ile bu gösterilmiştir.

$$PCE = \eta \% = \frac{P_{maks}}{P_G} \times 100 = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_G} \times 100 \quad (2.14)$$

Deney boyunca tasarlanan tüm KNDGH'lerin I-V ölçümleri Sakary Üniversitesi'nde bulunan bilgisayar destekli güç kaynağı (Keithley 2400 güç kaynağı), 150W güneş simülatörü (Newport, 96000) ve Labview'de hazırlanmış veri işleme yazılımı yardımıyla alınmıştır. Gelen ışığın yoğunluğu, standart bir Si dedektörü (Newport, 918D-SL-OD3) ve bir optik güç ölçer (Newport, 1917-R) kullanılarak kalibre edilmiştir. Alınan tüm veriler ORİGIN PRO 8 ve Excel'de düzenlenmiş ve grafik haline getirilmiştir.

J-V ölçüm işlemlerinde en ideal sonucu alabilmek için, KNDGH elektrotları simülatörün

yanında birleştirilmiş ve elektrolitler analizden hemen önce elektrotların arasına enjekte edilmiştir.

2.4.2. Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (IPCE) Ölçümleri

Bir güneş hücresinin dış kuantum verimliliği (EQE) (IPCE), toplanan ışıqla üretilen taşıyıcıların, gelen ışıql fotonlarının sayısına oranı olarak tanımlanır. Dolayısıyla her gelen fotonundan bir elektron-boşluk çifti üretme ihtimalini ölçer [202]. IPCE değeri güneş hücresinin monokromatik aydınlatma altında ürettiği fotoakım oranının, hücre yüzeyine gelen foton akılarına oranı olarak hesaplanır [203]. Bu ölçüm elde edilen güneş hücresinin farklı dalga boylarındaki performansı test etmek için önemli parametrelerden biridir. IPCE hesabı Denklem (2.15)'te gösterildiği gibi yapılabilir;

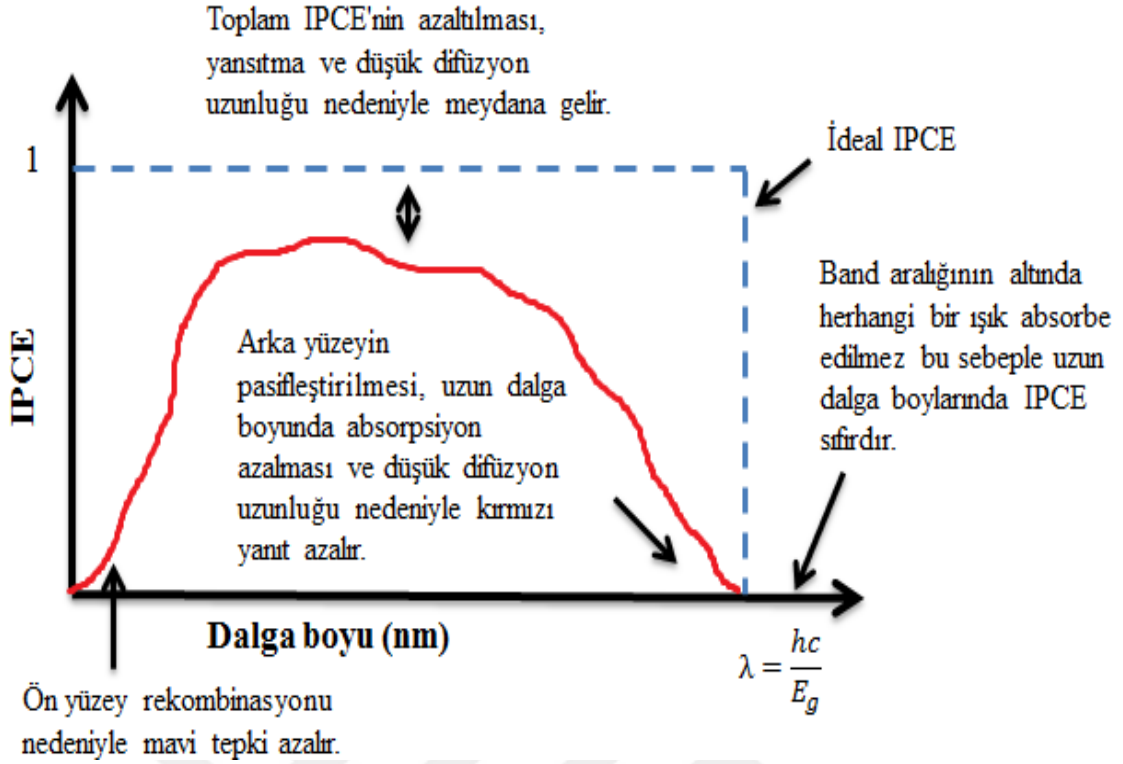
$$IPCE = \frac{n_{elektron}(\lambda)}{n_{foton}(\lambda)} = \frac{\frac{I_{sc}(\lambda)}{e}}{\frac{\phi(\lambda)}{h\nu}} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{e \cdot \phi(\lambda)} \cdot \frac{hc}{\lambda} \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte $n_{foton}(\lambda)$, hücre yüzeyine belirli bir dalga boyunda düşen foton sayısı, $n_{elektron}(\lambda)$, hücrede oluşan elektron-boşluk çiftlerinin sayısını göstermektedir. Yine bu eşitlikte $I_{sc}(\lambda)$ güneş hücresinin belirli bir dalga boyunda üretmiş olduğu kısa devre akım değerini gösterirken, $\phi(\lambda)$ aynı dalga boyunda hücre yüzeyine gelen ışıql radyasyon yoğunluğu, h , Plank sabiti ($6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-1}$), c , ışıql hızı ($2,998 \text{ ms}^{-1}$), e , elektron yükünü ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$) ifade etmektedir. Öyle ki değeri bilinen sabitler Denklem (2.15)'de yerine konulduğunda IPCE ifadesi Denklem (2.16) ile gösterilen son halini alır;

$$IPCE = 1240 \cdot \frac{I_{sc}(\lambda)}{\phi(\lambda) \cdot \lambda} \quad (2.16)$$

Elde edilen KNDGH için yapılan IPCE analizlerinde 300W Xenon lamba ve Gemini 180 monokromatör kullanılmıştır. Işıql şiddeti 1000 W/m^2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca monokromatörden sonra gelen ışıql ikiye bölünmüştür. Bu şekilde bir tarafta tasarlanan KNDGH ışıqla maruz bırakılırken diğer tarafta standart bir silisyum güneş hücresi üzerinden gelen ışıqlın dalga boyuna göre radyasyon yoğunluğu tespit edilmiştir.

IPCE ölçümleri için açıklamalı olarak çizilen örnek bir görüntü Şekil 2.27 ile Burada dalgaboyuna göre meydana gelen kayıplar ideal IPCE grafiği üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.27. IPCE ölçüm sonuçları için çizilecek olan grafiğin detaylı bir örneği.

2.4.3. UV-vis ölçümleri

Sentezlenen KN'ların karakteristiğini çıkartmak için kullanılan UV-vis spektroskopisi bu aşamada FTO/TiO₂ yüzeye kaplanan KN'ların karakteristik eğrilerini çıkarmak için kullanılmıştır.

Tez çalışmasında yüzeyler için UV-vis ölçümleri DÜBİT'te bulunan UV-1800 Shimadzu UV-vis Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. UV-Vis ölçümleri FTO yüzey, TiCl₄ Tedavisi yapılmış yüzey, FTO/TiCl₄/CdTe KN kaplı yüzey ve klorür tedavisi yapılmış FTO/TiCl₄/CdTe(CI) yüzeyler için yapılmış ve tek bir grafik ile verilmiştir. Bu ölçümlerin amacı yüzeyin absorbans değerini ve yüzeye kaplı olan KN'nın bu absorbansa ne kadar etki ettiğini tespit edebilmektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tezin bu bölümü Materyal Metot Bölümünde anlatılan deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda elde edilen bulguları içermektedir. Bu bölümün akışında öncelikle klasik metotla sentezlenen CdTe KN'lar, Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lar ve klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar için yapılan karakterizasyon çalışmaları şekil ve çizelgeler eşliğinde verilmiştir. Daha sonra daha net bir gösterge olarak bu 3 sentez şeklinin karakterizasyon çalışmaları için yapılan karşılaştırılmalı bulguları sunulmuştur. Daha sonra sentezlenen CdTe KN'ların foto sensör olarak kullanıldığı KNDGH tasarımı ve bu hücre çalışmalarından elde edilen bulgular paylaşılmıştır. KNDGH'leri için bulgular Çizelge 2.2 ile gösterilen sıralama ile verilmiştir. Bölümün en son kısmında, tasarlanan tüm KNDGH'lerinin karakteristik bilgilerini içeren detaylı bir çizelge sunulmuştur.

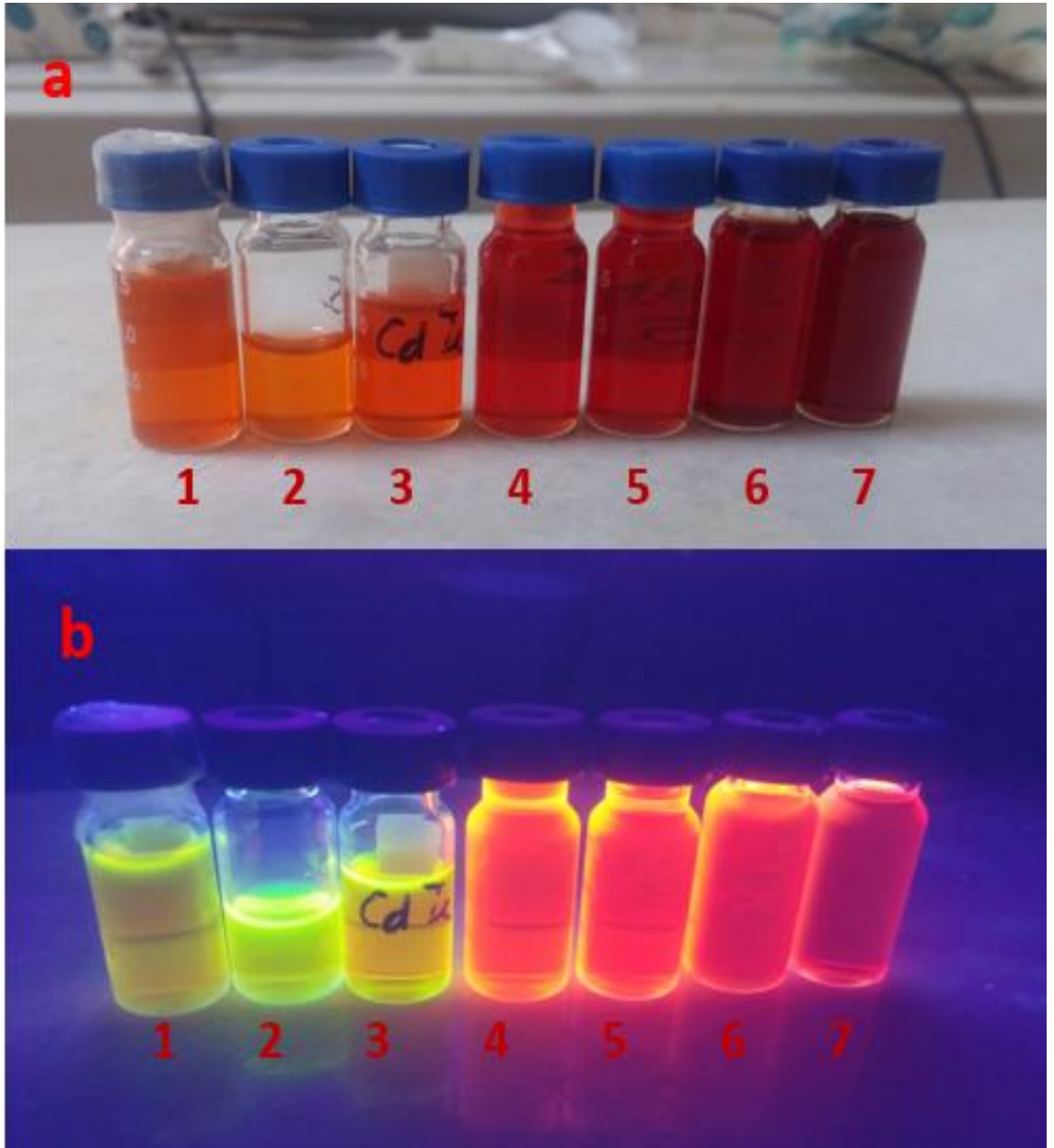
3.1. SENTEZLENEN KN'LARIN OPTİKSEL KARAKTERİZASYONU

3.1.1. Klasik Metot ile Sentezlenen CdTe KN'ların Karakterizasyon Çalışmaları

Klasik sentezleme metoduyla CdTe KN'ların sentezlenmesi için izlenen yol kısaca şu şekilde anlatılabilir; öncelikle Cd-tetradesilfosfonat öncüsü hazırlanmıştır. Bunun için kadmiyum oksit (CdO) (0,0326g), TDPA (0,139g) ve oktadekan (ODE) (10mL) üç boyunlu bir balon içerisinde karıştırılmıştır. Balon vakum altına alınarak 100°C'de 45dk kırmızı kahverengi bir renk alana kadar bekletilmiştir. 45dk'nın sonunda balona N₂ verildikten sonra solüsyon 315°C'ye kadar ısıtılmış solüsyon berrak bir görüntü elde ettiğinde solüsyon sıcaklığı 290°C'ye düşürülerek çekirdek büyümesi için uygun hale getirilmiştir. Bu süre zarfında eş zamanlı olarak TOP-Te öncüleri başka bir 3 boyunlu balon içerisinde hazırlanmıştır. Bu öncünün hazırlanması için TOP (2,5mL), ODE (5mL) ve Te (0,066g) karıştırılmıştır. Karışım vakum altında 100°C'de 45dk boyunca ısıtılmış ve soluk yeşil bir çözelti elde edilmiştir. 45dk sonunda balona N₂ verilmiş, sıcaklığı 200°C'ye kadar çıkarılmış ve solüsyon bu sıcaklıkta sabitlenmiştir. Her iki çözelti de hazır olduğunda TOP-Te öncüleri cam bir şırınga yardımıyla balon içerisinde alınmış ve hızlı bir şekilde Cd-tetradesilfosfonat öncülerinin bulunduğu 290°C'deki solüsyon içerisine enjekte edilmiştir. Bu anda sıcaklık yaklaşık 260°C'de sabitlenmiş ve CdTe KN büyümesi başlamıştır. Farklı temiz şırıngalar ile 30s, 1dk, 2dk, 3dk, 4dk, 5dk ve 6dk reaksiyon

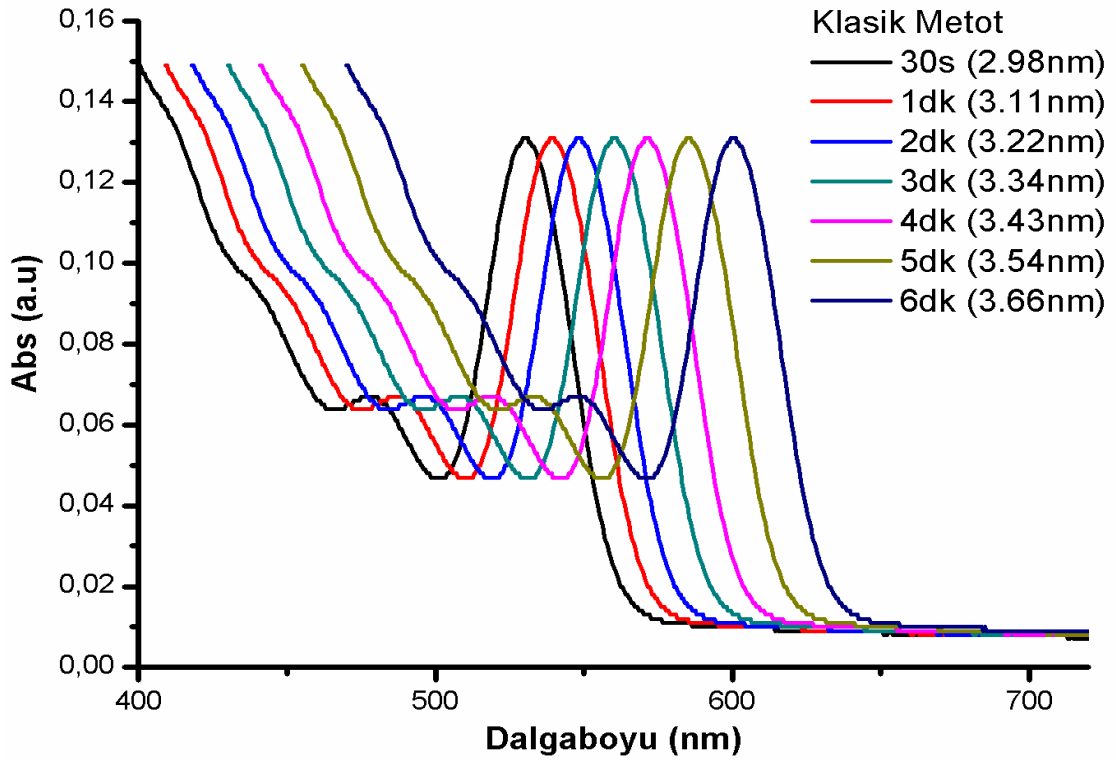
sürelerinin her birinde 2,5 ml hacminde CdTe balon içinden çekilmiş ve cam viallara konulmuştur. Her bir viala 5ml kuru tolüen eklenmiş ve analizler için beklemeye alınmışlardır.

KNDGH tasarımlarımda tek bir boyutta ki CdTe KN ile çalışılacağı zaman istenilen reaksiyon süresinde gerekli olan ml kadar CdTe KN balon içerisinden alınmıştır. Farklı büyüme zamanına sahip Klasik metot ile sentezlenmiş CdTe KN'ların gün ışığında ve floresans ışık altındaki görüntüleri Şekil 3.1 ile aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Klasik metot ile sentezlenen farklı reaksiyon zamanlarına (boyutlara) sahip CdTe KN/Toluen karışımların a) gün ışığı altında görünüşleri, b) floresans ışık altında görünüşleri. (1-7 aralığı 30s ile 6dk reaksiyon zamanlarını göstermektedir.)

Sentezlenen CdTe KN'lar ile öncelikle UV-vis spektroskopi ve PL spektroskopi analizleri metot kısmında anlatılan yöntemler ile yapılmıştır. UV-vis ve PL sonuçlarının anlaşılabilirliğini kolaylaştırmak için pik noktaları aynı absorbans ve emisyon değerlerinde verilmiştir. Absorbans grafiği CdTe KN'ların elektron geçişlerinin tespiti, enerji bant aralıklarının belirlenebilmesi ve boyutlarının teoriksel olarak hesaplanabilmesi için yapılmıştır. Şekil 3.2 ile klasik sentezleme metoduyla 30s-6dk aralığında reaksiyon sürelerine sahip 7 CdTe KN'nın UV-vis spektroskopi sonuçları gösterilmiştir.



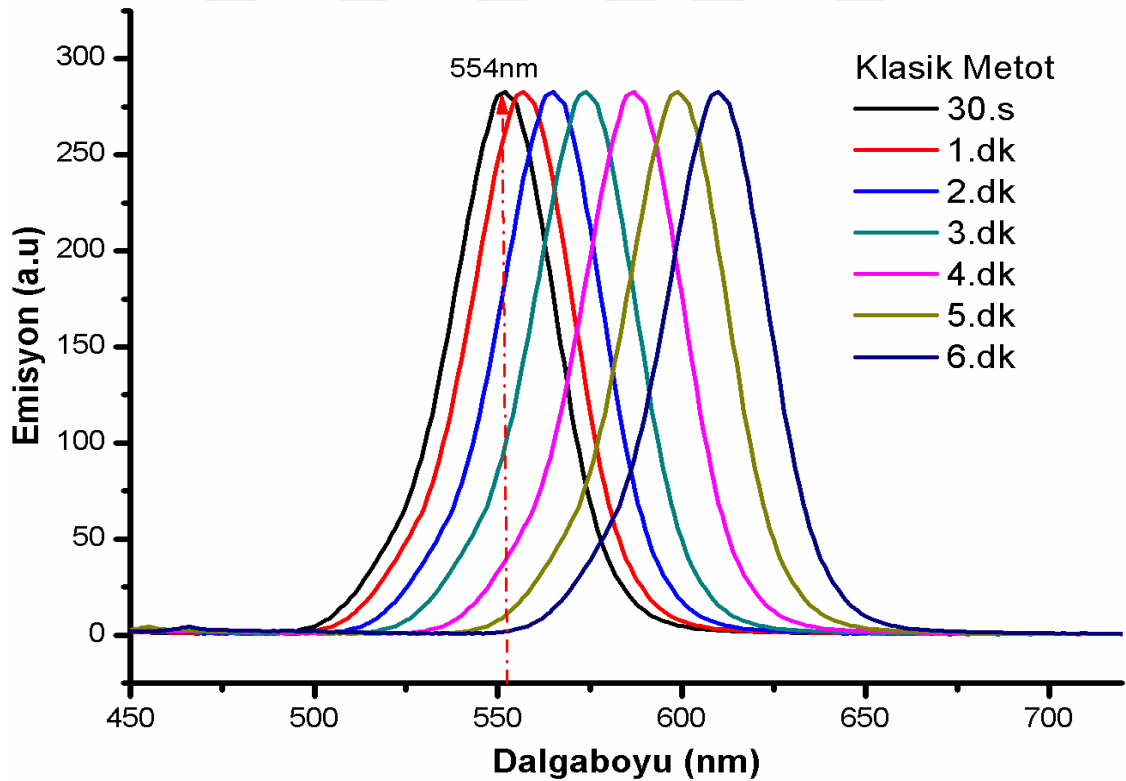
Şekil 3.2. Klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'ların reaksiyon zamanına bağlı büyümesini gösteren UV-vis Spektroskopi sonuçları.

UV-vis spektroskopi sonuçlarına göre 30s büyüme reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar 530nm'de pik verirken 6dk reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar 602nm'de pik vermişlerdir. UV-vis sonuçları reaksiyon süresine bağlı olarak CdTe KN'ların boyutlarının arttığını gösterdiği gibi literatürdeki CdTe KN'ların spektroskopi sonuçları ile de tutarlılık göstermektedir [204], [205]. Sentezlenen CdTe KN'ların absorbans pik değerinin dalgaboyunun artması CdTe KN'nın band aralığının azaldığını, boyutunun ise azaldığını göstermektedir [206].

UV-vis spektroskopi sonuçları ışığında elde edilen pik değerleri ve Denklem (1.10) kullanılarak CdTe KN'ların boyutları hesaplanmıştır. Boyutlar Şekil 3.2'de grafik

göstergesinde verilmiş olup KN boyutları 2,98nm ile 3,66nm aralığında değişmektedir. CdTe KN'ların boyutları arttıkça kırmızıya doğru kayış, absorbans grafiğinden net bir şekilde görülmektedir. Bu kırmızıya sentezlenen CdTe KN için absorbans dalgaboyunun ve boyutunun büyüdüğü, boyut büyümesine bağlı olarakta kuantum sınırlam etkisinin azaldığını göstermektedir. Murray ve ark. organometalik klasik metot ile sentezledikleri CdTe KN'lar için en düşük pik değerini 600nm seviyesinde görmüşlerdir. Sentezledikleri en düşük CdTe KN'nın boyutu ise 3,66nm olarak hesaplanmıştır [69]. Gaponik ve ark. ise su bazlı CdTe KN sentezi ile KN boyutunu 2nm'den daha küçük seviyelere kadar indirebilmişlerdir [207]. Yapılan tez çalışmasında klasik metotla sentezlenen CdTe KN'lar için elde edilen en küçük KN boyutu ise 2,98nm olarak bulunmuş olup, literatürde su bazlı sentezle elde edilmiş daha küçük boyutlu CdTe KN'lar mevcuttur öyle ki su bazlı sentezde Te ve Cd materyalleri olarak kullanılan farklı malzemeler boyut kontrolünü arttırmaktadır [208], [209].

Benzer bir şekilde Şekil 3.3 ile klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'ların PL spektroskopisi sonuçları verilmiştir.

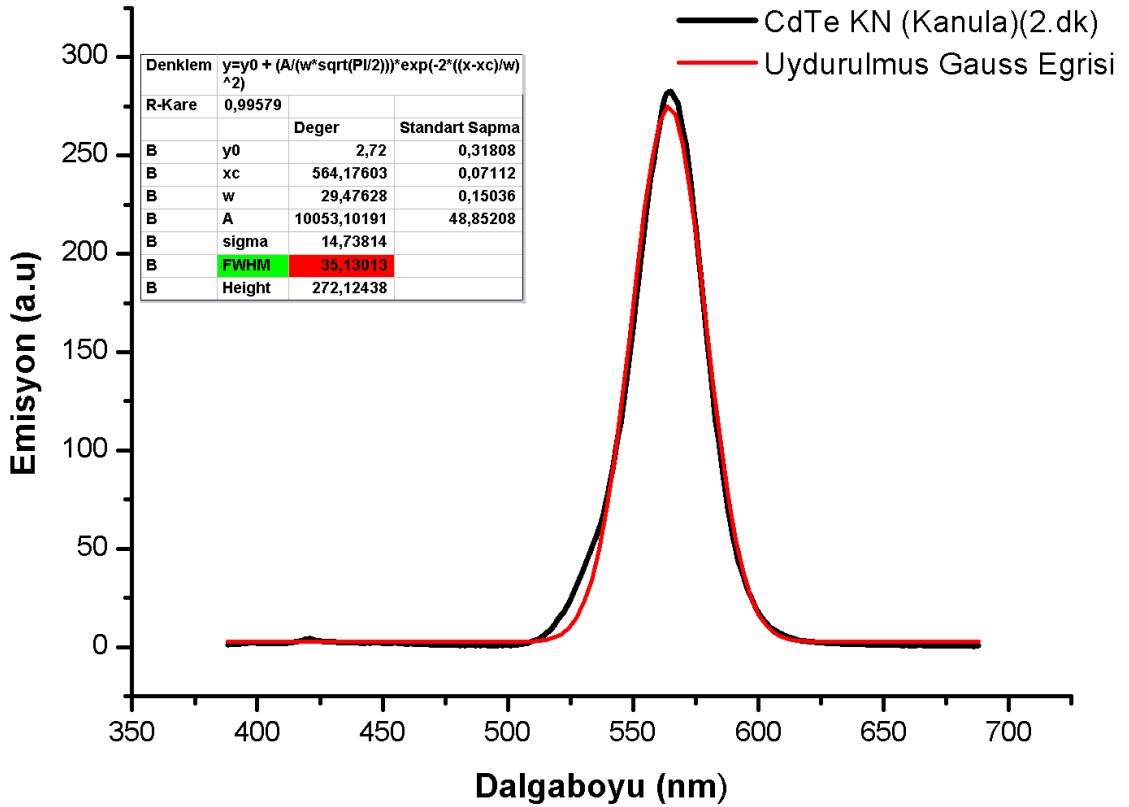


Şekil 3.3. Farklı büyüme zamanlarında elde edilen CdTe KN'lar için PL sonuçları.

Sentezlenen CdTe KN'ların reaksiyon süresinin artmasıyla emisyonların kırmızı dalgaboylarına kaydığı, tek, dar ve yoğun emisyon piklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

PL pik eğrileri literatürdeki CdTe KN'ların PL pik değerleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır [204], [205]. Tez çalışmasında klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'ların en küçük boyutta olanının (30s reaksiyon süresine sahip olan) 554nm'de PL piki verdiği tespit edilmiştir.

PL Spektroskopisi sonuçlarından faydalanılarak sentezlenen CdTe KN'nın FWHM değerleri ORİGİN PRO 8 programı ile hesaplanmıştır. 7 farklı reaksiyon zamanına sahip numune alındığından tezde reaksiyon süresine göre ortadaki CdTe KN'lar yani 2dk büyüme reaksiyon süresine sahip CdTe KN için FWHM değerleri verilmiştir. Klasik metot ile sentezlenen, 2dk reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar 35,13nm FWHM değeri elde edilmiş ve Şekil 3.4 ile bu hesaplama gösterilmiştir.



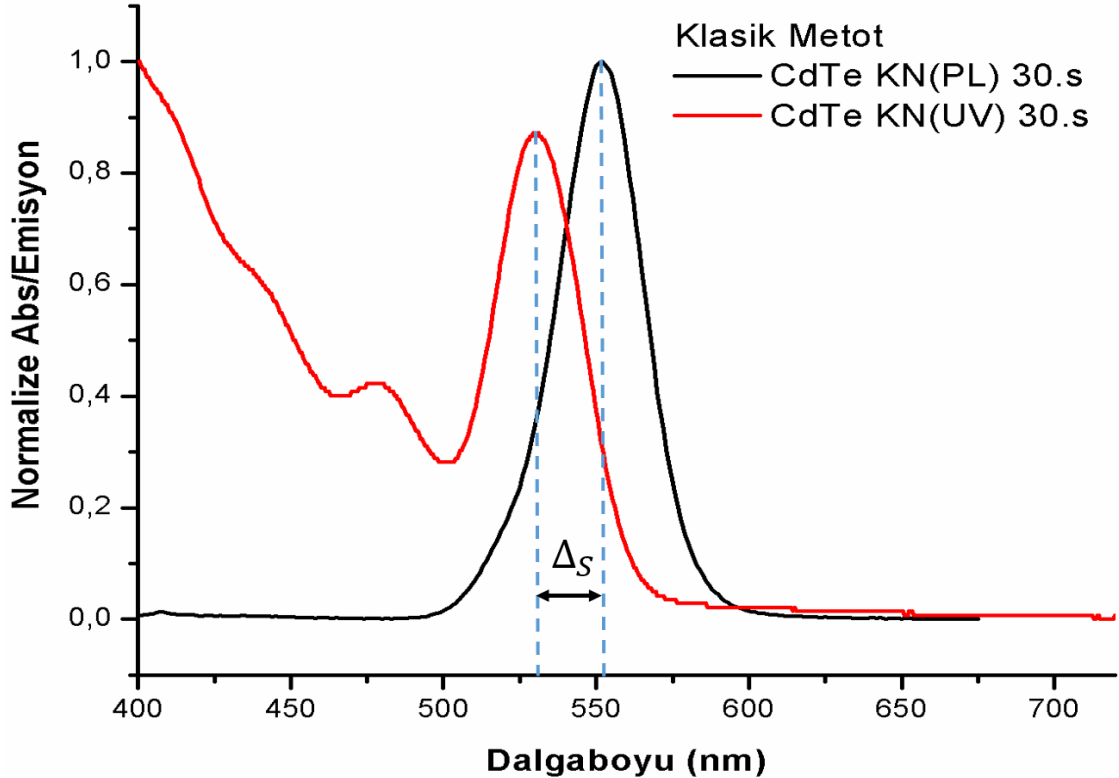
Şekil 3.4. Klasik metot ile sentezlenen CdTe KN PL spektroskopisi sonuçlarını ile FWHM hesabı.

Literatürde CdTe KN'lar için daha büyük ve daha küçük FWHM değerine sahip çalışmalar mevcuttur [210], [211]. Örneğin Li ve ark. mikrodalga ışıma ile kontrol edilebilir sıcaklık yardımıyla CdTe KN sentezlemişlerdir. Bu çalışma boyunca sentezlenen CdTe KN'ların FWHM değeri 30-85nm aralığında büyük değişkenlik göstermiştir [212]. Wang ve ark. TGA kaplı CdTe KN sentezini su bazlı yapmışlardır.

Sentez için one-pot metodunu kullanılırken tellür (Te) kaynağı olarak Te tuzu veya Al_2Te yerine Na_2TeO_3 kullanmışlar FWHM değerini su bazlı CdTe KN'lar için 33nm seviyesine indirmişlerdir. [213] Tez çalışmasında klasik sentezlemen metoduyla elde edilen 35,13nm FWHM değeri literatürdeki çalışmalar için iyi bir değer olsa da geliştirilebilir bir değerdir.

Sentezlenen KN'nın optiksel karakterizasyonunun belirlemede FWHM değeri kadar önemli olan bir diğer olgu da stoke kaymasıdır. Stoke kayması temel olarak aynı elektronik geçişlere sahip olan bir malzemenin absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi sonucunda elde edilen eğrilerin maksimum noktaları arasındaki fark olarak ifade edilebilir. Öyle ki bir foton tarafından uyarılan atomda bir elektron iletim bantına geçer, elektronun eski yerine gelmesi için foton yayması gerekmektedir. İşte bu yayılan ışık ile absorblanan fotonun arasındaki enerji farkı stoke kayması olarak tanımlanabilir. KN gibi foto sensör olarak kullanılması planlanan malzemelerde Stoke kaymasının büyük olması istenen bir durumdur [214], [215].

Klasik metot ile sentezlenen 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN için stoke kayması değeri 21nm olarak hesaplanmış ve Şekil 3.5 ile aşağıda gösterilmiştir.

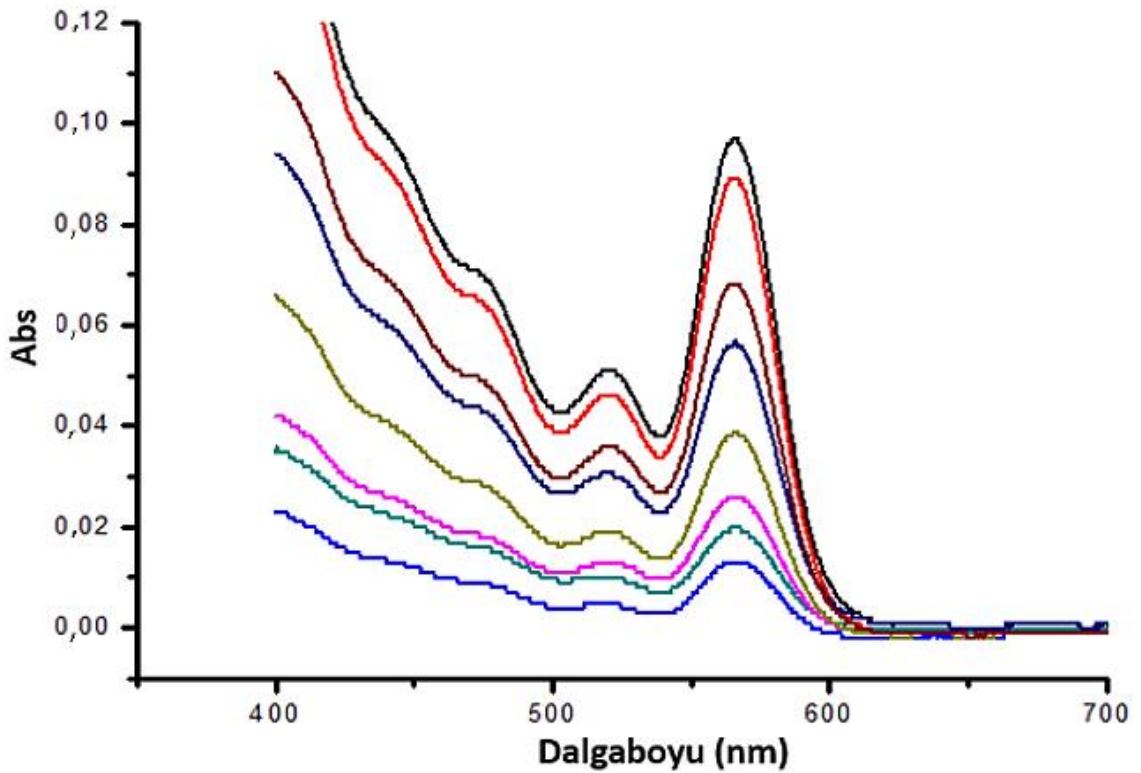


Şekil 3.5. Klasik yöntem ile sentezlenen CdTe KN için 30s büyümesi reaksiyonu için Δ_S , stoke kayması.

Page, yaptığı çalışmada sentezlenen 3,4nm organometalik CdTe KN için stoke kaymasını 24nm olarak bulmuştur [216]. Bu durum 21nm'lik stoke kaymasının literatür ile uyumlu olduğunu fakat kısmen daha düşük seviyede kaldığını göstermiştir.

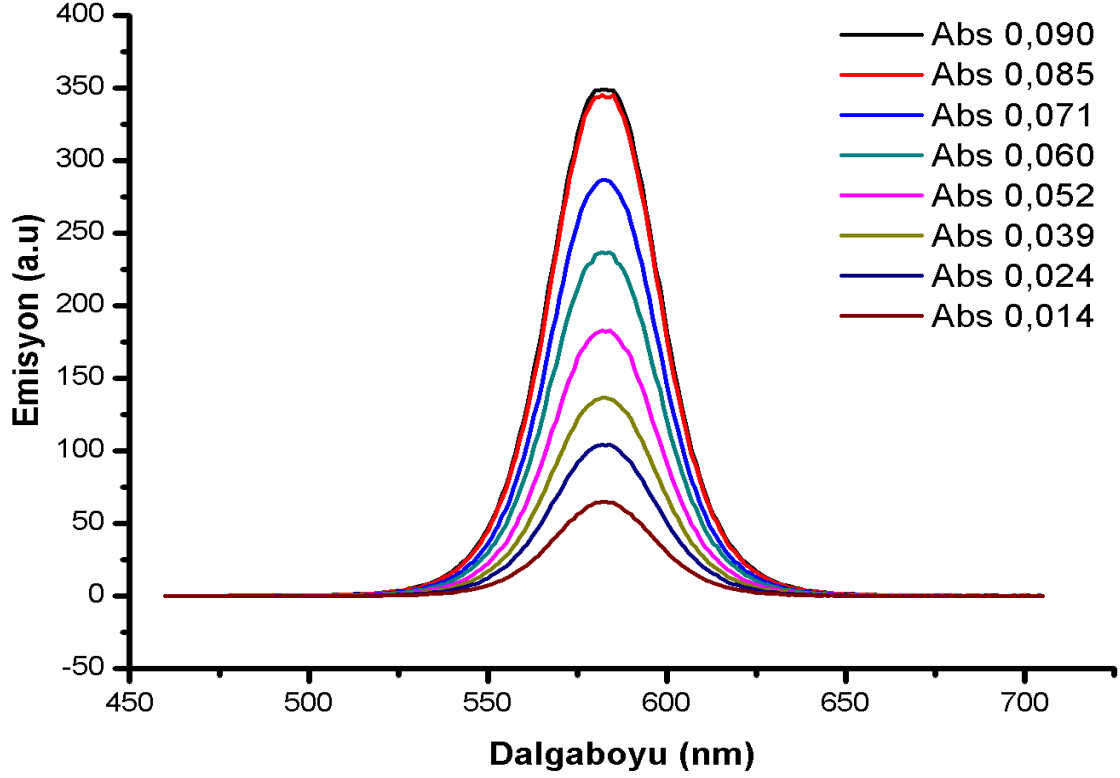
Bu aşamadan sonra klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'lar için yapılan PLQY analiz çalışmaları ve elde edilen bulgular anlatılacaktır. Analiz yapılırken referans materyal olarak Antresen (etanol içinde), Harmane (0,1M H₂SO₄ içinde) ve Quinine bisülfat (0,1M H₂SO₄ içinde) standartları kullanılmıştır. Bu üç standart ve 7 adet CdTe KN solüsyonu için “2.3.1.4 Karşılaştırmalı PLQY Analizi” bölümünde verilen deney prosedürü adım adım uygulanmıştır. Bu bölümde sadece 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN için bu basamaklarda elde edilen veriler tek tek verilmiştir.

Prosedür gereği öncelikle abs değeri 0,01 ile 0,1 aralığında değişen 10 adet farklı konsantrasyonda CdTe KN solüsyonu hazırlanmıştır. Solüsyon hazırlama işleminde konsantrasyon ayarlandıktan sonra UV-vis Spektroskopisi kullanarak istenilen abs değerine ulaşp ulaşamadığı kontrol edilerek gerekirse, seyreltme ya da konsantrasyon artışı yapılmıştır. Son olarak elde edilen 10 farklı konsantrasyon için UV-vis Spektroskopi bulguları Şekil 3.6 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.6. PLQY analizi yapabilmek için aynı büyüklüğü sahip CdTe KN'ların absorbsiyon değerlerinin 0,1 ile 0,01 aralığında ayarlanması.

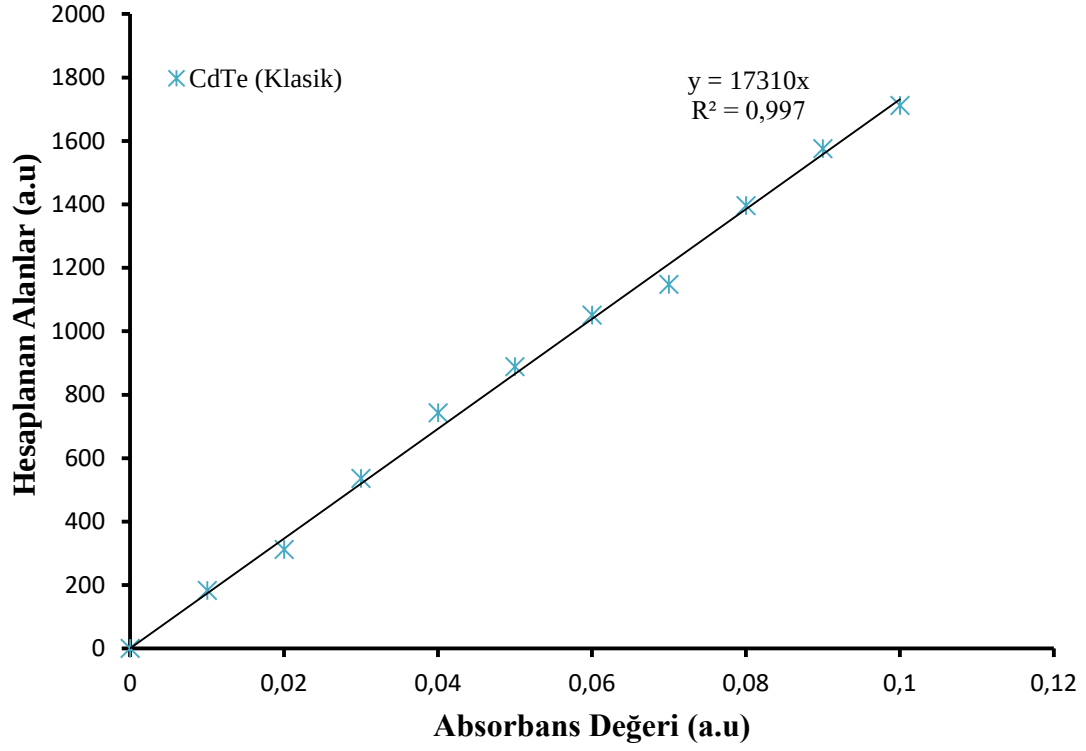
UV-vis spektroskopisinde ayarlanan farklı konsantrasyondaki 10 adet CdTe KN solüsyonu bu kez PL spektroskopisinde analiz edilmiş ve aynı dalga boyunda farklı maksimum pik boylarına sahip 10 adet emisyon eğrisi elde edilmiştir. PL Spektroskopisinden elde edilen eğriler Şekil 3.7 ile gösterilmiştir.



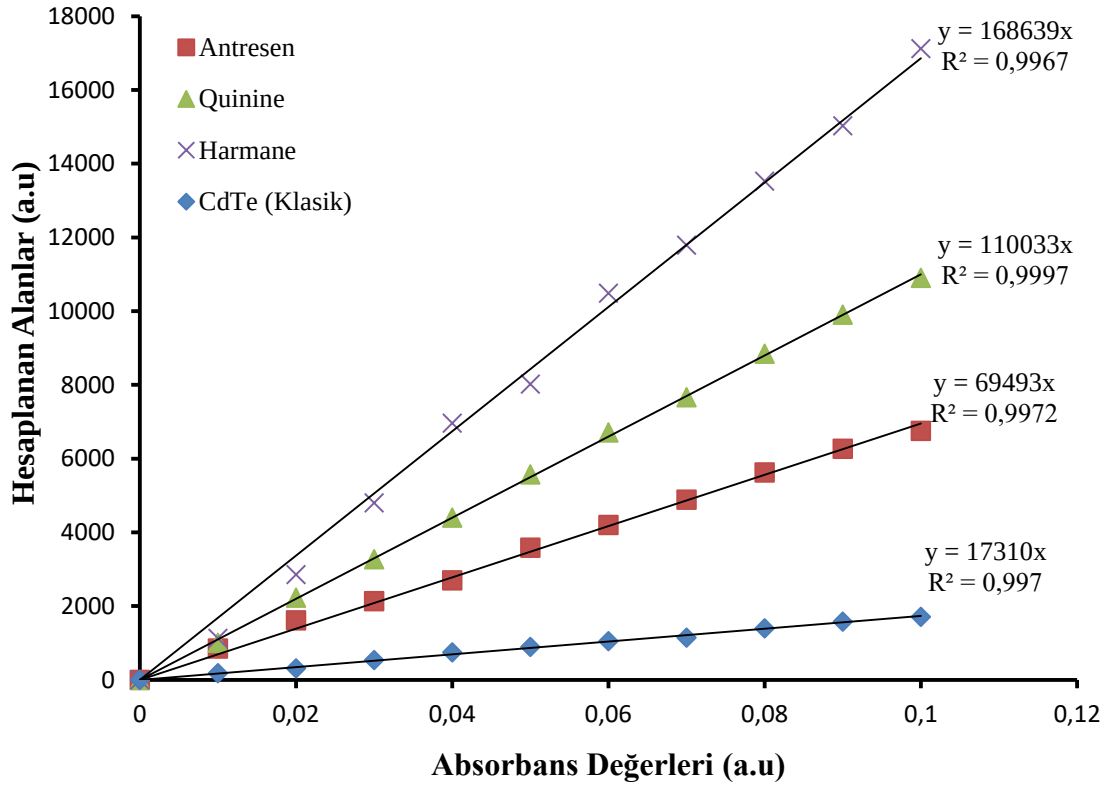
Şekil 3.7. Klasik yöntemle sentezlenen CdTe KN'ların PLQY hesabını yapabilmek için UV-vis Spektroskopisinden konsantrasyonları ayarlanan ve absorbans değerleri 0,1 ile 0,01 arasında değişen CdTe KN için PL spektroskopi sonuçları.

Fotoluminesans eğrilerin her birinin altında kalan alanlar ORİJİN PRO 8 programı yardımıyla hesaplanmıştır. Daha sonra konsantrasyonlara karşılık alan grafiği çizilmiş ve başlangıç noktası sıfırdan geçecek şekilde lineer bir çizgi çizdirilmiştir. Çizdirilen eğrinin eğim değerleri alınmıştır. Çizdirilen bu grafik Şekil 3.8 ile gösterilmiştir.

Şekil 3.8'deki grafiğe ulaşana kadar yapılan işlemler 3 farklı standart (Harmane, Antresen, Quinine) içinde yapılır ve konsantrasyon/alan grafikleri çizdirilir. 3 farklı standart ve 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN için toplu olarak çizdirilen konsantrasyon/alan grafiği Şekil 3.9 ile gösterilmiştir. Eğim çizgileri hazır olan numuneler için Denklem (2.11) ile verilen hesaplama kullanılarak PLQY oranı hesaplanmıştır. 5 tekrarlı 3 er karşılaştırmalı yapılan PLQY analizlerinde hata oranı $\pm\%2$ seviyesine kadar indirilmiştir.



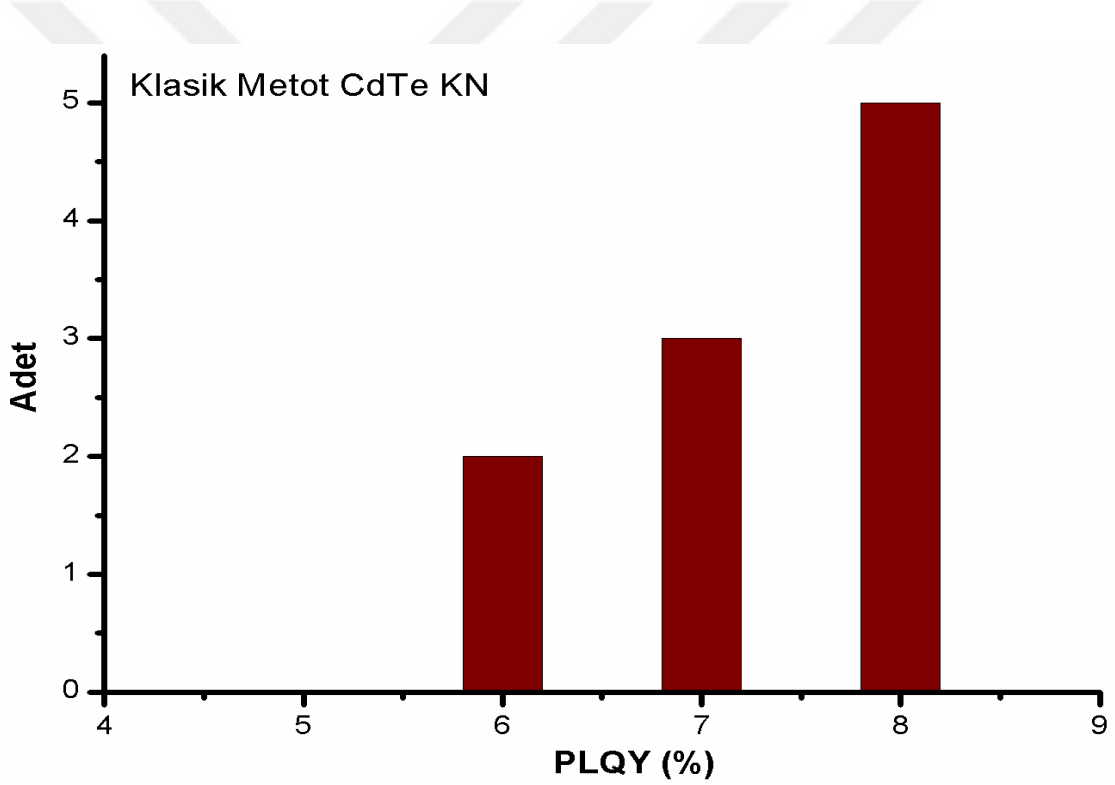
Şekil 3.8. Hesaplanan alanlar ile bu alanların elde edildiği farklı konsantrasyonlara bağlı olarak ölçülen absorbans değerlerine göre çizdirilen eğim grafiği.



Şekil 3.9. Klasik Metot ile sentezlenen CdTe KN'ların PLQY oranını hesaplamak için çizdirilen eğim çizgisinin PLQY bilinen referans boyalar ile karşılaştırılması.

Yapılan PLQY analizi sonucunda klasik metot ile sentezlenen 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar için PLQY oranı %8,12 olarak bulunmuştur.

Klasik metotla farklı zamanlarda sentezlenen 2,98nm boyutundaki 10 adet CdTe KN için PLQY analizi tekrarlanmıştır. Bu aşamadaki amaç farklı zamanlarda yapılan deney sonuçlarının tekrarlanabilirliğini test edebilmek adına yapılmıştır. Bu sayede sentezleme metodunun güvenilirliği de test edilmiştir. Yapılan 5 denemede PLQY oranı %7,8-8,3 aralığında, 3 denemede %6,7-7,4 aralığında sonuçlar verirken 2 adet denemede %5,8-%6,2 değerleri bulunmuştur. Bu dağılım Şekil 3.10 ile gösterilmiştir. Bu dağılım yapılan CdTe KN sentezlerinin yarısında %8 ve üzeri PLQY oranının mevcut olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak uygulanan sentezleme metodu için %50 tekrarlanabilirlik oranı yakalanmıştır.



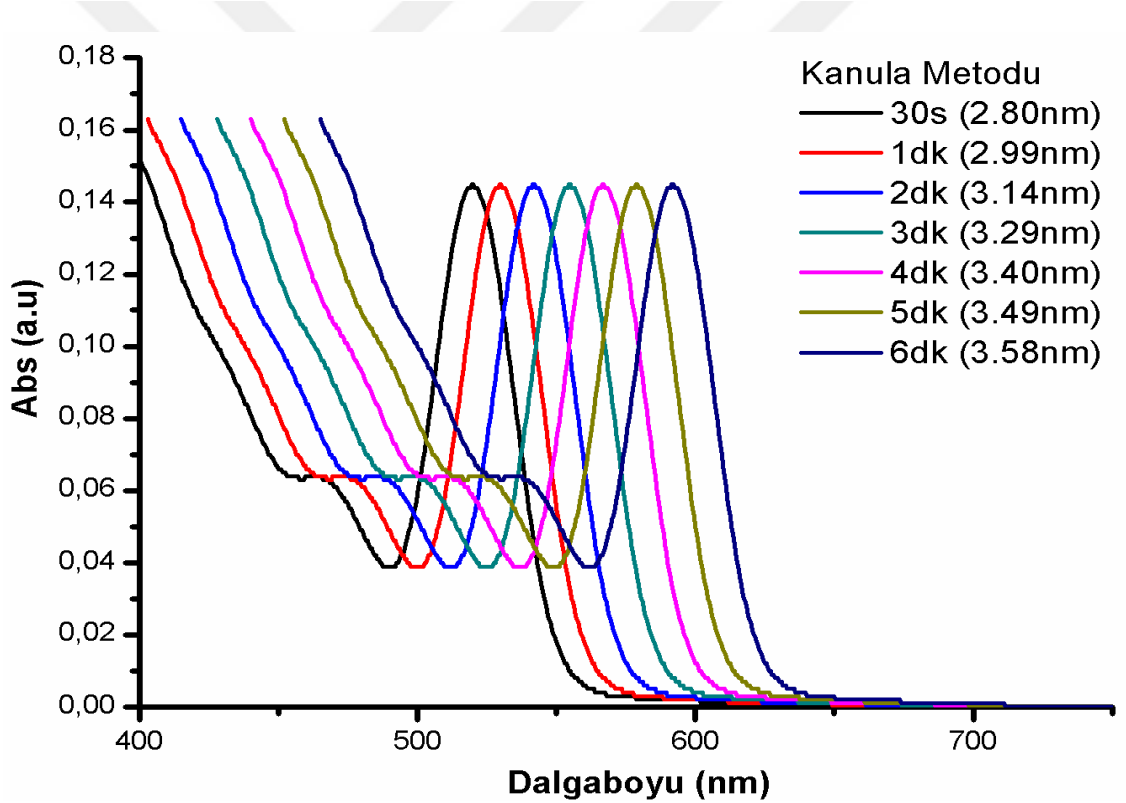
Şekil 3.10. 2,98nm boyutundaki CdTe KN için yapılan 10 adet PLQY analizinden elde edilen sonuçların, adet başına hesaplanan PLQY aralığını gösteren grafik.

3.1.2. Kanula Metoduyla Sentezlenen CdTe KN'ların Karakterizasyon Çalışmaları

Kanula metoduyla CdTe KN'ların sentezlenmesi sürecinde öncülerin hazırlanma süreci klasik metot ile birebir aynıdır. Öyle ki Cd-tetradesilfosfonat öncüsü için (CdO) (0,0326g), TDPA (0,139g) ve oktadekan (ODE) (10ml) bir balonda karıştırılır. Önce vakum altında 100°C'de 45dk, daha sonra N₂ altında 315°C'de berrak bir renk alana

kadar bekletilir ve daha sonra sıcaklık 290°C'ye düşürülür. Eş zamanlı olarak TOP-Te öncüsü oluşturulur bunun için TOP (2,5ml) ,ODE (5ml) ve Te (0,066g) karıştırılmıştır. Daha sonra 100°C'de 45dk sonra N₂ altında 200°C sıcaklığa çıkarılır. (Kanula metodu için sentezleme işlemi başlamadan önce iki balon arasına 2mm iççapında çelik bir boru yerleştirilmiştir.) Öncüler hazır olduğunda Cd-tetradesilfosfonat öncüsünün olduğu 3 boyutlu balon hızlı bir şekilde vakum altına alınır. Oluşan bu negatif basınç TOP-Te öncülerin oldukça hızlı bir şekilde Cd-tetradesilfosfonat öncüsünün olduğu balona çeker ve CdTe KN oluşum reaksiyonu başlar. Reaksiyon süresine bağlı büyümenin takibi için 30s ile 6dk aralığında 7 adet her biri 2,5ml olan CdTe KN solüsyonu balondan çekilir ve analizler için 5'er ml tolüen eklenerek saklanır.

Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların reaksiyon süresine bağlı olan UV-vis spektroskopi analizleri Şekil 3.11 ile aşağıda gösterilmiştir.

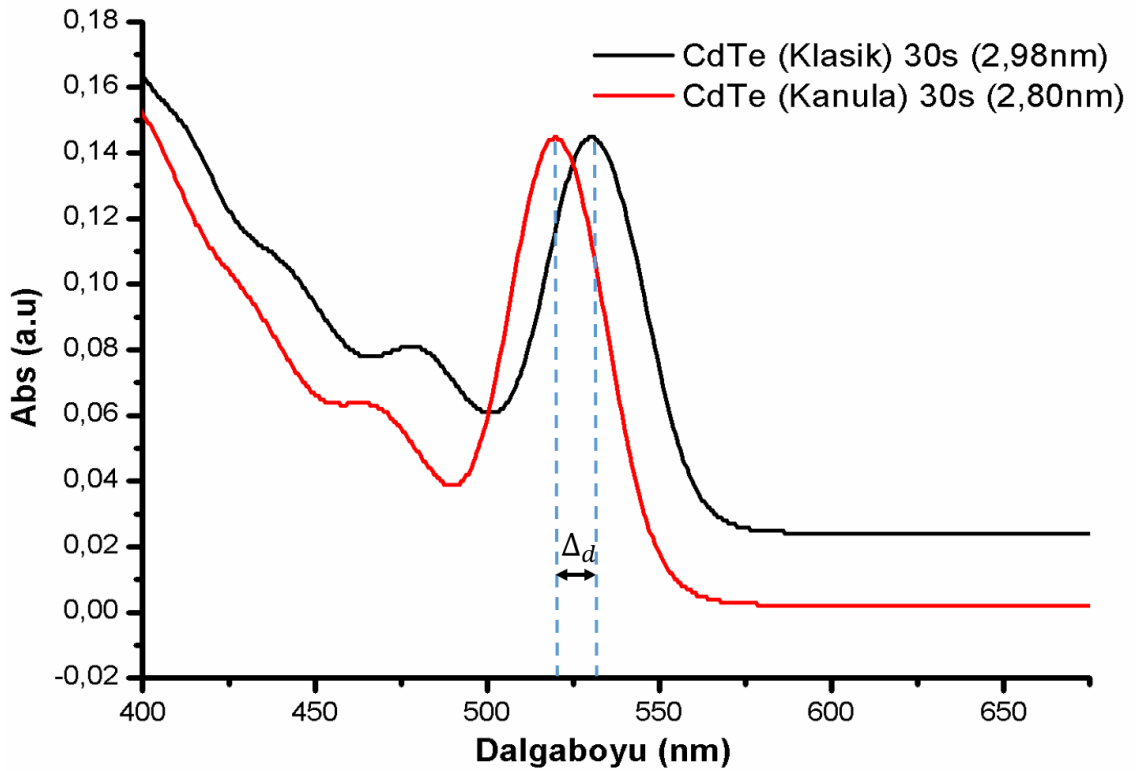


Şekil 3.11. Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine sahip CdTe KN'ların UV-vis Spektroskopi sonuçları.

Bu analiz sonucu, klasik sentezleme metoduyla aynı reaksiyon süresine sahip Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların daha küçük boyutta olduğunu göstermektedir. 30s'ye reaksiyon süresine sahip CdTe KN 521nm'de pik verirken Denklem (1.10)'a göre 2,80nm'lik bir boyuta sahiptir. 6dk reaksiyon süresine sahip CdTe KN ise 3,58nm boyuta

sahiptir. Bu durumda öncülerin daha hızlı bir şekilde enjeksiyonun CdTe KN'ların daha stabil şekilde büyümesini sağladığı ve KN'lar üst üste birikerek büyümenin kısmen önlendiğini düşünülmektedir.

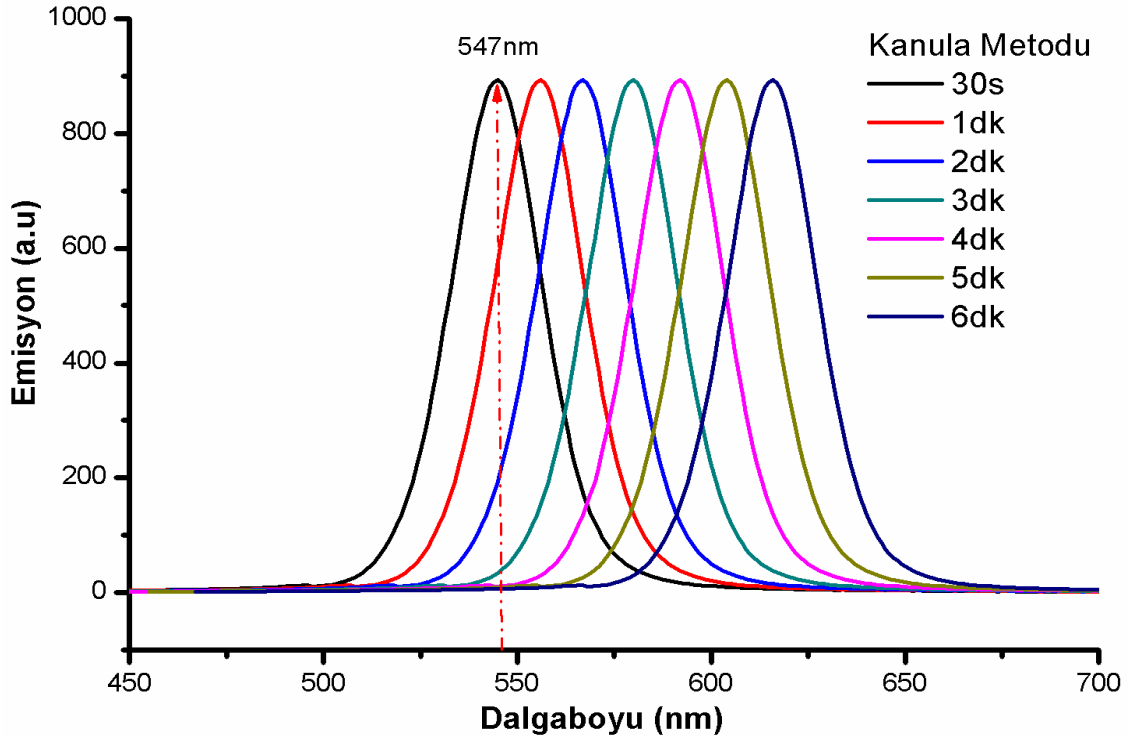
30s reaksiyon süresine sahip Kanula ve klasik metotla ile sentezlenen CdTe KN'ların UV-vis spektroskopi sonuçları karşılaştırıldığında Kanula metoduyla sentezlen CdTe KN'ların daha kısa dalga boylarında maksimum pik verdiği gözlemlenmiştir. Absorbans değerlerinin karşılaştırıldığı durum Şekil 3.12 ile gösterilmiştir. Bu iki maksimum pik noktası arasındaki mesafe, Δ_d ile gösterilmiş olup değeri 9nm'dir. Bu durum Kanula metoduyla sentezlemenin CdTe KN'nın maviye doğru kayış sergilediğini göstermektedir. Absorbans dalgaboyundaki maviye kayma sentezlenen CdTe KN'ların boyutlarının küçüldüğünü buna karşın 1S(e)-1S(h) enerji bant aralığının arttığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların daha küçük boyutlara sahip olabileceğini göstermiştir.



Şekil 3.12. Aynı büyüme reaksiyon süresne sahip, klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların UV-vis spektroskopi sonuçlarının ve buna bağlı KN büyüme oranının karşılaştırılması ($\Delta_d = 9\text{nm}$).

Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon süresine sahip CdTe KN'ların PL spektroskopi sonuçları Şekil 3.13 ile gösterilmiştir. Benzer şekilde konsantrasyon

değerleri solüsyonlar için ayarlanarak aynı emisyon değerinde sonuçlar alınmıştır. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların PL pik boylarının daha büyük oldukları yani daha fazla ışık yayma potansiyeline sahip oldukları PL spektroskopisi sonuçlarından görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların PL spektroskopilerinde absorban spektroskopisinde olduğu gibi maviye kayış sergilediğini ispatlamaktadır. Kanula metodunda 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar 547nm'de PL piki vermişlerdir. Bu değer klasik metot ile 30s reaksiyon süresine sahip olarak sentezlenen CdTe KN'lardan 7nm daha mavi dalgaboylarında KN'ların sentezlendiğini göstermektedir. Bu durum sentezlenen CdTe KN'ların yaydıkları fotonların daha küçük dalgaboyunda daha büyük frekansta olacağını göstermektedir. PL pik boyunda meydana gelen 3 kattan fazla artışın, Kanula metoduyla hızlı enjeksiyonun yüzey tuzaklarını azalttığı düşünülmektedir. Yüzey tuzaklarının azalması CdTe KN'nın ekziton oluşturma ya da yeniden birleşme sürecindeki PL piki kayıplara sebep olan, tuzaklardan kaynaklı meydana gelen enerji bant seviyelerini kısmen ortadan kaldırdığı ve PL şiddetinin arttığı düşünülmektedir.

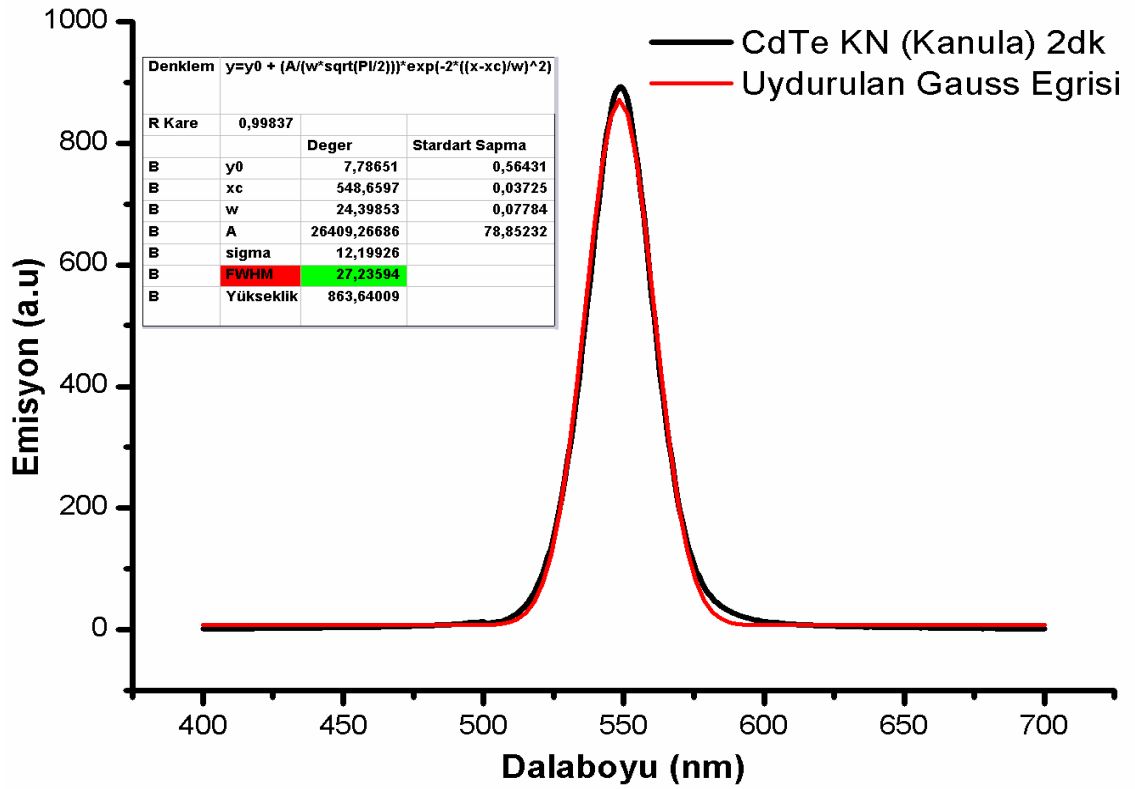


Şekil 3.13. Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon sürelerindeki CdTe KN'ların PL Spektroskopisi sonuçları.

PL spektroskopisinden alınan sonuçlar ile klasik sentezleme metodunda olduğu gibi 2dk reaksiyon süresine sahip CdTe KN için FWHM analizi yapılmıştır. Şekil 3.14 ile

görüreceği gibi FWHM değeri 27nm seviyelerine kadar indirilmiş olup literatürde organometalik kolloidal CdTe KN'lar için mevcut olan en kısa FWHM değeri elde edilmiştir. Bu durum sentezlenen CdTe KN'nın tek dağılımlı özelliğinin daha önceki çalışmalara göre çok daha yüksek olduğunu göstermektedir [69], [210], [217]. Ayrıca klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'ya göre FWHM değerleri arasındaki fark yaklaşık 8nm civarındadır.

Yüksek kaliteli, boyutları ve boyut dağılımları kontrol edilebilen, uygun çözücü içinde kolaylıkla dağılabilen, yüksek fotolüminesans ve monodispersi özelliği sergilen tek kristalli KN'ların sentezlenmesi KN uygulamaları için oldukça önemlidir [62]. Sentezlenen KN'nın absorbladığı fotonun ne kadarını emisyon olarak yayabildiğini gösteren PLQY'un mümkün olduğunca büyük, solüsyon içinde KN'ların boyut dağılımını gösteren PL FWHM değerinin mümkün oldukça küçük olması istenir [149].



Şekil 3.14. Kanula metodu ile sentezlenen 2dk reaksiyon süresine sahip CdTe KN'ın hesaplanan FWHM değeri.

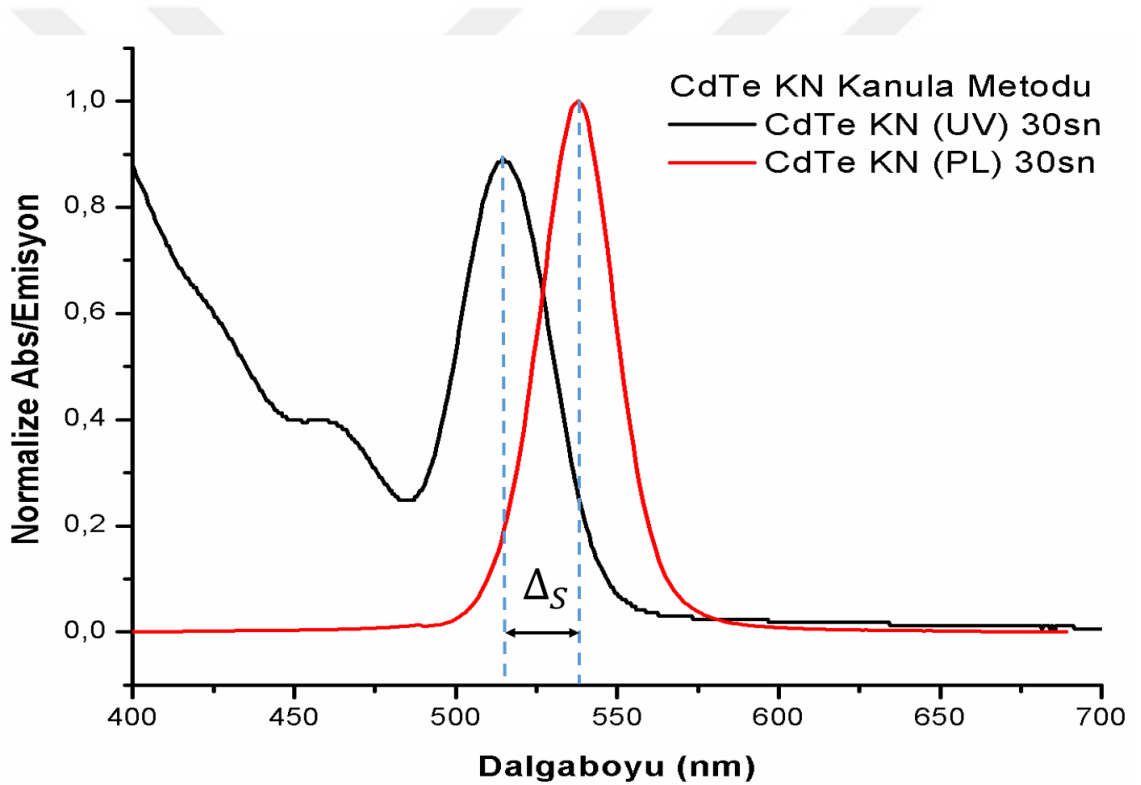
Bu kapsamda tez çalışmasında Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lar sahip oldukları 27,2nm'lik FWHM değeriyle literatürdeki en yüksek monodispersi özelliği gösteren CdTe KN'lar olmuşlardır. Öyle ki Gaponik ve ark. thiol kaplı CdTe KN sentezini su fazda gerçekleştirmişlerdir. Su fazında sentezlenen CdTe KN'nın boyutunun

organometalik sentezlenen CdTe KN'ın boyutundan çok daha küçük olabileceğini göstermişlerdir. Çalışmada CdTe KN'nın FWHM değeri 38-52nm aralığında tespit edilmiştir [207]. Li ve ark. yayınladıkları rapor ile CdTe KN'ın FWHM'un kullanılan öncülerin konsantrasyon değerine göre değiştiği bildirmişlerdir. Cd konsantrasyonun 1.25 mM, Ph değerinin 8 olduğu FWHM 30-60nm aralığında tespit edilmiştir [218]. Ge ve ark. elektriksel öncüler kullanarak su bazlı CdTe KN sentezlemiş ve KN'lara mercaptoacetic acid (MAA) ve N-acetylcysteine (ACYS) stabilizasyon işlemi yapmışlardır. MAA kaplı CdTe KN ve ACYS kaplı CdTe KN için en düşük FWHM değeri 40nm seviyesinde kalmıştır [219]. Yine 2008 yılında su bazlı sentezlenen CdTe KN'ların performansını arttırabilmek adına Fang ve ark. dihydrolipoic acid (DHLLA) stabilizasyonu ile ligand değişimi yapmışlardır. Elde edilen CdTe KN'ların FWHM değerleri sırasıyla 50nm olarak bulunmuştur [208]. Wang ve ark. organometalik CdTe KN sentezi yapmış ve Murray ve ark. yapmış oldukları sentezi modifiye ederek PLQY değerini %24'e çıkarırken FWHM 33-50nm aralığında sonuçlar vermiştir [149]. Tez boyunca edilen 27,2nm'lik FWHM değerinin literatürdeki yerini daha net bir şekilde görebilmek için çalışmalar Çizelge 3.1 ile verilmiştir.

Çizelge 3.1. CdTe KN'ların farklı sentezleme ve pasifikasyon işlemleriyle literatürde elde edilmiş FWHM değerleri.

Çeşidi	Sentez Metodu	Pasifikasyon	FWHM	Ref.
Su bazlı	Sulu sentez	-	35nm	[220]
Su bazlı	Hidrotermal sentez	-	40-80nm	[212]
Su bazlı	Elektrojenlenmiş öncüler	MMA, ACYS kaplama	44nm	[219]
Su bazlı	Sulu sentez -ph kontrollü	MPA kaplama	30-60nm	[218]
Su bazlı	Sulu sentez	DHLLA kaplama	50nm	[208]
Su bazlı	Sulu sentez	Thiol kaplama	38-52nm	[207]
Su bazlı	Sulu sentez	TGA kaplama	33-45nm	[213]
Susuz	Organometalik	-	33nm	[95]
Susuz	Organometalik	CdCl ₂	45nm	[95]
Su bazlı	Hydrothermal synthesis	TGA kaplama	35,8	[209]
Su bazlı	Microwave heating	Thiol kaplama	39-76nm	[222]
Su bazlı	Tek pot sentezi	Sistein	40-70nm	[223]
Su bazlı	Sulu sentez	Thiol kaplama	39nm	[224]
Su bazlı	Sulu sentez	L-sistein capped	33-59nm	[225]
Susuz	Organometalik	-	35,3nm	Bu çalışma
Susuz	Organometalik, Kanula	-	27.2nm	Bu çalışma

Kanula metoduyla 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN için absorbands ve emisyon spektroskopilerinin maksimum pik noktaları arasındaki stoke kayması 26nm olarak gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 3.15 ile gösterilmiştir. Stoke kayması klasik metot ile sentezlenen CdTe KN için 21nm olarak bulunurken Kanula metodunda stoke kayması değerinin klasik metotla sentezlenen CdTe KN'ya göre 5nm kadar büyüdüğü görülmüştür. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'larda elektronik yapıda tuzak bant yapılarının azalmasına bağlı olarak artan PL pik değerinin ve dalgaboyunda meydana gelen kaymaların Stoke kaymasında klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'lara göre büyüttüğü düşünülmektedir. Page yaptığı çalışmada organometalik sentezleme sonucu elde edilen CdTe KN'ların stoke kaymasını 22nm olarak tespit etmiştir [95]. Yani tez çalışmasında elde edilen Stoke kayması değeri 4nm büyütülmüştür.

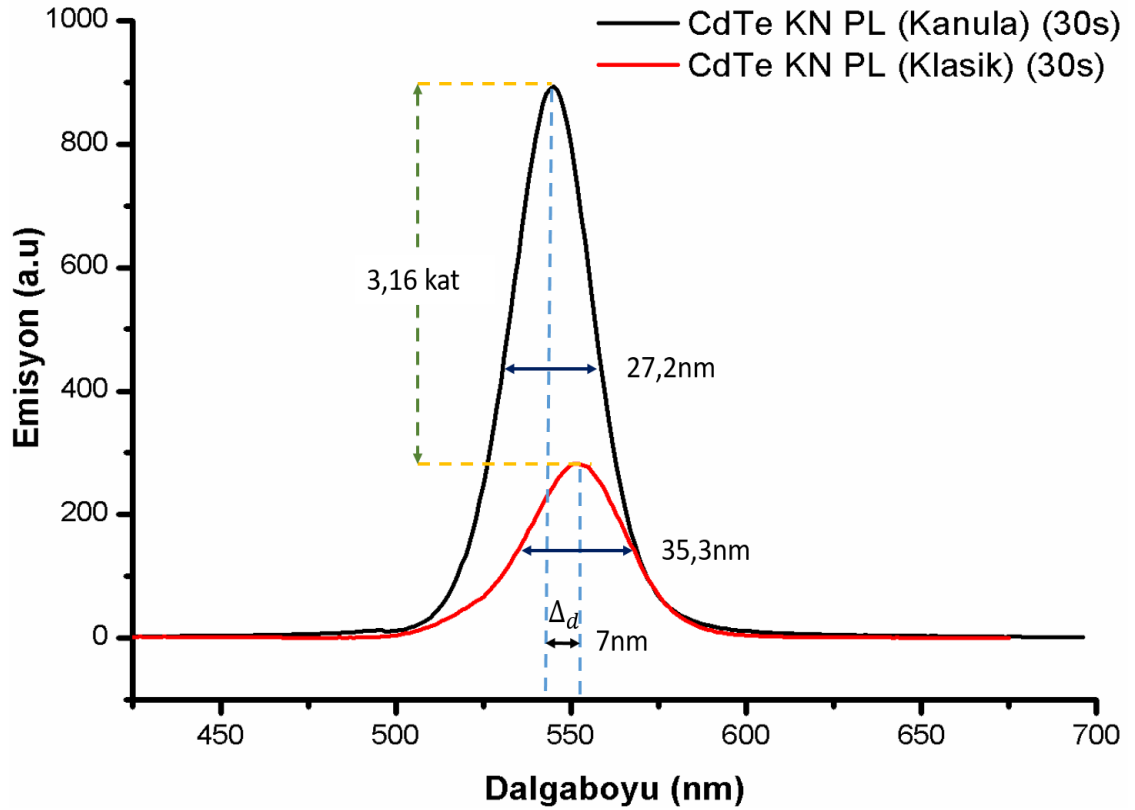


Şekil 3.15. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN için stoke kayması gösterimi.

Kanula metodu için stoke kayması değeri 26nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.16 ile Klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenen 30ar saniye reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar eşit konsantrasyon değerlerinde PL spektroskopisi sonuçlarını göstermektedir. Maksimum emisyon noktaları karşılaştırıldığında Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'nın klasik metotla sentezlenen CdTe KN'ya göre 3,16 daha büyük emisyon değerine sahip olduğu, FWHM değerinde yaklaşık 8nm kısalma

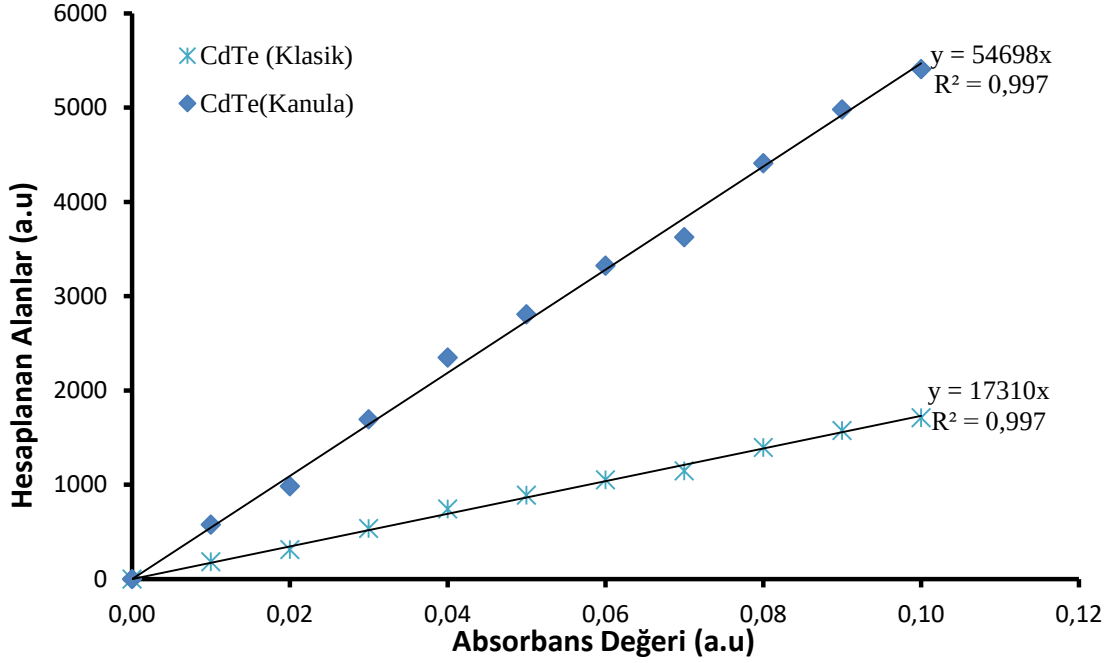
olduğu ve pik dalga boyunun 7nm maviye doğru kaydığı gösterilmiştir. Bu durum Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların hızlı enjeksiyon sebebiyle yüzey tuzaklarından kısmen kurtulduğunu, aynı konsantrasyonda PL pik boyunun klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'lardan daha büyük olmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Kanula metoduyla hızlı enjeksiyon sebebiyle KN'ların solüsyon içerisindeki boyutsal dağılımı, FWHM değerlerinin karşılaştırılmasından görüldüğü gibi, klasik metotla sentezlenen CdTe KN'lara göre azalmıştır.



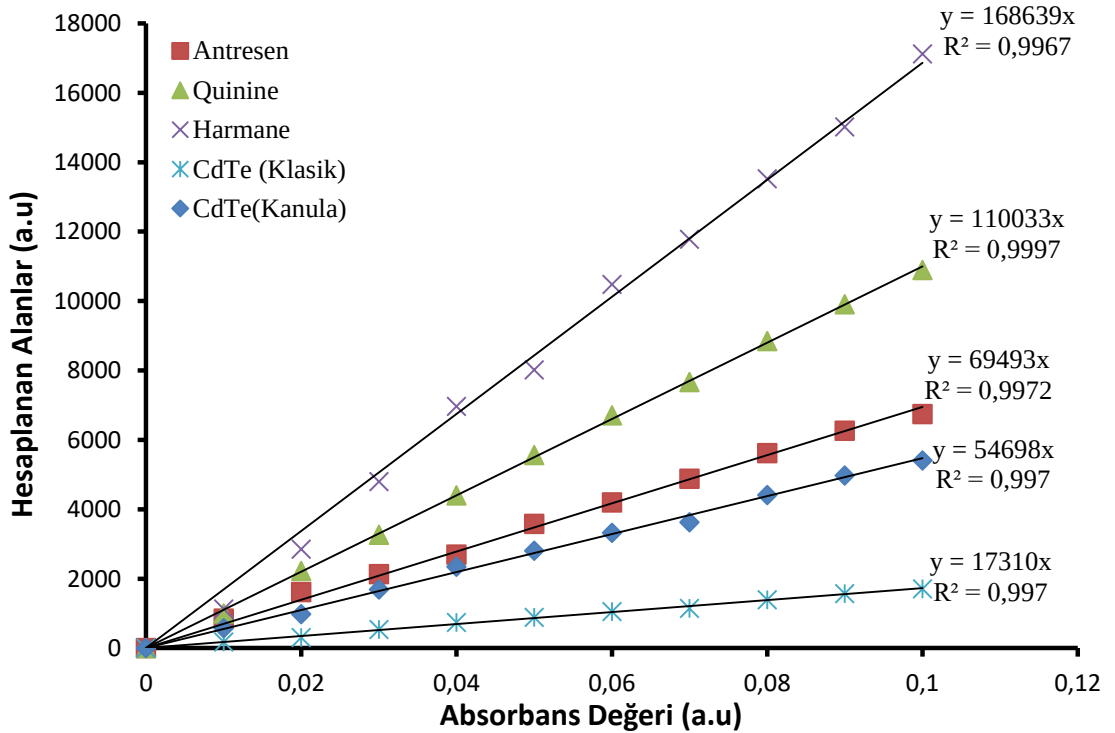
Şekil 3.16. Klasik metot ve Kanula metoduyla 30s reaksiyon zamanına sahip CdTe KN'ların PL spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.

Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların PLQY değerleri yine Bölüm 2.2.1.3'te verilen prosedür adımları izlenerek yani önce 0,01 ile 0,1 absorbans değerlerinde farklı konsantrasyonlarda 10 adet stok solüsyon oluşturup daha sonra bu solüsyonların emisyon pikleri çizdirilir ve alanları hesaplanır. Daha sonra solüsyonun absorbans değerine karşılık emisyon spektroskopisindeki alan gelecek şekilde grafik çizdirilir ve başlangıcı sıfır noktasından olacak şekilde bir lineer eğri çizdirilir. Elde edilen eğri klasik sentezleme metodunda çizdirilen eğriyle karşılaştırılarak Şekil 3.17 ile verilmiştir. Benzer bir şekilde 3 farklı referans standart, Kanula metodu ve klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'lar

için çizdirilen tüm eğriler Şekil 3.18 ile karşılaştırma kolaylığı sağlamak için verilmiştir. Denklem (2.11) ile çizdirilen eğrilerin eğimleri alınarak Kanula metoduyla sentezlenen 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN'lar için PLQY oranı $25,65 \pm 2$ olarak bulunmuştur.

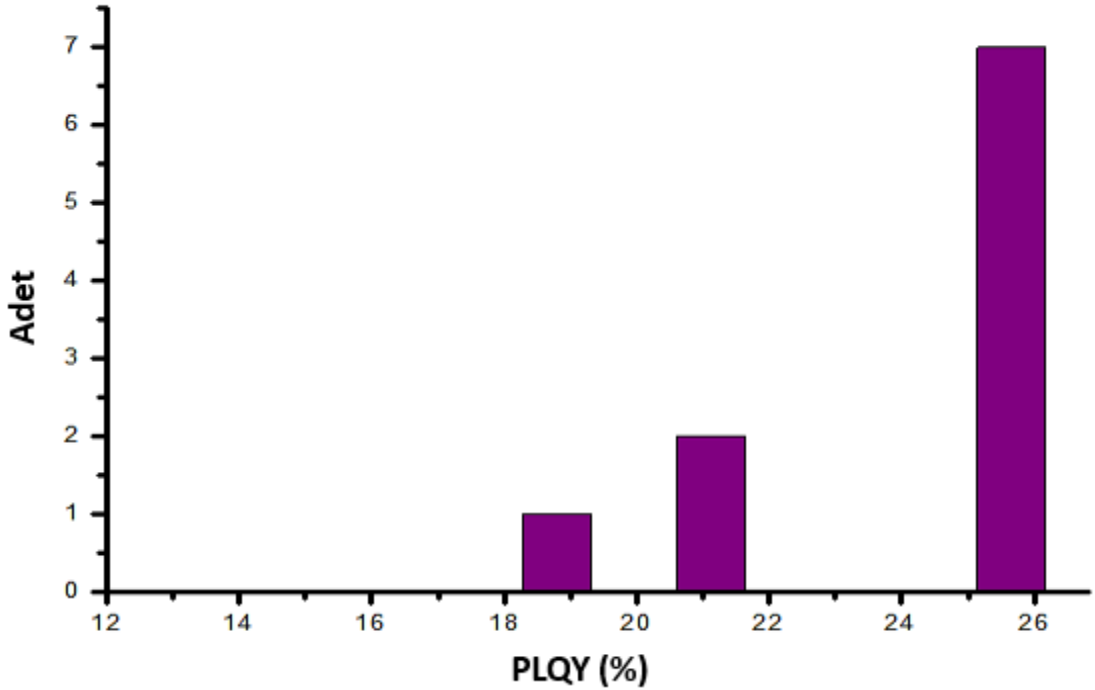


Şekil 3.17. Kanula metodu ve klasik metot ile sentezlenmiş olan KN'ların PLQY değerlerini hesaplamak için çizdirilen eğim çizgilerinin karşılaştırılması.



Şekil 3.18. Absorbansa karşılık alan eğrilerin karşılaştırılması.

Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların PLQY oranlarının tekrarlanabilirliğin test edilebilmesi için farklı zamanlarda sentezlenen 30s reaksiyonuna sahip 10 adet CdTe KN için PLQY analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerde 7 deneme için PLQY'un %25 değerinin üzerinde sonuçlar verdiği gözlemlenirken, 2 denemede %20 ile %25 aralığında PLQY bulunmuştur. 1 denemede ise %18'in altında PLQY bulunmuştur. Yapılan 10 deneme için PLQY dağılımları Şekil 3.19 ile gösterilmiştir. Bu dağılım klasik metot ile karşılaştırıldığında Kanula metodu kullanılarak yapılan sentezleme işlemlerinin %70 oranında tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini göstermektedir. Kanula metoduyla sentezleme işleminin şırınga kullanılan klasik metoda göre daha otomize edilmesi, enjeksiyon işleminde karşılaşılabilecek sorunları minimize etmektedir. Bu durumda sentezleme işleminin tekrarlanabilirlik oranını arttırmaktadır. Böylece Kanula metodu kullanılarak CdTe KN'lar sentezlemenin istenilen boyut ve bant aralığında CdTe KN'lar sentezlemek için daha tutarlı ve güvenilir bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.



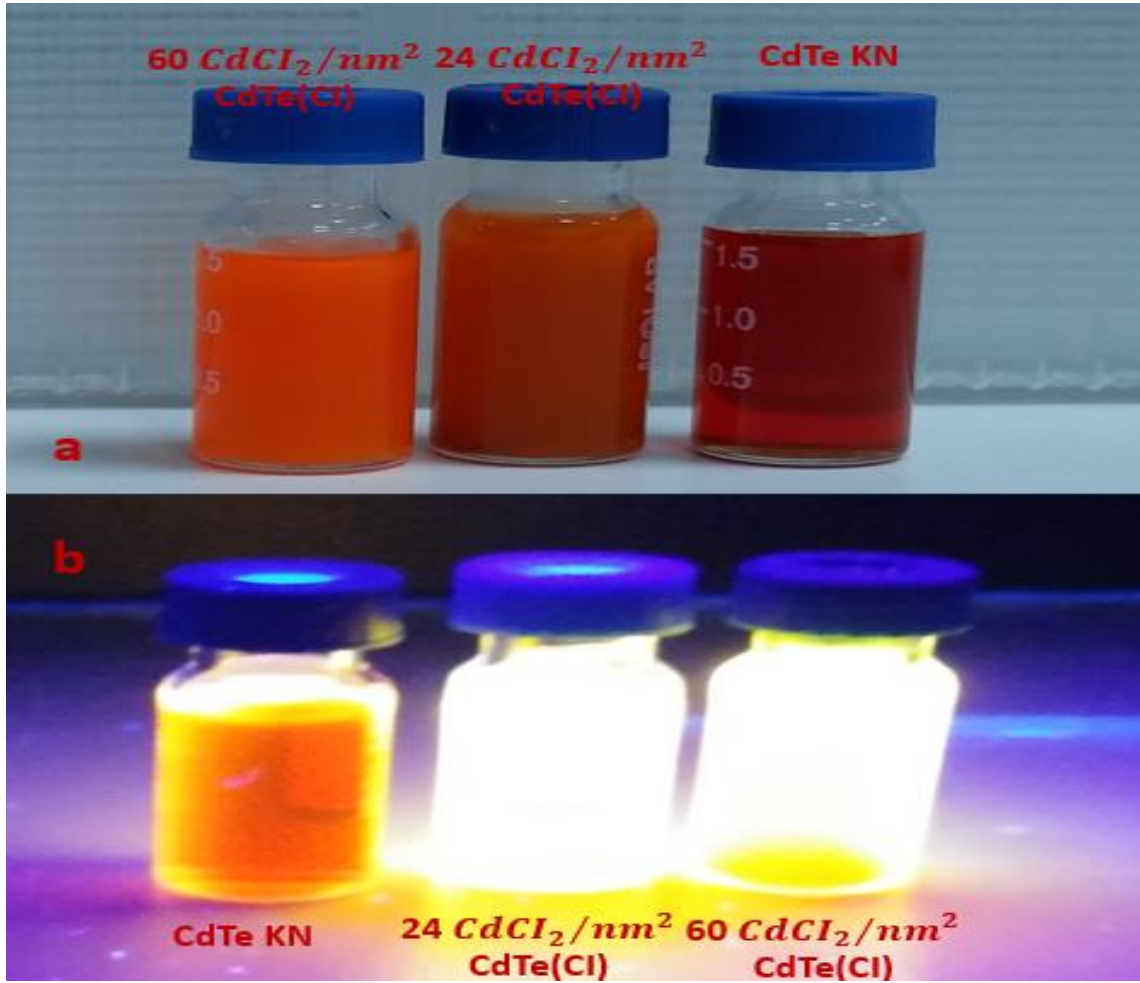
Şekil 3.19. Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN için yapılan 10 adet PLQY hesap değerlerinin dağılım grafiği.

3.1.3. Klorür Tedavisi

Klorür ile CdTe KN'ların tedavisine başlanırken Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların absorbans pik noktaları ve buradan yola çıkarak Denklem (1.10) ile Denklem (1.14) arasındaki hesaplamalar yapılarak eklenecek klorür miktarları belirlenmiştir. Daha

sonra oleylamine (OLE) içerisinde CdCl_2 -TDPA solüsyonu hazırlanmıştır. Bu solüsyon için CdCl_2 (0.29g, 1,62mmol) ve TDPA (0,029g, 0,11mmol), 10ml OLE içerisinde çözülmüştür. Bu karışım vakum altına alındıktan sonra 100°C 'de 45dk bekletilmiştir. 45dk sonunda karışım N_2 altına alınmış ve sıcaklığı 60°C 'ye kadar düşürülmüştür. Eş zamanlı olarak Kanula metoduyla sentezlenmiş 5ml CdTe KN/tolüen karışımı bir balon içinde N_2 altında 60°C 'ye kadar ısıtılmıştır. Her iki karışımda 60°C 'ye ulaştığı zaman klorür tedavisindeki farklı klorür miktarlarına göre ($12\text{-}96 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$) uygulanacak tedaviye bağlı olarak Çizelge 2.1'de belirtilen miktar kadar OLE içerisinde CdCl_2 -TDPA solüsyonundan çekilir ve CdTe KN/tolüen karışımının bulunduğu balona hızlı bir şekilde enjekte edilir. Elde edilen yeni karışım 60°C 'de 15-20dk arası bekletilir ve daha sonra ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığında soğuması beklenir. Soğuyan CdTe(CI) KN'lar analiz edilmek üzere oksijenle temas etmeyecek şekilde saklanmıştır. Kanula metoduyla sentezlenmiş 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ın, $24 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ ve $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür eklenerek elde edilen CdTe(CI) KN solüsyonlarının gün ışığındaki ve floresans ışık altındaki görüntüleri Şekil 3.20'de gösterilmiştir.

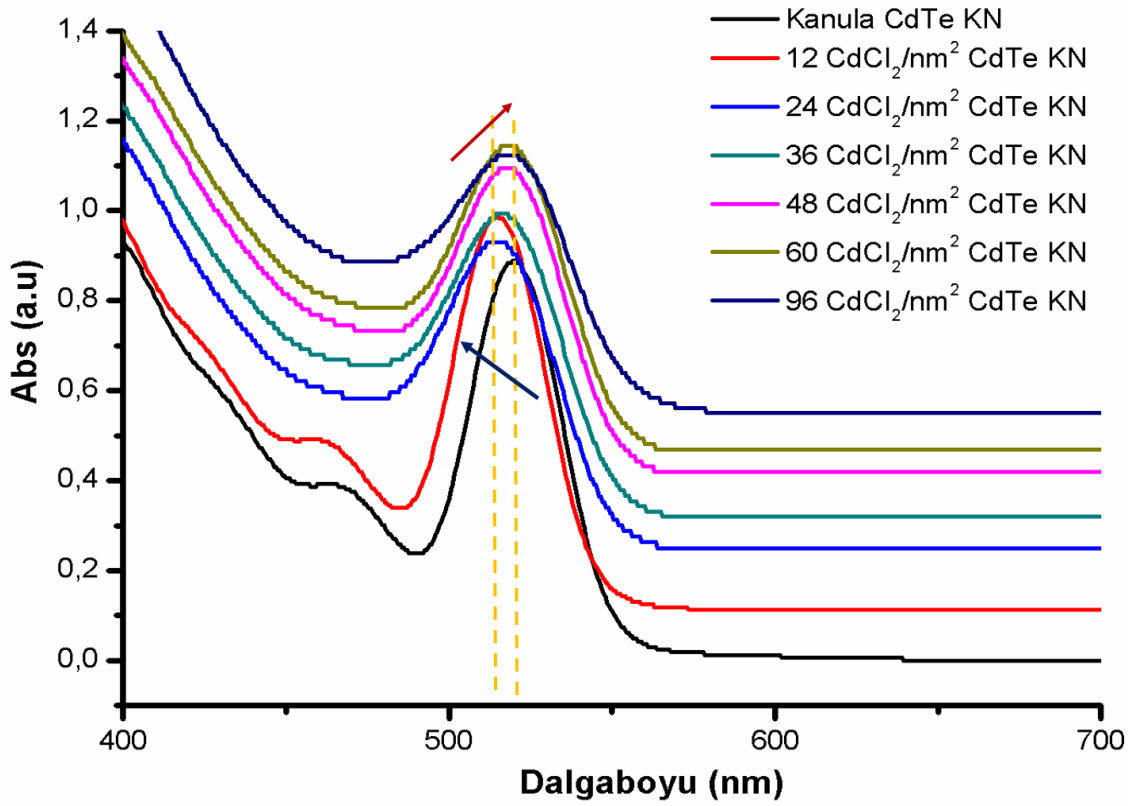
Sentezlenen CdTe KN'ların Şekil 3.20a' ile verilen gün ışığındaki görüntüleri dikkate alındığında CdTe KN'ların yüzeyine eklenen klorür iyonu arttıkça koyu kırmızı olan CdTe KN renginin parlak turuncuya doğru kaydığı görülmektedir. Benzer bir maviye kayma durumu Tang ve ark. koloidal PbS KN'lara uyguladıkları klorür tedavisinde tespit edilmiştir [93]. CdTe KN'larda meydana gelen bu durum klorür enjeksiyon ile birlikte yüzeyde meydana gelen ligand değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir biçimde Şekil 3.20b'de floresans ışık altında, klorür pasifikasyonu yapılmış CdTe KN'ların parlaklığının, yani emisyon şiddetlerinin bariz bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum klorür tedavisinin hantal ve uzun ligandlardan kaynaklı yüzek tuzaklarını pasifize ettiğini ve CdTe KN'nın PL emisyon şiddetinin arttığını göstermektedir. Bu PL şiddeti yüzeye uygulanan klorür miktarı ile de değişkenlik göstermekle birlikte $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ pasifikasyonunun $24 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ pasifikasyonuna göre PL emisyon şiddetinin daha da artmasını sağladığı ve yayılan ışığın daha parlak olduğu Şekil 3.20b'de görülmektedir.



Şekil 3.20. CdTe ve CdTe(CI) KN görüntüleri; a) gün ışığındaki görüntüler, b) floresans ışık altında görünüşleri.

Klorür tedavisi yapılan CdTe(CI) KN'ların karakterizasyon çalışması olarak öncelikle 2,80nm boyutundaki CdTe KN'lara 12-96 CdCl₂/nm² değerlerinde, farklı klorür ilavesi ile elde edilen CdTe(CI) KN'ların absorbans spektroskopisi analizi yapılarak başlanmıştır. 2,80nm CdTe KN'lara farklı miktarda CdCl₂ eklenmesiyle elde edilen CdTe(CI) KN'ların absorbans spektroskopi sonuçları Şekil 3.21 ile gösterilmiştir. Eklenen klorür miktarı 36 CdCl₂/nm² olana kadar absorbans spektroskopisinde maviye doğru bir kayış meydana gelirken bu değerden sonra tekrar kırmızıya kayış meydana gelmiştir. Bu durum Page ve ark. yaptığı çalışma ile uyum göstermektedir [95]. Yapılan çalışmada klorür miktarı arttıkça yüksek enerjili elektron geçişlerini simgeleyen ikinci piklerin boyunun iyice kısaldığı gözlenir ve bu durum yüksek enerji geçişlerinin azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca eklenen CdCl₂ miktarı arttıkça KN'ların tek dağılım özelliğinin azaldığı ve pik genişliklerinin, FWHM'ın arttığı gözlenmiştir. Kırmızı oklar yardımıyla KN'larda meydana gelen maviye kayma ve kırmızıya kaymalar gösterilmiştir.

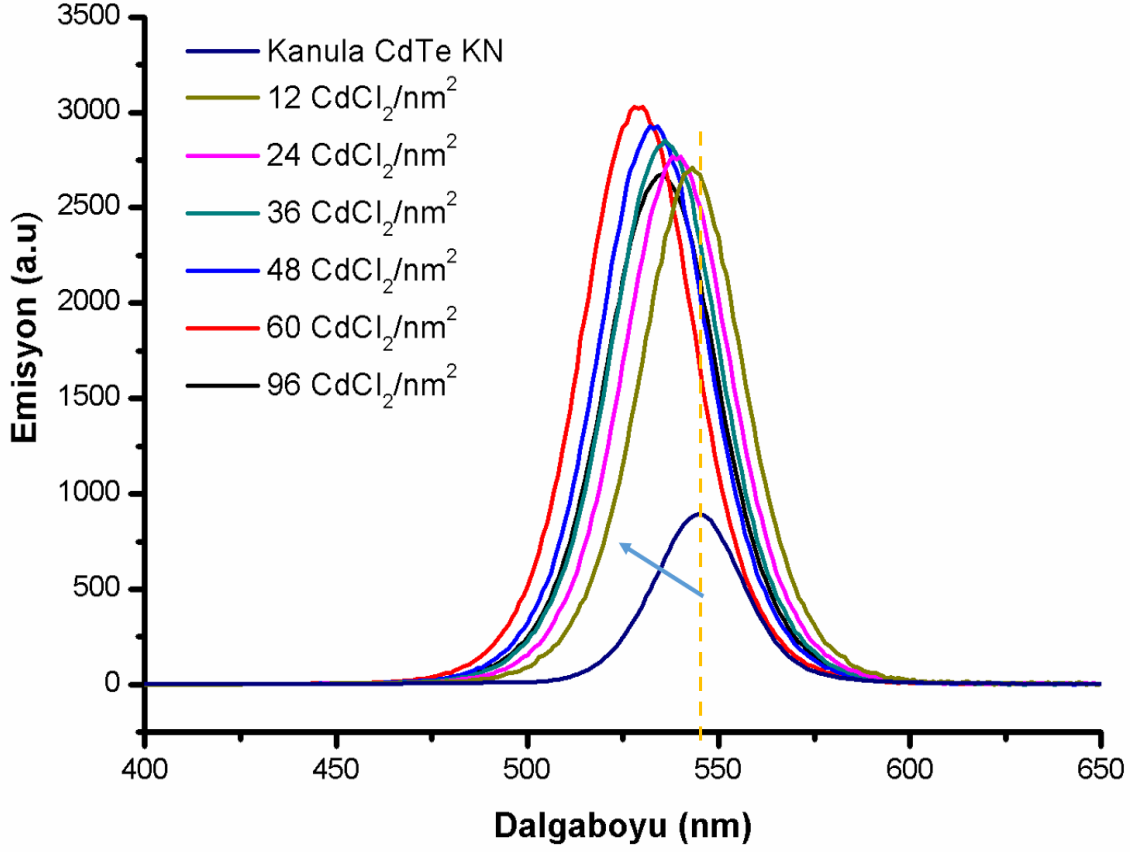
Bu durumun klorür ilavesiyle 36 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ miktarına kadar, CdTe'in Te^{2-} iyonlarıyla klorür iyonlarının yer değiştirmesiyle absorbands pikinin optik merkezinde bir miktar maviye kaymaya sebep olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Klorür ilavesinin 48 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ ile 96 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ aralığında ise CdTe KN yüzeyinde meydana gelen fazla klorür birikiminin bir tabakaa sebep olduğu ve absorbands pikinin yeniden kırmızıya kaydığı düşünülmektedir. Tang ve ark. yapmış olduğu PbS KN'nın noktaların klorür ile pasifikasyonunda da benzer bir mavi-kırmızı kaymalar söz konusu olsada PbS KN'ların daha stabil olmasından ötürü absorbands piklerindeki kayma miktarı daha sınırlı olmuştur [93].



Şekil 3.21. Farklı miktarlarda klorür içeren 2,80nm CdTe KN'nın klorür miktarına göre maviye kayış grafiği.

PL spektrumu maviye kayış eğilimini daha net bir şekilde göstermekte olup Şekil 3.22 ile verilmiştir. Öyle ki tedavi edilmemiş CdTe KN ile 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ 'lik klorür tedavisi sonucunda elde edilen CdTe(CI) KN'nın arasında 12nm'lik bir maviye kayış gözükmemektedir. Ayrıca klorür ilavesiyle PL piklerinin şiddeti 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ değerine kadar artış gösterirken daha fazla klorür tedavis CdTe KN'ların yüzeylerinde ince bir kabuğa sebep oluğ emisyon değerlerinde yeniden azalmaya ve PL pikinin yeniden

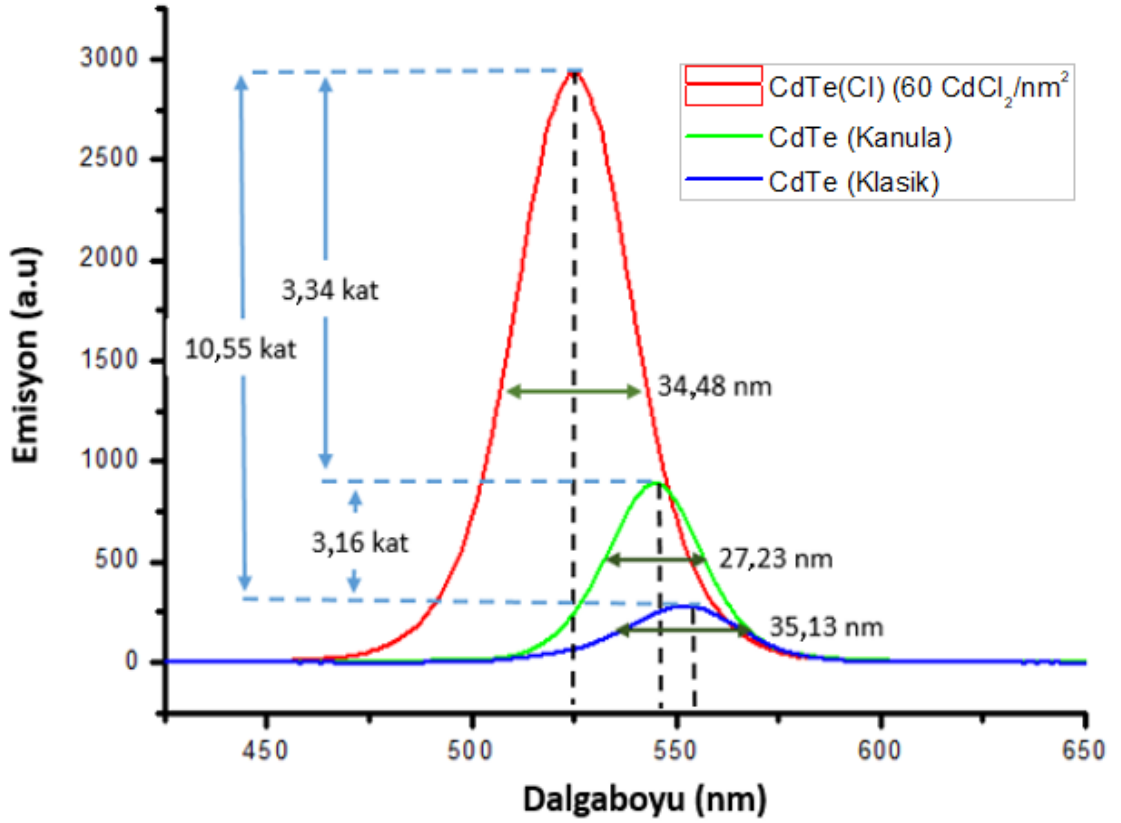
kırmızıya kaymasına sebep olmuştur. Klorür iyonun yüzeyde ince kabuk halinde birikmesi ve PL pik şiddetinde azalmaya sebep olduğu Bae ve ark. PbS KN'lar üzerine yaptıkları pasifikasyon çalışmasında da tespit edilmiştir [226].



Şekil 3.22. KN'ya nm^2 başına eklenen klorür miktarına bağlı olarak CdTe KN'nın farklı oranlarda mavi dalgaboyuna doğru kaydığını gösteren grafik.

PL spektrumu da bize absorbands spektrumunda gösterildiği gibi KN'ların klorür miktarının artışıyla KN solüsyonu içerisindeki KN'ların boyut dağılımını ifade eden tek dağılım özelliğinde azalma olduğunu, dolayısıyla FWHM değerinde belli bir artışın olduğunu göstermektedir. Bu artış yaklaşık 7,5nm seviyelerinde olup 34,48nm değerine ulaşmaktadır. Bu FWHM değeri bile klasik metot ile sentezlenen KN'ların FWHM değerinden yaklaşık 0,5nm daha kısadır. Şekil 3.23 ile klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenmiş CdTe KN'lar ile Kanula metoduyla sentezlenmiş 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ye 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ 'lik klorür tedavisi yapılmış KN'ların PL spektrumları karşılaştırılmıştır. Klorür tedavisinin klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'ya 10,55 kat, Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ya göre 3,34 kat daha büyük emisyon değerine sahip olduğu görülmüştür. En kısa FWHM değerine, 27,23nm ile Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların sahip olduğu, en uzun FWHM değerinin ise

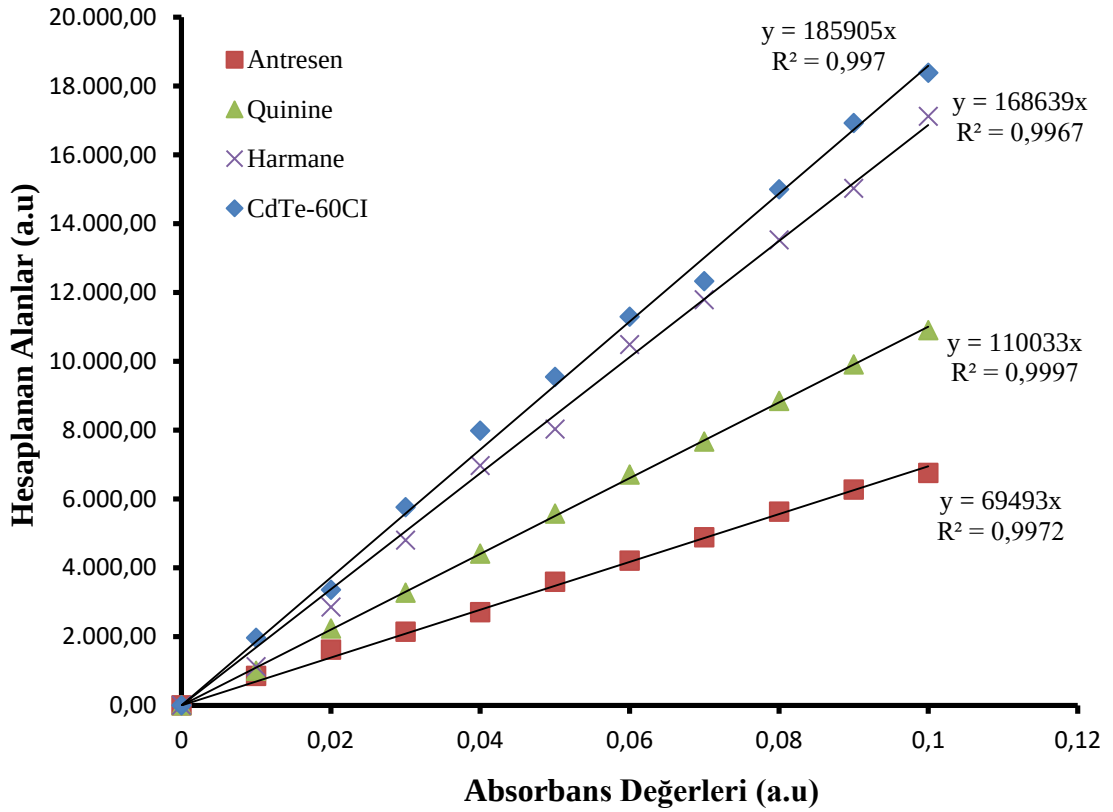
35,13nm ile klasik metotla sentezlenen CdTe KN'ya ait olduğu görülmüştür. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların solüsyon içerisindeki boyut dağılımı birbirine çok yakın olup en dar FWHM değerine sahiptirler. Hızlı enjeksiyon CdTe KN'ların eş zamanlı büyümesine sebep olmuş ve monodispersi özelliğinin artmasını sağlamıştır. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lara uygulanan klorür tedavisi ise ligandlarda değişime sebep olmakla birlikte FWHM miktarında artmasına sebep olmuştur. Bu durumun eklenen klorürlerin solüsyon içindeki her bir KN ile birebir aynı tutunmayı ve ligand değişimini sağlayamamasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın klorür tedavisi uygulanan solüsyon içerisindeki boyut dağılımı klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'lara göre daha dar bir aralıktadır.



Şekil 3.23. Üç yöntemin sonucunda elde edilen KN'lar için PL spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.

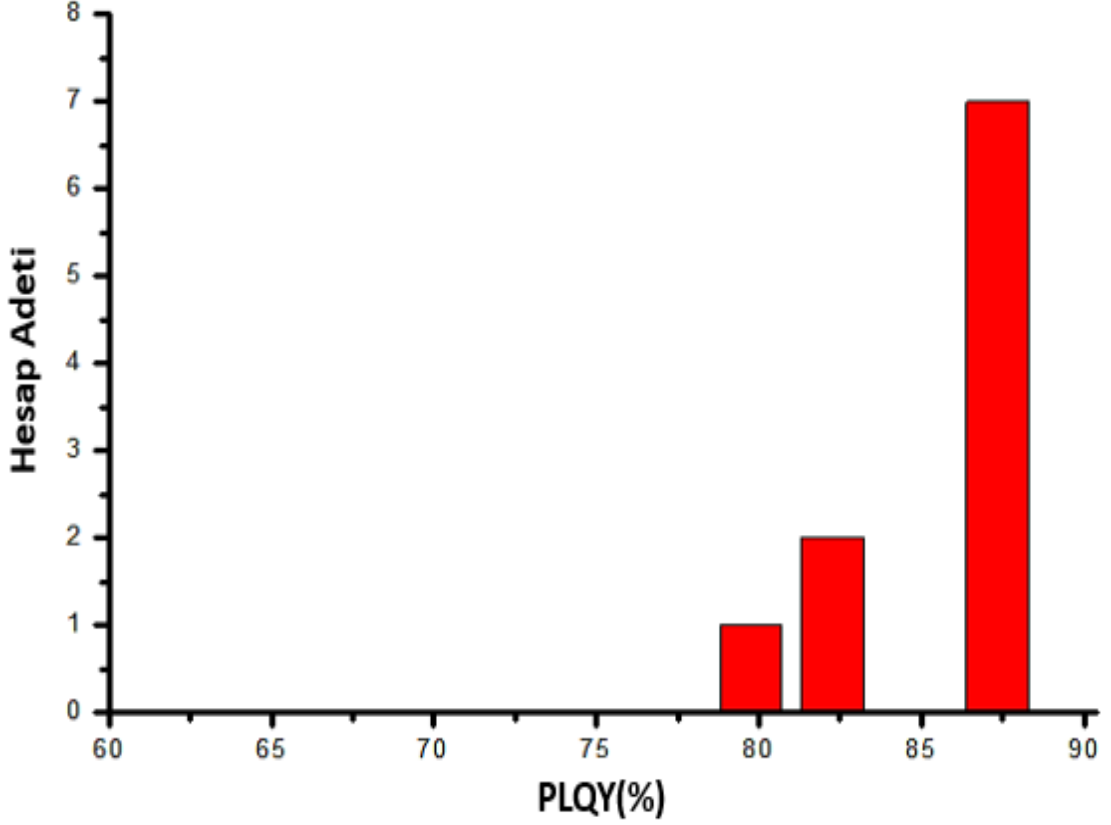
Farklı miktarlarda klorür tedavisi yapılan 2,80nm boyutundaki CdTe KN için tek tek PLQY oranları hesaplanmıştır. Tez çalışmasındaki grafiklerde öncelikle 60 CdCl₂/nm² tedavisi yapılan CdTe(CI) KN'ların bulguları sunulmuş daha sonra karşılaştırmalı grafikler ile klorür tedavisinde uygulanan miktarların PLQY üzerine etkileri gösterilmiştir.

Bölüm 2.2.1.4'te bahsedilen PLQY hesaplama adımları tekrarlanmıştır. Şekil 3.24 ile 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ tedavisi yapılan $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN için alan/abs grafiği çizdirilmiştir. Bu şekilde elde edilen eğim değerinin standart malzemelerin eğiminden daha fazla olduğu açık bir şekilde gözükmeyle birlikte Denklem (2.11) ile yapılan hesap ile bu $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN için PLQY oranı $\%87,33 \pm \%2$ şeklinde bulunmuştur. Bu PLQY oranı tez çalışması boyunca bulunan en yüksek PLQY olup Page ve ark. bulduğu maksimum PLQY değerinden yaklaşık $\%10$ daha küçüktür [95].



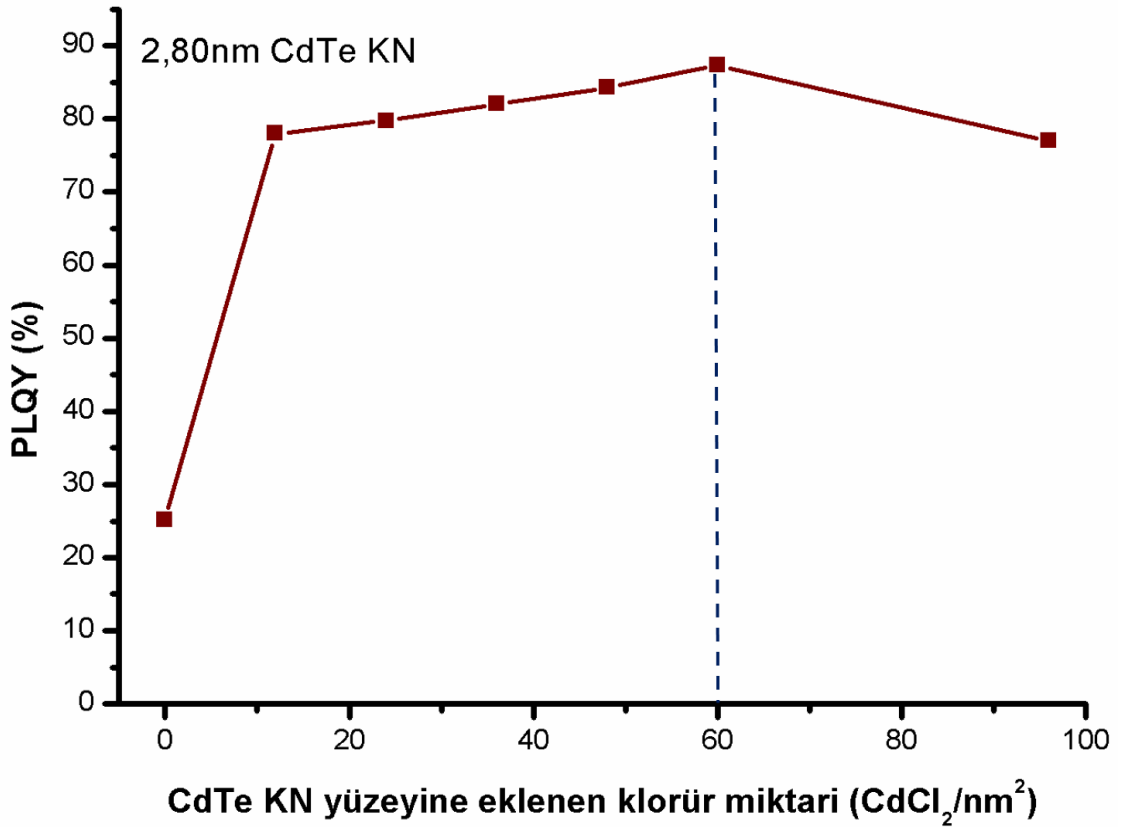
Şekil 3.24. $\text{CdTe}(\text{Cl})$ 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ KN'ların PLQY hesabı için çizdirilen eğri.

Buna karşın uygulanan yöntemin tekrarlanabilirliğini test edebilmek adına farklı zamanlarda 10 adet kanula metoduyla CdTe KN sentezlenmesi ve klorür tedavisi uygulanarak PLQY verimleri karşılaştırılmıştır. Aynı boyuttaki (2,80nm) CdTe KN'lar için aynı miktarda klorür (60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$) tedavisinin 10 tekrarlı yapılan çalışmasında $\%70$ gibi yüksek bir oranda tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. 10 denemeden sadece birinde PLQY $\%80$ 'in altında kalmıştır. Bu durumu gösteren grafik Şekil 3.25 ile verilmiştir. Bulgular ışığında Kanula metoduyla klorür tedavisinin birleştirilmesiyle klorür tedavisinin daha tekrarlanabilir bir hal aldığı açıkça söylenebilir.



Şekil 3.25. CdTe(CI) 60 CdCl₂/nm² KN için yapılan 10 adet ölçümün hesaplanan PLQY değerlerine göre dağılımı.

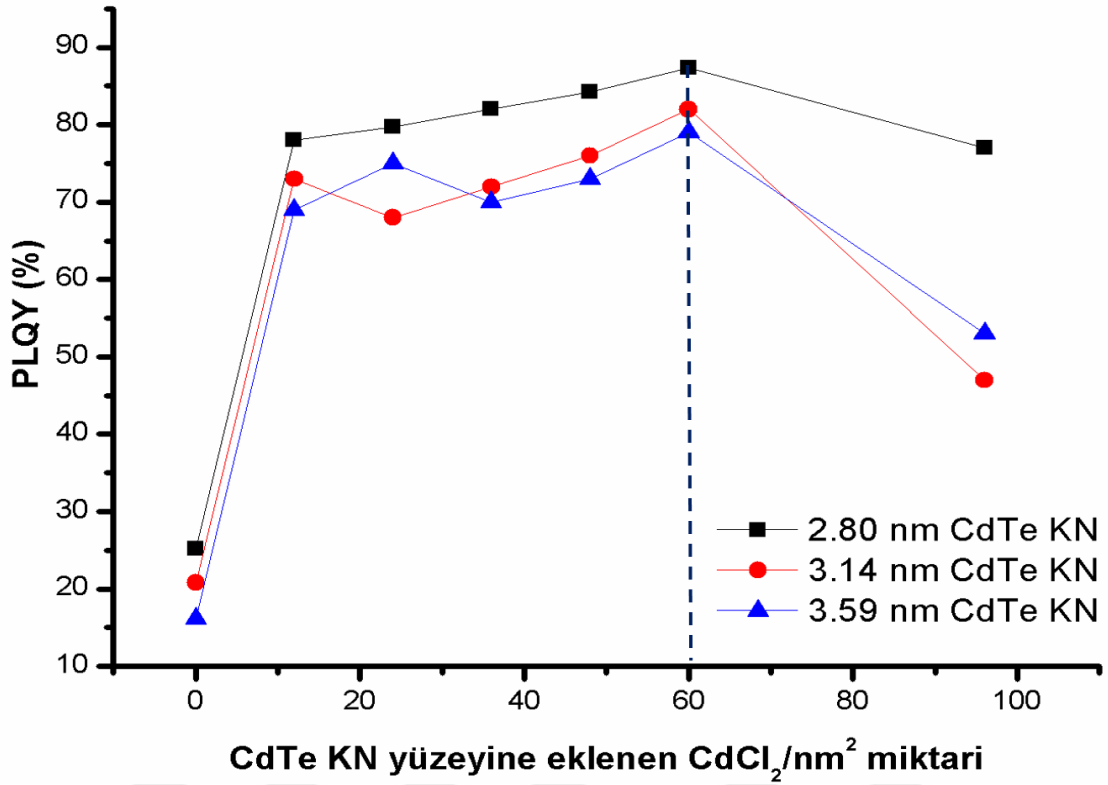
2,80nm boyundaki CdTe KN'lara uygulanan farklı miktardaki klorür tedavisinin PLQY oranları üzerindeki etkisi Şekil 3.26 ile gösterilmiştir. KN yüzeyine eklenen klorür miktarının belli bir orandan sonra kabuk kalınlığına sebep olduğu ve PLQY oranında düşmeye sebep olduğu açık bir şekilde görülmekle birlikte literatürdeki çalışmalar ile de uyum göstermektedir [227]. Tez çalışması boyunca elde edilen en yüksek PLQY oranı Şekil 3.26 ile gösterildiği gibi 60 CdCl₂/nm² ilavesi ile sağlanmıştır. Çalışma boyunca CdTe KN'lara uygulanan farklı miktrdaki klorür ilavesi bütün denemelerde CdTe KN'nın PLQY oranını arttırmayı başarmıştır. Klorür pasifikasyonun uygulanabilirliği kanıtlanmakla birlikte yapılan çalışmalar ile optimal klorür miktarı 60 CdCl₂/nm² olarak bulunmuştur. Bu durum sentezlenen CdTe KN'ların yüzey şekilleri, CdTe KN yüzeyinde birikim gibi faktörlere bağlı olduğu düşünülmektedir. Öyle ki klorür iyonun yüzeye tutunması ve Te⁻² iyonlarıyla yer değiştirebilmesi sentezlenmiş olan CdTe KN'nın boyutu, yüzey eğriliği, kristal yapısıyla doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.26. Aynı boyuttaki (2,80nm) CdTe KN'ların yüzey alanlarına eklenen klorür miktarına bağlı olarak PLQY değişim grafiği.

Tek bir boyutta (2,80 nm) en yüksek PLQY değerini veren klorür miktarı tespit edildikten sonra Kanula metoduyla sentezlenmiş farklı reaksiyon zamanlarına sahip 3 CdTe KN'ların her birinin klorür tedavileri uygulanmıştır. Klorün CdTe KN'nın yüzeyine tutulmasının KN'nın şekli ve yüzey alanı ile bağlantılı olduğu düşünülerek sentezlenen CdTe KN'lar içinden en küçük boyuttaki, en büyük boyuttaki ve ortalama boyuta sahip 2,80nm, 3,14nm ve 3,59nm boyutundaki CdTe KN'lar klorür tedavisi için seçilmiştir. Uygulanan tedavi ve elde edilen PLQY oranları Şekil 3.27 ile aşağıda gösterilmiştir. Her üç boyuttaki CdTe KN için alan başına düşen klorür miktarı 60 CdCl₂ seviyesine çıkana kadar PLQY oranları belli oranlar ile artış gösterse de bu değerden sonra PLQY oranlarında hızlı bir düşüş görülmüştür. Bu durum klorür miktarının fazlalığının uzun ligandları koparmak için faydalı olsa bile belli bir miktardan sonra yüzeyde aşırı kabuk birikimi yaparak KN'ların elektron transferine engel olduğu ve PLQY oranında düşüşe sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca klorür tedavisi uygulanan CdTe KN'nın boyutu arttıkça PLQY değerlerinde azalma gözlenmiştir. Öyle ki 2,80nm CdTe KN'ya uygulanan klorür tedavisinde maksimum %87,33 PLQY elde edilirken, CdTe KN boyutu 3,59 olduğunda %78,12'lik PLQY değeri elde edilmiştir. Bu durumun KN'nın

yüzeyi arttıkça yüzeyin eğrisel bir yapıya sahip olduğu [90] ve klorür tutunmasının bu eğri şekli ile değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir.



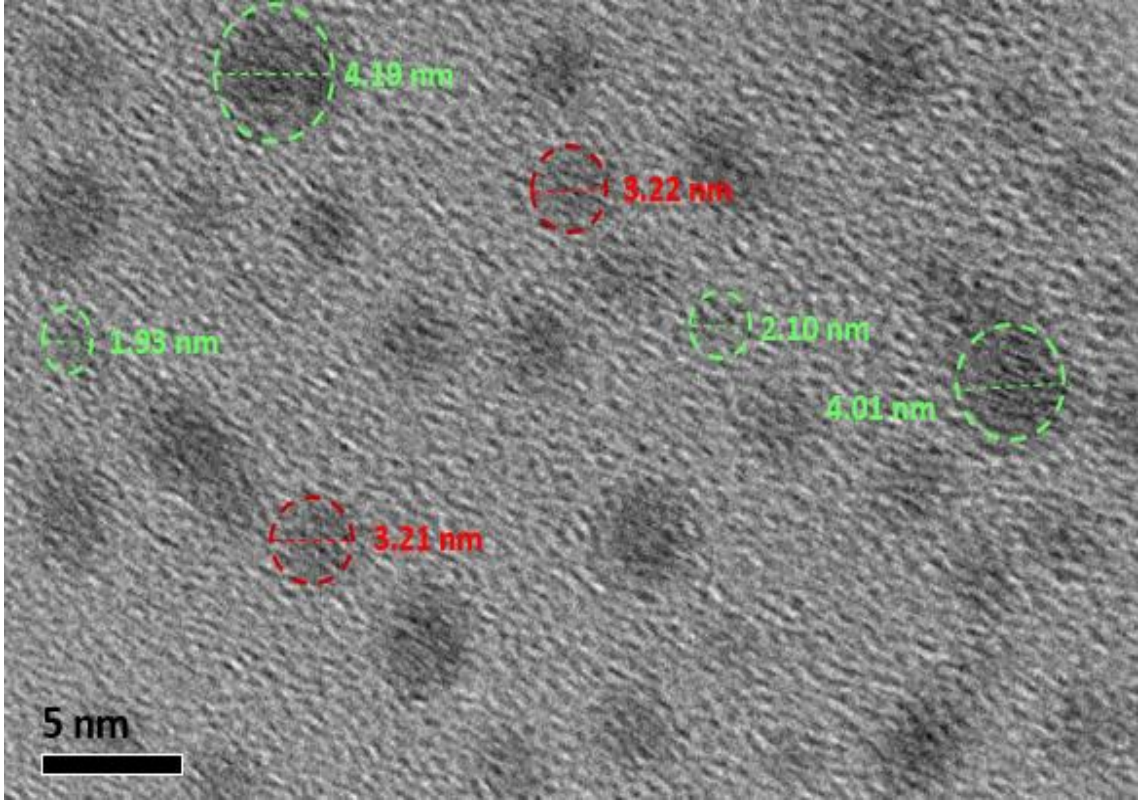
Şekil 3.27. 3 farklı boyuttaki CdTe KN'ya uygulanan klorür tedavisi ve PLQY değerleri.

3.2. HR-TEM VE XRD BULGULARI

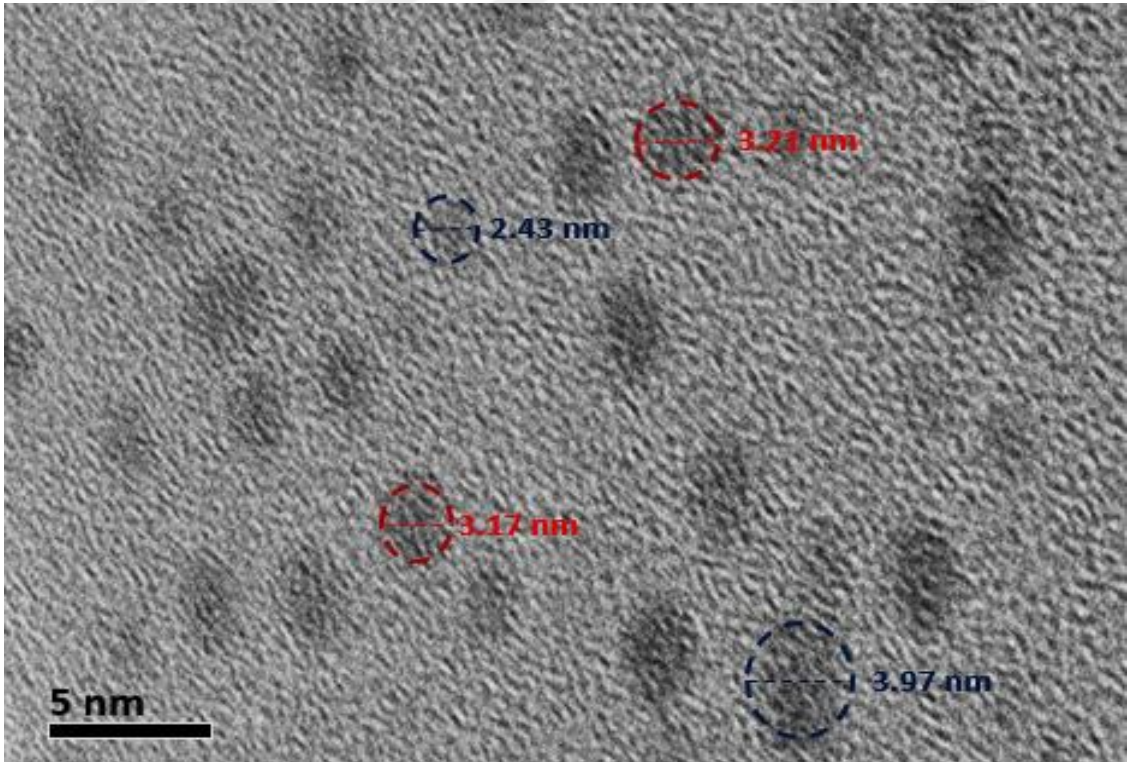
Sentezlenen ve klorür tedavisi uygulanan CdTe KN'ların yapısal karakterizasyonlarını görebilmek için HR-TEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Her iki analizde ODTÜ Merkez Laboratuvarındaki cihazlar kullanılarak yapılmıştır.

Klasik metot, Kanula metoduyla sentezlenen ve klorür tedavisi yapılan CdTe KN'ların boyut hesabı teorik olarak Denklem (1.10) ile yapılmış olsa da seçilen KN'ların boyut analizi deneysel olarak da yapılarak teoride hesaplanan boyutların doğruluğu test edilmiştir. Klasik sentezleme metodunda 2dk reaksiyon süresine sahip 3,22nm boyutunda CdTe KN HR-TEM analizi için seçilmiştir. Yine benzer reaksiyon süresine sahip 3,14nm boyutunda Kanula metoduyla sentezlenmiş CdTe KN ve bu CdTe KN'nın 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ tedavisi yapılmış hali analiz için seçilmiştir. Boyut seçimi tüm CdTe KN'lar için ortalama boyutlar göz önüne alınarak yapılmıştır.

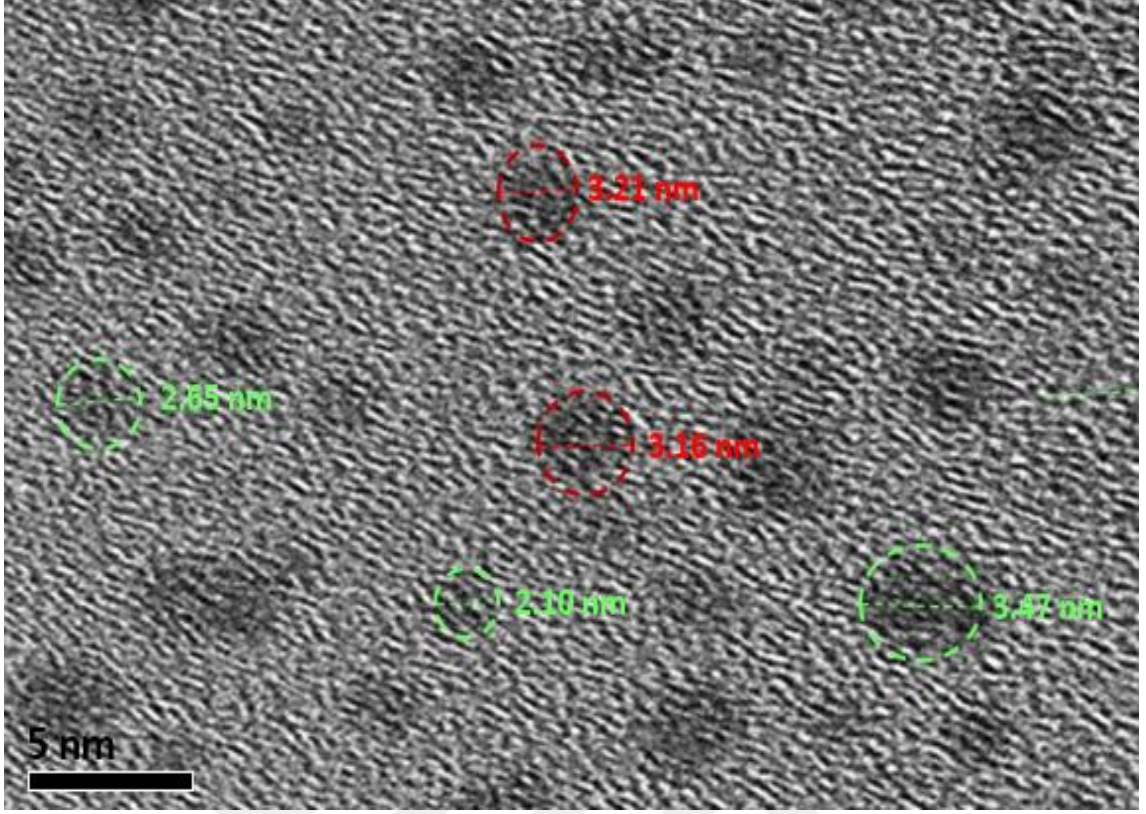
Analiz için numuneler gönderilmeden önce tezin 2.2.2.1 *HR-TEM Boyut Analizi* bölümünde anlatıldığı gibi ön hazırlık işlemleri yapılmıştır. Özetle öncelikle CdTe KN'lar belirli bir yıkama işleminden geçirildikten sonra holey karbon grid üzerine birkaç damla damlatılmış ve kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Tüm ön işlemleri inert ortamda gerçekleşen numuneler teker teker analiz edilmişlerdir. Şekil 3.28 ile klasik metotla sentezlenen 3,22nm CdTe KN'ın, Şekil 3.29 ile Kanula metoduyla sentezlenen 3,14nm boyutunda CdTe KN'nın ve Şekil 3.30 ile Kanula metoduyla sentezlenen 60 CdCl₂/nm² tedavi uygulanan CdTe(CI) KN'nın HR-TEM analizinde elde edilen görüntüleri verilmiştir. 3 görüntü arasındaki en büyük fark klorür tedavisi uygulanmış CdTe(CI) KN'larda gözükmemektedir. Klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'ların diğer iki CdTe KN'ya göre daha halkasal şekiller aldığı net bir şekilde gözükmemektedir. Yine Kanula metodu ile klasik sentezleme metodu için HR-TEM görüntülerine bakıldığı zaman, Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların boyut dağılımlarının klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'lara göre bir birlerine daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca son dikkat çekici özellik olarak klorür tedavisiyle CdTe KN'ların boyutlarında yaklaşık 0,2nm değerinde bir artış gözlenmiştir. Elde edilen HR-TEM görüntüleri teorik olarak hesaplanan boyutlar ile benzerlik göstermekle birlikte absorpsiyon ve emisyon piklerinden elde edilen ve sentezlenen KN'ların boyut dağılımlarıyla ilgili yapılan yorumlarında doğruluğunu ispatlar niteliktedir. Öyle ki klasik metot ile sentezlenen CdTe KN solüsyonu içerisindeki boyut dağılımı oldukça fazladır. Ortalama boyutun 3,22nm olduğu solüsyon içerisinde 1,5nm ile 5nm aralığında birçok CdTe KN bulunmaktadır. Bu durum PL pik dağılımının artmasına ve FWHM değerinin genişlemesine sebep olmaktadır. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lar için ise bu boyut dağılımı daha az gerçekleşmiş ve sentezlenen CdTe KN'lar için PL piki daha dar olup FWHM değeri 27,2nm seviyesinde kalmıştır. Klorür tedavisi yapılan, Kanula metoduyla sentezlenmiş CdTe(CI) KN'ların HR-TEM görüntüleri ise boyut dağılımı açısından Kanula metodundan elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermekle birlikte CdTe(CI) KN'ların boyutlarında artış olduğu görülmektedir. Bu artış çok büyük olmamakla birlikte 0,1-0,2nm aralığında değişmektedir ki bu artış uygulanan pasifikasyon için oldukça ihmal edilebilir küçüklikte bir değerdir.



Şekil 3.28. Klasik metot ile sentezlenen, 2dk büyüme zamanına sahip (3,22nm) CdTe KN için HR-TEM görüntüsü.

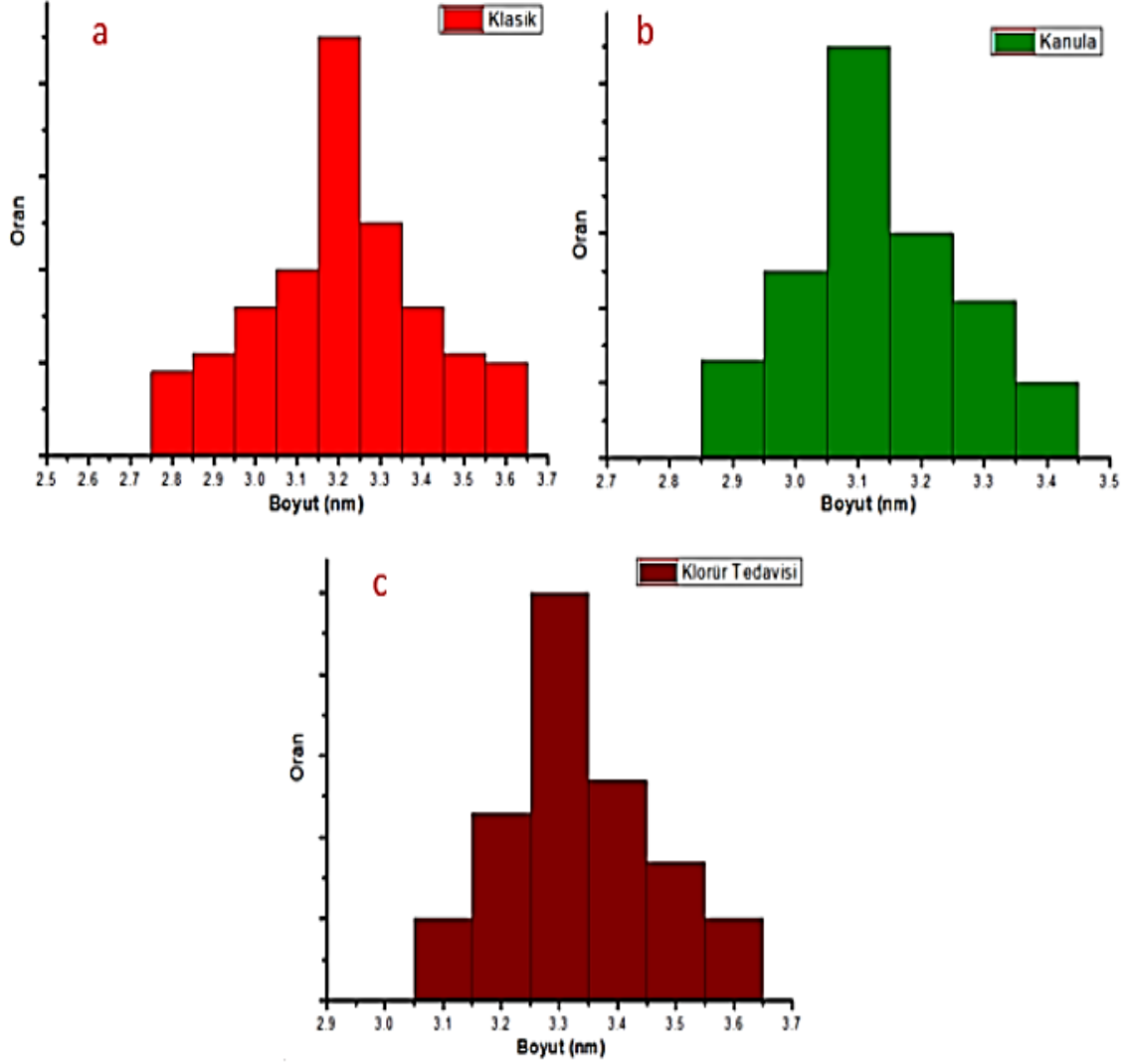


Şekil 3.29. Kanula metoduyla sentezlenen, 2dk büyüme zamanına sahip (3,14nm) CdTe KN için HR-TEM görüntüsü



Şekil 3.30. CdTe(CI) 60 CdCl₂/nm² KN'nın HR-TEM görüntüsü.

Her üç KN solüsyonu için boyut dağılımları Şekil 3.31 ile gösterilmiştir. Yukarıda anlatılan boyut dağılımları çok daha net bir şekilde Şekil 3.31 ile gözükmemektedir. Burada Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN solüsyonu içerisindeki boyut dağılımının klasik metotla sentezlenen CdTe KN solüsyonuna göre daha dar bir aralıkta kaldığı görülmektedir. Kanula metodunda enjeksiyon işleminin daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesinin boyut dağılımının azalmasında faydalı olduğu görülmektedir. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lara uygulanan klorür tedavisinin CdTe KN'nın boyutunu 0,2nm civarında büyüttüğü görülsede boyut dağılımı açısından negatif bir etkisinin olmadığı Şekil 3.31c'de gösterilmiştir. Boyut dağılım grafikleri çizdirilerken normalizasyon yapılmış ve belli bir orandan aşağıda kalan değerler grafiğin daha anlaşılabilir olması için grafikten çıkarılmıştır. Elde edilen boyut dağılımları ve ortalama CdTe KN boyutları teorik olarak hesaplanan boyutlar ile tutarlıdır. Klorür ekli CdTe(CI) KN'lar için teoriksel bir hesap yönteminin geliştirilememiş olmasından dolayı boyuttaki değişimi sadece klorür tedavisi yapılmamış CdTe KN'lar ile yapabilmek mümkündür. Bu durumda klorür tedavisinin CdTe KN'nın boyutunu arttığı deneyse olarak gösterilmiştir.

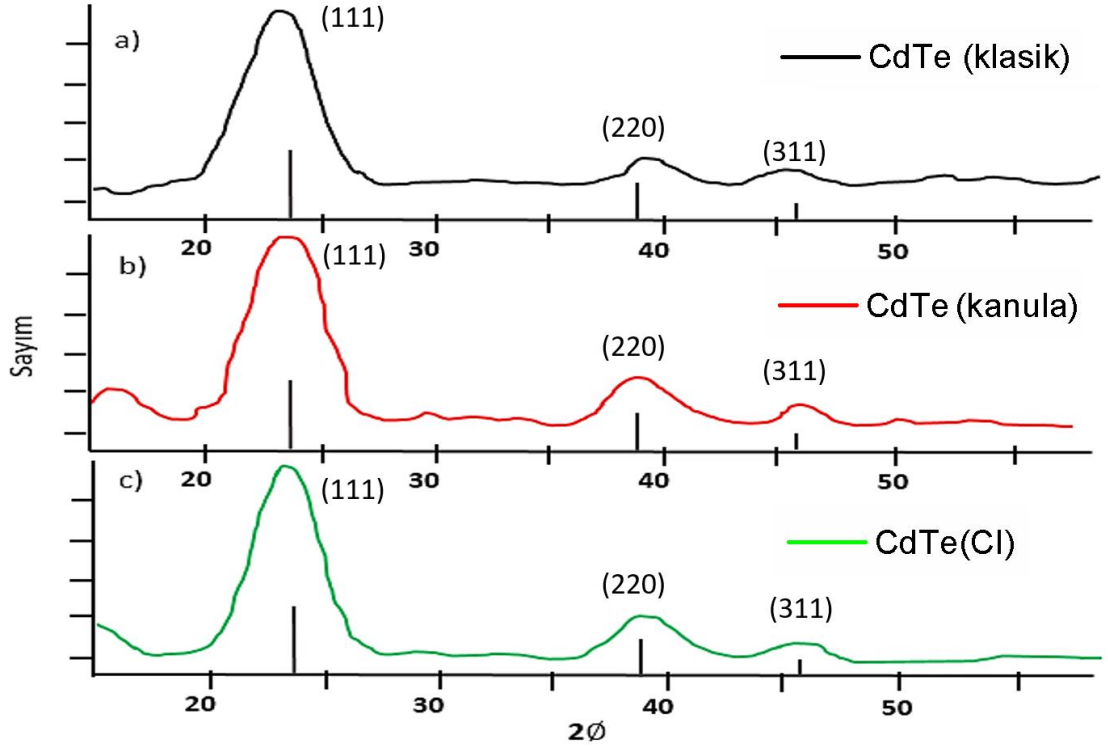


Şekil 3.31. HR-TEM görüntülerine göre boyut dağılımları a) klasik metot, b) Kanula metodu ve c) klorür tedavisi uygulanan 3 farklı KN'nın boyut dağılımları.

Tellürür bazlı KN'ların pasifleştirme çalışmalarında Te^{-2} iyonunun yüksek reaktif özelliklerinden dolayı KN'ların ayrıştığı gözlemlenmiştir [227]. Page ve ark. yaptıkları çalışmada CdCl_2 ilavesinin KN'nın noktanın yüzeyinde kaldığını ve KN'nın yapısına zarar vermediğini göstermişlerdir [95]. Bu tez çalışmasında $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ 'lik klorür tedavinin en iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu hususta $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ lik bir ilavenin CdTe KN'nın kübik çinko blend yapısını bozup bozmadığını görmek aynı zamanda Kanula metodunun kristal yapıda bir değişikliğe sebep olmadığını görmek için XRD analizi yapılmıştır.

Numuneler XRD analizi için izlenecek prosedörlerin anlatıldığı bölümdeki yöntemler izlenerek yıkanmış ve kuru numuneler hazırlanıp XRD için hazır hale getirilmiştir. Klasik

metod ve Kanula metoduyla sentezlenen, klorür tedavisi yapılan KN Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazında test edilmişlerdir. Şekil 3.32 ile elde edilen XRD sonuçları verilmiştir. Sonuçlar her üç CdTe KN'nın yüksek kristal özellik sergilediğini göstermiştir [228].

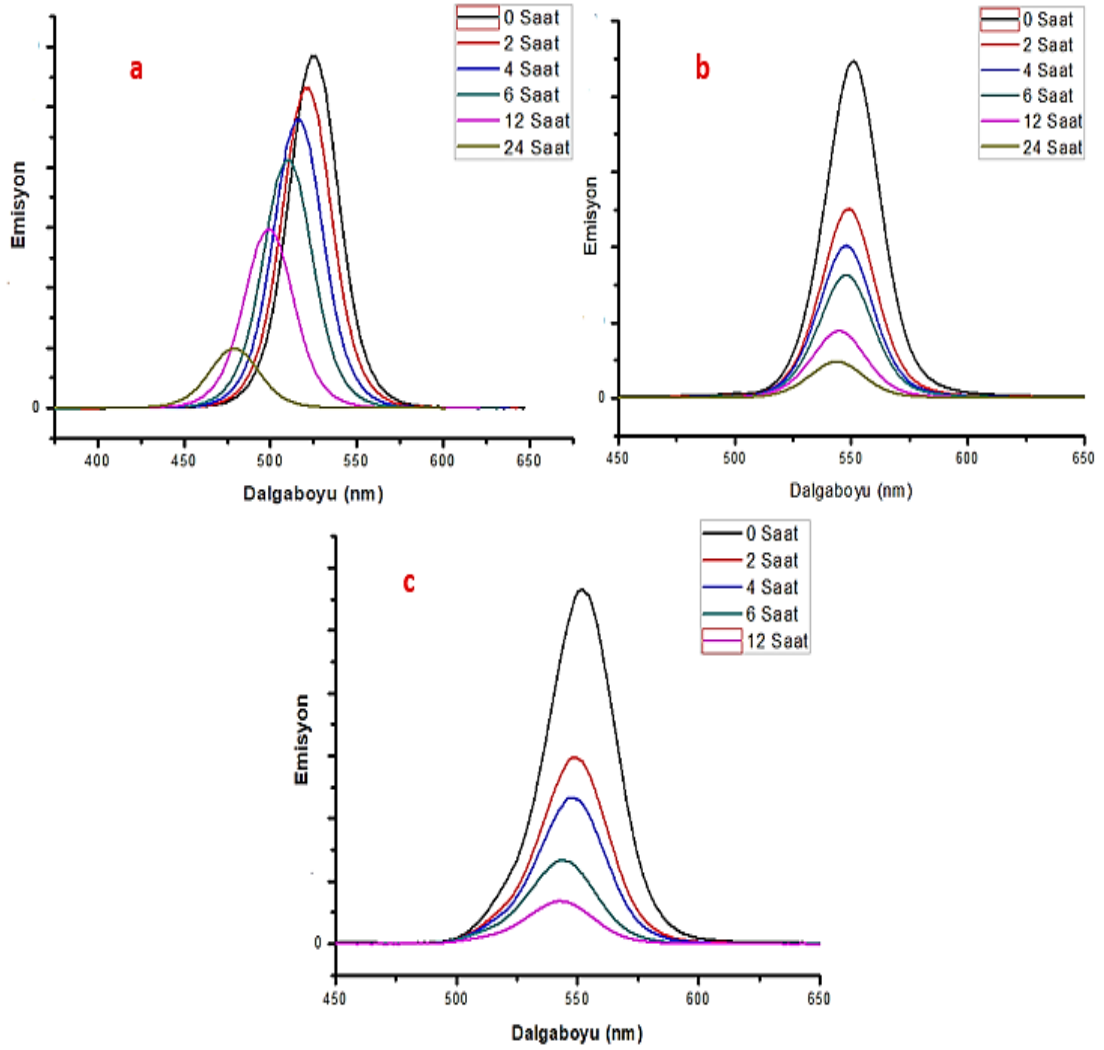


Şekil 3.32. Üç farklı CdTe KN'nın XRD sonuçları; a) Klasik metotla sentezlenen CdTe KN, b) Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN ve c) Kanula metoduyla sentezlenmiş olan CdTe KN'nın klorür katkılanmasıyla elde edilen CdTe(CI) KN.

3.3. CdTe KN'LARIN STABİLİZASYON BULGULARI

Kolloidal KN'lar uzun liganları ve bağ yapmaya hazır yapılarıyla oksijen ile temas ettiklerinde hızlı bir şekilde oksitlenip yapılarında bozukluklar meydana gelmektedir [229], [230]. Tezin bu bölümünde klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların ve klorür tedavisi yapılmış olan CdTe(CI) KN'ların oksijenli ortamda dayanım süreleri test edilmiştir. PL spektroskopisi ve PLQY değerlerindeki değişmelere göre oksijenli ortamda KN'ların dayanım süreleri tespit edilebilir. Oksitlenme miktarı arttıkça CdTe KN'ların yüzey tuzakları artar ve yapısal bozukluklar görülür. Bu durum CdTe KN'nın PL emisyon şiddetinde ve PLQY'de hızlı bir düşüşe sebep olur. Uygulanan klorür tedavisinin ve bu tez çalışmasına özgün olarak denenen Kanula metodunun CdTe KN'nın

oksijen ortamında dayanım süresini pozitif yönde etkileyip etkilemediğini tespit edebilmek adına CdTe KN'lar (Klasik, Kanula ve Klorür tedavili) oksijen ile temas halinde bırakılıp farklı zaman aralıklarıyla PL spektroskopi sonuçları alınmış ve PLQY analizi yapılmıştır. Şekil 3.33 ile PL sonuçları gösterilmiştir.

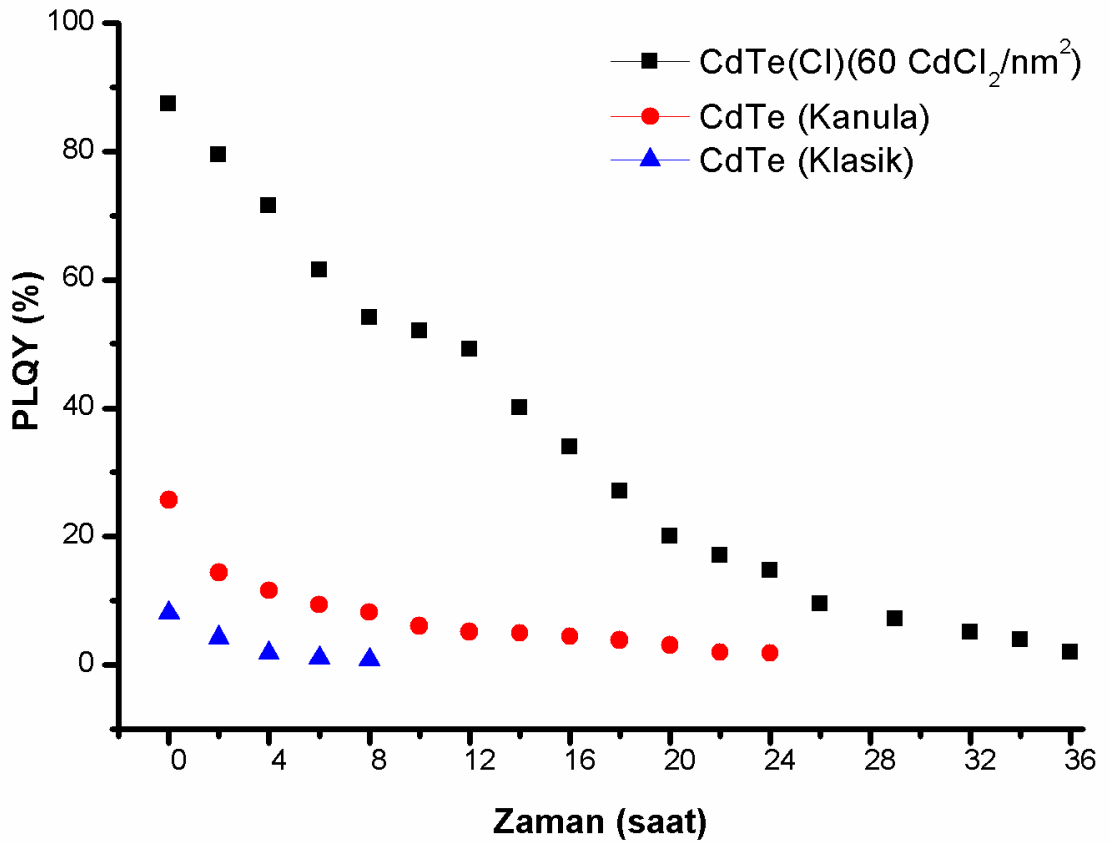


Şekil 3.33 .Sentezlenen KN'ların açık havada (oksijenle temas halinde) bırakıldığında PL spektroskopisinde zamana bağlı değişimleri. a) CdTe(CI) ($60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$)'in PL sonuçları, b) Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'nın PL sonuçları, c) Klasik metot ile sentezlenen CdTe KN'nın PL sonuçları.

Bu sonuçlar ile klasik metot ile sentezlenen KN'ların emisyon pikleri 12sa sonunda minimum seviyeye inerken Kanula metoduyla sentezlenen KN'lar 24sa minimum seviyeye inmişlerdir. Klorür tedavisi yapılan KN'lar ise 24sa sonunda hala belli bir oranda emisyon sergilemişlerdir. Bu sonuçlar, beklendiği gibi CdTe KN'ların oksitlenmeye elverişli olduğunu göstermekle birlikte [230], oksitlenmeye bağlı olarak PL

şiddetindeki düşüş oranları farklılık göstermektedir. Oksijenli ortamdaki 4. saat sonunda klasik metotla sentezlenen CdTe KN'nın PL şiddeti %47,42 azalırken, Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN için bu azalma %43,85 olarak ölçülmüştür. Klorür tedavisi yapılan CdTe KN için ise 4sa sonunda PL şiddetindeki azalma oranı %9,91'de kalmıştır.

CdTe KN'ların oksijen ile temasta farklı zaman aralıklarında PLQY ölçümleri yapılmıştır. Daha önceli bölümlerdeki CdTe KN'ların PLQY hesapları 0,01 ile 0,1 absorbands aralığında değişen 10 farklı konsantrasyonda numune hazırlanarak yapılırken bu bölümdeki numune sayısının çok fazla olmasından dolayı 5 er farklı konsantrasyonda (0,02-0,1 abs) numune hazırlanarak ölçümler yapılmıştır. Klasik metot, Kanula metodu ve klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar için ölçümler eş zamanlı olarak yapılmış ve toplam 36sa sürmüştür. İlk 12sa boyunca 2 saatte bir PLQY ölçümü yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.34 ile verilmiştir.



Şekil 3.34. Açık havada (oksijen ile temas halinde) bırakılan CdTe KN'lar için zaman bağılı olarak ölçülen PLQY oranlarının değişim grafiği.

Klasik metotla sentezlenen CdTe KN'ların PLQY değeri 8 saatte %8,12 'den %0,88 PLQY değerine kadar düşmüş ve analiz sona erdirilmiştir. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların %25,66 olan PLQY değeri ise 12. saatte %5,13, 24. saatte ise %1,08

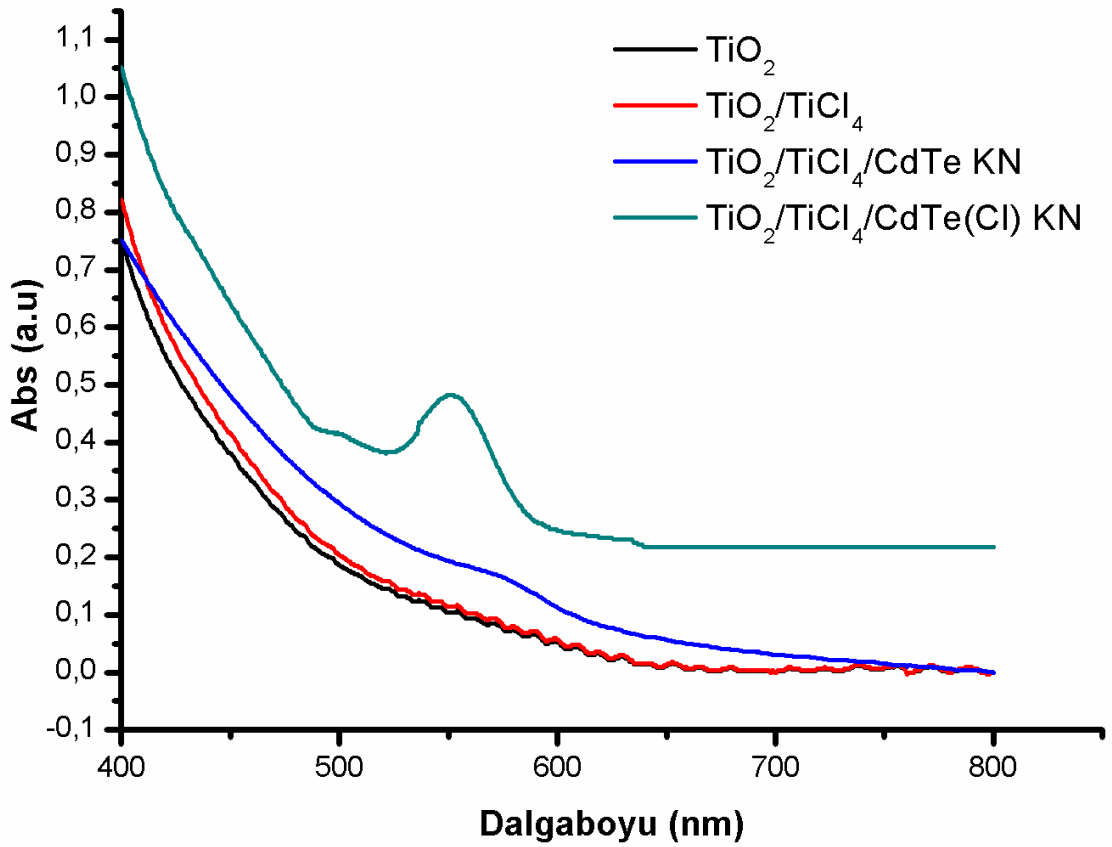
PLQY değerine kadar düşmüştür. Bu sonuç Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların daha tek dağılımlı (FWHM 27,2nm), daha verimli (PLQY %25,66) ve hava ile temasa klasik metottan daha dirençli olduğunu göstermiştir. Klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar ise 12s sonunda %49,10 oranla hala yüksek sayılabilecek bir PLQY değerine sahip olmayı sürdürmüşlerdir. 24sa sonunda bu değer %14,73'e düşerken klasik metotla sentezlenen tamamen inert ortamda bulunan CdTe KN'dan (PLQY %8,12) hala daha yüksek PLQY değerine sahip olduğu sonucunu vermiştir. CdTe(CI) KN'ların PLQY değeri 36sa sonunda %2,03'e düşmüş ve analiz bu sürede sona erdirilmiştir.

Yapılan çalışmada elde edilen bulgular klorür tedavisinin CdTe KN'nın uzun ve sürekli bağ yapmak isteyen ligandlarını kopardığı ve daha kısa boyda ve kararlı klorür iyonlarının bu ligandların yerini aldığını ve CdTe KN'ların daha stabil hale geldiğinin bir göstergesidir. Öyle ki oksitlenme oranı 3 kat daha yavaşlamış gözükmektedir. Ayrıca Kanula metoduyla CdTe KN sentezleme işlemine yapılan iyileştirme oksitlenme süresini kısmen uzattığı elde bulgular ile net bir şekilde gözükmektedir.

3.4. UV-vis BULGULARI

Tezin bu bölümünde kaplama yapılan yüzeylerin UV-vis spektroskopi bulguları gösterilmiştir. Yüzeyler için yapılan UV-vis spektroskopi analizi öncelikle FTO/TiO₂, FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeyler için yapılmıştır. Daha sonra FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeye kaplanan CdTe KN ve CdTe(CI)(36 CdCl₂/nm²) KN'ların absorpsiyon özellikleri test edilmiştir. Elde edilen bulgular Şekil 3.35 ile gösterilmiştir.

Şekil 3.35'te görüldüğü gibi TiCl₄ tedavisi yüzeyin absorbans grafiğinde bariz bir değişime sebep olmamıştır. Bu durum TiCl₄ kullanmanın ışık geçirgenliği için negatif bir etki yaratmadığının net bir göstergesidir. Diğer taraftan yüzeye kaplanan CdTe KN, solüsyon haliyle aynı dalgaboyunda pik verirken bu pik boyu KN solüsyonununa göre oldukça küçük olmuştur. Bu durum CdTe KN'nın yüzeyine tutunmada sıkıntı yaşadığını göstermektedir. Yüzeyde tutunabilen CdTe KN konsantrasyonun artmasının pik absorbans değerini arttıracığı öngörülmektedir. Diğer yandan CdTe(CI) KN kaplı yüzey için absorbans grafiği solüsyonun verdiği absorbans değerine oldukça benzer olmakla birlikte 2 pik de net bir şekilde gözükmektedir. Bu durumda klorür pasifikasyonu uygulanmış olan CdTe(CI) KN'ların TiO₂ yüzey ile olan tutunma oranlarının daha yüksek olduğu ve KN özelliklerini koruduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 3.35. Hazırlanan foto anod yüzeylerin UV-vis spektropi sonuçları.

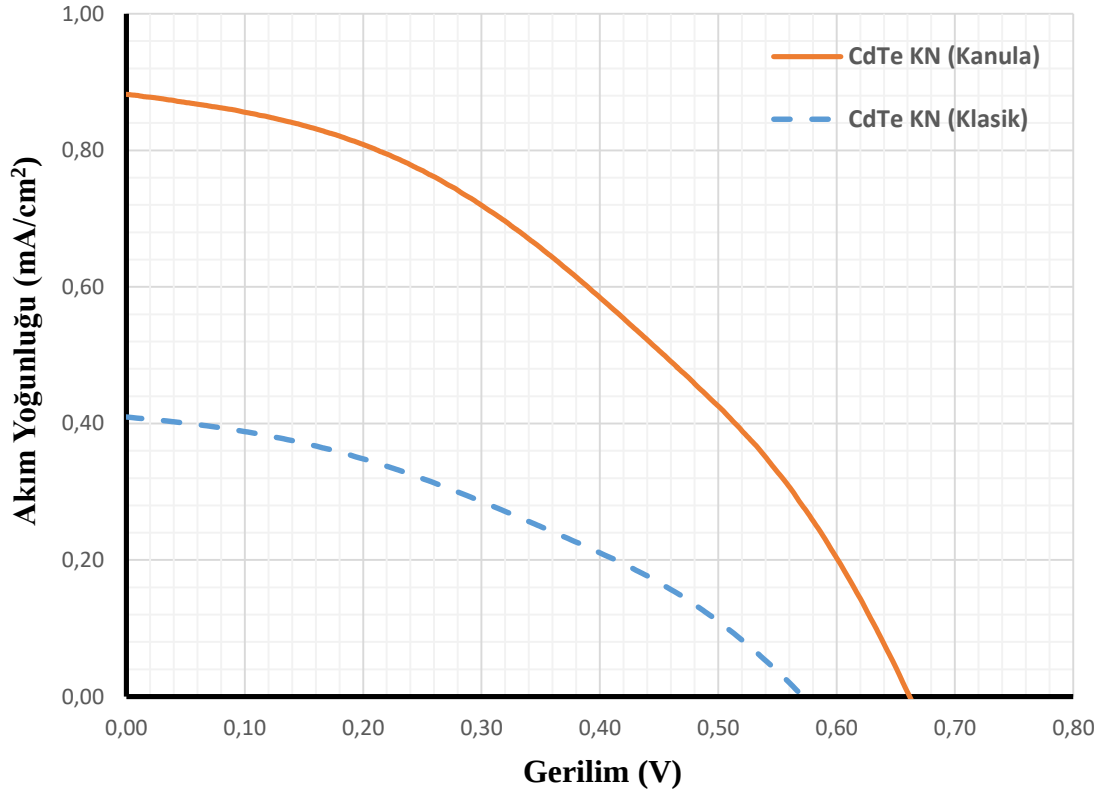
3.5. KNDGH BULGULARI

Bu bölümde Çizelge 2.2 ile yapılması planlanmış CdTe KNDGH'lerin analizleri sonucunda elde edilmiş bulgular paylaşılmıştır.

Tez boyunca tasarlanan tüm CdTe KNDGH'lerin J-V ölçümleri bilgisayar destekli güç kaynağı (Keithley 2400 güç kaynağı), güneş simülatörü ve Labview'de hazırlanmış veri işleme yazılımı yardımıyla alınmıştır. Tüm ölçümler 100mW/cm^2 ışık altında oda sıcaklığında yapılmıştır.

KNDGH'leri çalışmalarına öncelikle foto sensör olarak kullanılacak olan CdTe KN'nın hangi metotla sentezlendiğinde daha verimli sonuç verdiğini tespit etmek için 2 adet CdTe KNDGH'si tasarlanmıştır. Hücrelerde 2şer dk reaksiyon süresine sahip klasik ve Kanula metoduyla sentezlenmiş CdTe KN foto sensör olarak kullanılmıştır. Tasarlanan hücrelerin diğer parçaları standart olup her iki güneş hücresi içinde $10\mu\text{m}$ TiO_2 kalınlığı, kaplama tekniği olarak 12s'lik CdTe içerisinde bekletilen daldırma tekniği, toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrolit olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır. TiO_2 yüzey için herhangi bir tedavi yöntemi uygulanmamıştır. İki KNDGH'sinin J-V grafiği Şekil 3.36

ile gösterilmiştir. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların güneş ışığını daha iyi absorbe ettiği, daha fazla elektron alışverişine sebep olduğu ve akım yoğunluğunun $0,882 \text{ mA/cm}^2$ olduğu ve foto sensör olarak klasik metotla sentezlenen CdTe KN ile tasarlanan KNDGH'nin akım yoğunluğunu 2'ye katladığı J-V grafiğinde net bir şekilde gözükmektedir. Ayrıca hücrenin V_{oc} değeri de $0,661 \text{ V}$ değerine ulaşmıştır. Klasik metotla sentezlenen CdTe KN'nın kullanıldığı hücrenin enerji dönüşüm verimi $\%0,087$ iken Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'nın kullanıldığı hücre için verim $\%0,234$ olarak bulunmuştur. Her iki KNDGH için elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2 ile aşağıda gösterilmiştir. Elde edilen verim değerleri Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların PLQY değerlerinin artmasının tasarlanan KNDGH hücrelerinde akım ve gerilim değerlerinde, dolayısıyla enerji dönüşüm verimliliğinde artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Yüksek PLQY değeri CdTe/TiO₂ yüzeyleri arasındaki elektron transferini arttırmış olabileceği ve CdTe KNDGH I_{sc} değerinde artışa sebep olduğu öngörülmektedir.

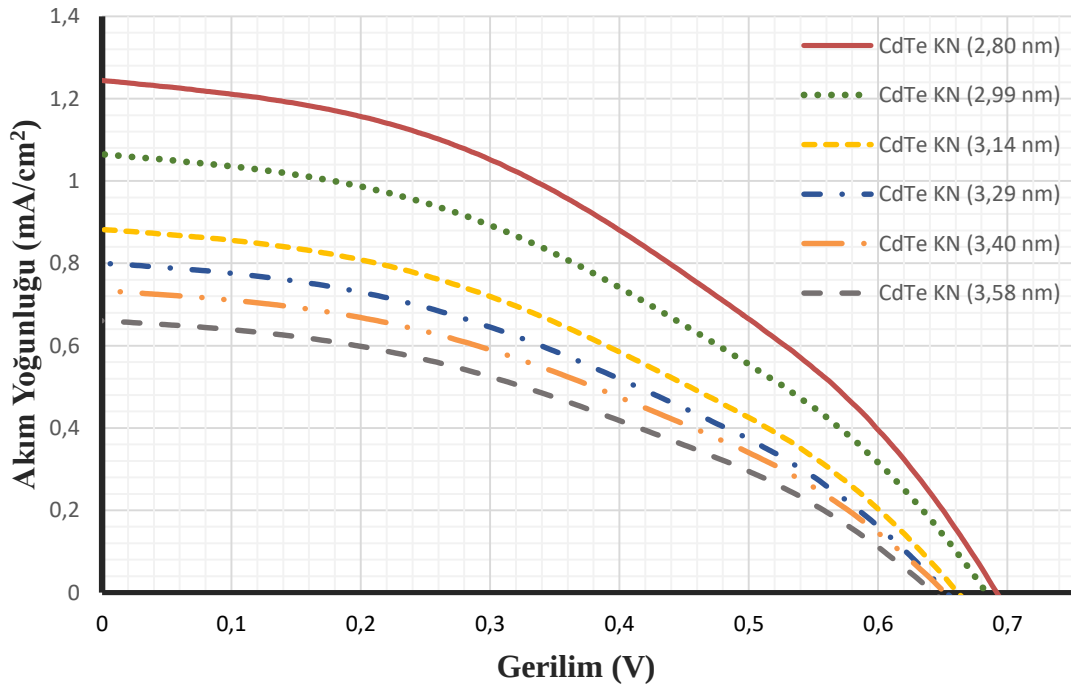


Şekil 3.36. Klasik metot ve Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiklerini karşılaştıran grafik.

Çizelge 3.2. Klasik metot ve Kanula metodu ile sentezlenen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerinin karakterizasyonlarının karşılaştırılması.

Foto-Anot	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$J_{mak}(mA/cm^2)$	$V_{mak}(V)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
CdTe (3,20nm) (klasik)	0,409	0,576	0,110	0,350	36,929	0,087
CdTe (3,14nm) (Kanula)	0,882	0,661	0,566	0,412	39,929	0,234
*Her iki güneş hücresi içinde 10µm TiO ₂ kalınlığı, kaplama tekniği olarak 12s'lik CdTe içerisinde bekletilen daldırma tekniği, toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrolit olarak I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti kullanılmıştır. TiO ₂ yüzey için herhangi bir tedavi yöntemi uygulanmamıştır.						

KNDGH hücrelerinde kullanılacak olan CdTe KN'ın sentezleme metodunun tespit edilmesinden sonra ikinci aşamada kullanılacak olan CdTe KN'nın boyutu optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaç için Kanula metoduyla sentezlenmiş 6 farklı boyutta (2,80, 2,99, 3,14, 3,29, 3,40, 3,58nm) CdTe KN, tasarlanan KNDGH'lerinde kullanılmış ve 6 adet KNDGH tasarlanmıştır. Tararlanan güneş hücrenin diğer bileşenleri bir önceki aşama ile birebir aynıdır. Bu 6 hücre için elde edilen J-V grafiği Şekil 3.37 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.37. Kanula metoduyla sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine (farklı boyutlara) sahip CdTe KN'lar ile tasarlanan CdTe KNDGH'leri için elde edilen J-V grafiği.

Şekil 3.37 grafiği CdTe KN'nın boyutunun küçülmesinin KNDGH'nın J_{sc} ve V_{oc} değerlerinin artmasını sağladığını net bir şekilde göstermektedir. Bu durum literatür ile de uyumludur. Badawi ve ark. yaptıkları çalışmada CdTe KN'ların boyutlarının küçülmesinin KNDGH veriminde artışa sebep olduğunu göstermişlerdir [145]. Öyle ki yapılan 2,80nm çapındaki CdTe KN kullanarak tasarlanan KNDGH'sinin enerji dönüşüm verimliliği %0,352 iken 3,58nm boyutundaki CdTe KN'lar kullanıldığında verim değeri %0,167 değerine düşmüştür. CdTe KN'nın boyutunun küçülmesiyle verim artışı sağlanmasının temelinde TiO_2 ile CdTe KN'nın enerji bant aralıklarının daha uyumlu olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu kısmın detaylı incelenmesi için TiO_2 ve CdTe KN'nın LUMO ve HOMO enerji seviyelerinin teoriksel olarak hesaplanması ve en uygun bant aralığı yapılarının mimarisinin çıkartılması gerekmektedir. Bu tez çalışması bu detaylı teoriksel hesaplamayı içermemekle birlikte farklı boyut analizi deneysel olarak yapılmaya çalışılmıştır. Elde edilen bulgular ışığında KNDGH tasarımında bundan sonraki aşamalarda Kanula metoduyla sentezlenmiş 2,80nm boyutundaki CdTe KN'lar kullanılmıştır. Farklı boyutta CdTe KN'nın kullanıldığı KNDGH'lerinin karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.3 ile gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Kanula metodu ile sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine (farklı boyutlara) sahip CdTe KN ile tasarlanan 6 adet KNDGH'nin karakterizasyon çizelgesi.

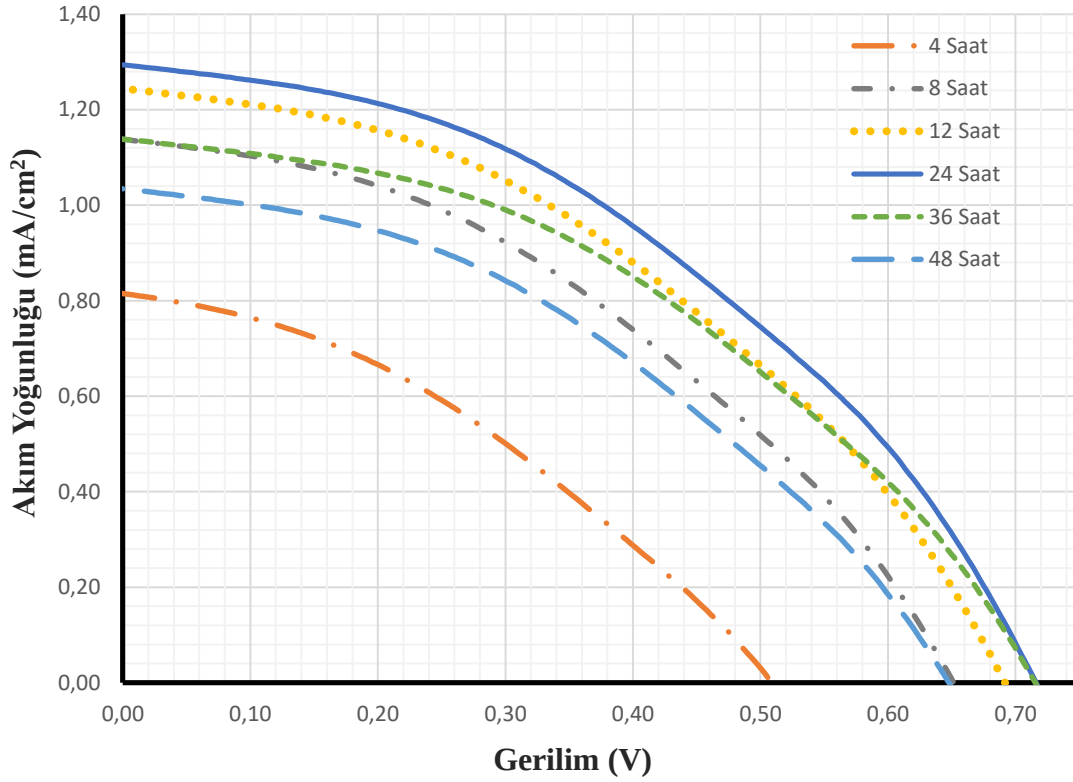
Foto-Anot	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$J_{mak}(mA/cm^2)$	$V_{maks}(V)$	FF(%)	$\eta(\%)$
CdTe (2,80nm)	1,243	0,689	0,844	0,419	41,389	0,352
CdTe (2,99nm)	1,064	0,685	0,723	0,409	40,572	0,296
CdTe (3,14nm)	0,088	0,661	0,566	0,412	39,929	0,234
CdTe (3,29nm)	0,800	0,652	0,546	0,379	41,176	0,207
CdTe (3,40nm)	0,732	0,652	0,51	0,378	39,784	0,189
CdTe (3,58nm)	0,659	0,647	0,451	0,371	39,242	0,167
*Kanula metodu ile sentezlenen farklı reaksiyon sürelerine (farklı boyutlara) sahip CdTe KN'lar ile tasarlanan 6 farklı KNDGH için 10µm TiO_2 kalınlığı, kaplama tekniği olarak 12s'lik CdTe içerisinde bekletilen daldırma tekniği, toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrolit olarak I/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır. TiO_2 yüzey için herhangi bir tedavi yöntemi uygulanmamıştır.						

Tezin bu aşaması CdTe KN'ların FTO/ TiO_2 yüzeyine DA metoduyla kaplama zamanının optimizasyonu üzerinedir. Bu kapsamda bir önceki aşamada en yüksek verimi sağlayan

2,80nm boyutunda Kanula metoduyla sentezlenmiş CdTe KN'lar kullanılmıştır. FTO/TiO₂ yüzeyine CdTe KN'ların kaplanabilmesi için direk daldırma metodu kullanılmıştır. Bu işlem öncesi CdTe KN'ların gereksiz uzun ligandlardan ve kusurlardan kurtulması için daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi birkaç tur yıkanmış ve tolüen ile tekrar çözündürülmüşlerdir. Hazırlanan bu solüsyonlar şilif kapaklı kaplar içerisinde bekletilmiştir. Bu aşamada hazırlanan FTO/TiO₂ yüzeyler 120°C'ye kadar ısıtılmış ve sıcak şekilde solüsyonların bulunduğu kaplara konulmuşlardır. Bu kaplar tüm havanın vakumlandığı ve N₂ akışının sağlandığı vakumlu etüvde farklı zaman aralıklarında bekletilmişlerdir

FTO/TiO₂ yüzeyin KN içinde bekleme zamanı 4sa ile 48sa aralığında değiştirilerek CdTe KNDGH'leri tasarlanmıştır. Tasarlanan hücrelerin her birinde 10µm TiO₂ kalınlığı, toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrolit olarak I⁻/I₃⁻ redoks çifti kullanılmıştır. TiO₂ yüzey için herhangi bir tedavi yöntemi uygulanmamıştır. Bu KDNGH'ler için elde edilen J-V grafiği Şekil 3.38 ile gösterilmiştir.

Akım-gerilim grafiği sonuçlarına göre FTO/TiO₂ yüzeyini CdTe KN içerisinde 24sa kadar tutmak, yüzeyin CdTe KN kaplanması ve akım, gerilim değerlerinin artması için pozitif katkı yaptığı görülmüştür. Yüzeylerin CdTe KN solüsyonu içerisinde bekletilme süresinin azalmasıyla TiO₂ yüzeyine kaplanan CdTe KN miktarının yeterli seviyede olmadığı ve yüzeyler arası elektron transferinin sınırlı sayıda kaldığı düşünülmektedir. Yüzeyi daha uzun süreler CdTe KN solüsyonu içerisinde bekletmenin CdTe KN'nın oksitlenmesiyle birlikte KNDGH veriminde düşüslere sebep olduğu düşünülmektedir. CdTe KN'nın oksitlenmesi CdTe KN'nın yüzey tuzaklarında artışa sebep olduğu gibi KN'nın yapısını bozmakta ve Bölüm "3.3'te" deneysel olarak kanıtlandığı gibi PLQY değerini ve PL pik şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Buna karşın yüzeyin 48sa solüsyon içerisinde bekletilmesi, yüzeyin 4sa bekletilmesinden daha verimli sonuçlar vermiştir. Bu durumum 4sa'te yeterli miktarda CdTe KN'nın yüzeye tutunamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Öyle ki 24sa'lık bekletilme süresi enerji dönüşüm veriminin %0,384'e çıkmasını sağlarken, 48sa'lık bekleme süresi verimi %0,261 değerine kadar düşürmektedir.



Şekil 3.38. FTO/TiO₂ yüzeylerin, Kanula metodu ile sentezlenen 2,80 nm boyundaki CdTe KN ile kaplanabilmesi için yüzeyin KN çözeltisi içinde farklı zaman aralıklarında beklemesi sonucunda elde edilen KNDGH'lerinin J-V grafikleri.

Şekil 3.38'deki J-V grafiği verilen 6 farklı KNDGH için hesaplanan karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.4 ile detaylı olarak gösterilmiştir. En yüksek verim 24sa bekleme zamanına sahip foto anot yüzeyiyle elde edilirken, en yüksek dolum faktörü değeri 36sa'lık bekleme süresine sahip foto anot yüzey ile elde edilmiş olup değeri %41,941'dir. CdTe KN'ların yüzeye kaplanmasında yüzeye tutunan CdTe KN miktarının KNDGH veriminde doğrudan pozitif etkisi olduğu düşünülmektedir. Yüzeyin daha uzun süre CdTe KN solüsyonu içerisinde bekletilmesiyle meydana geldiği düşünülen oksitlenmenin önüne geçebilmek adına temiz odada gerçekleştirilebilecek olan DA metodunun CdTe KNDGH'nin verimini doğrudan arttırabileceği düşünülmektedir. Bu karşın tez çalışması için temiz oda alt yapısına sahip olamamak bu konunun test edilebilmesinin önüne geçmiştir.

Elde edilen bulgular ışığında CdTe KNDGH tasarımlarında bundan sonraki aşamalarda foto anot olarak CdTe KN'nın FTO/TiO₂ yüzeyine kaplanabilmesi için, CdTe KN solüsyonu içerisinde 24sa bekleme süresine sahip DA metodu kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. FTO/TiO₂ yüzeyine, Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ların kaplanabilmesi için uygulanan daldırma yönteminin (DA) süresini optimize etmek için farklı bekleme sürelerine göre tasarlanan 6 adet CdTe KNDGH'nin karakterizasyonlarının gösteren çizelge.

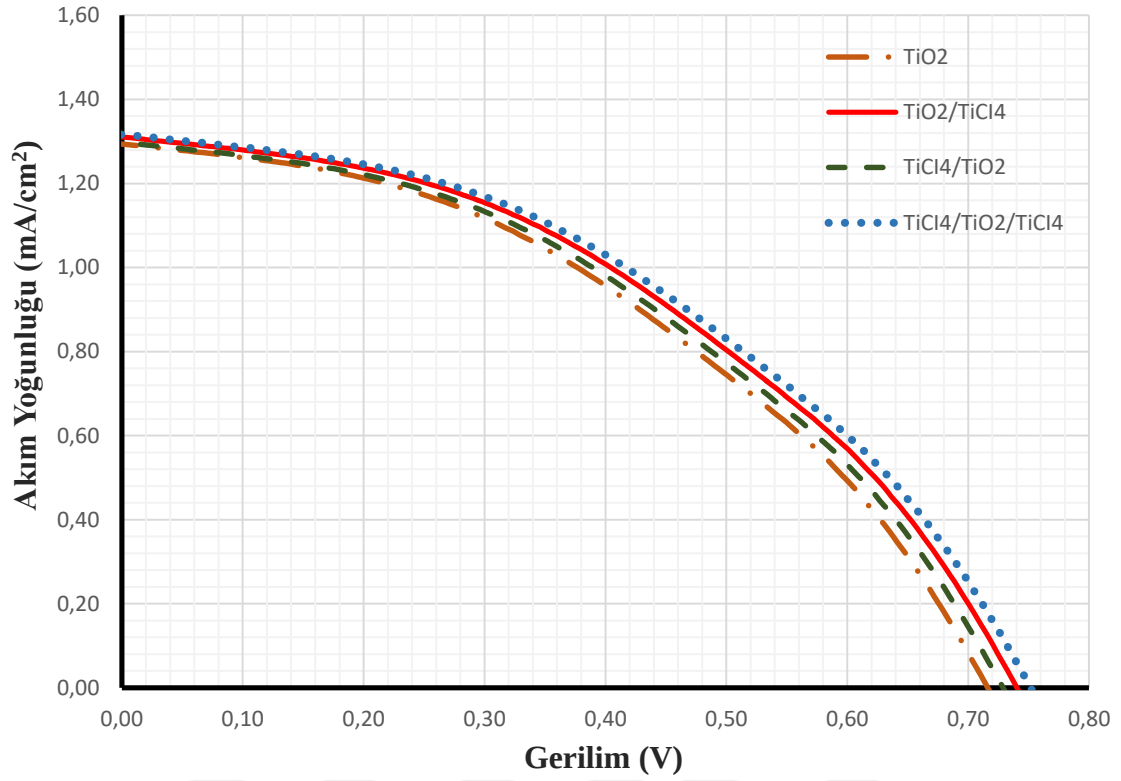
Foto-Anot	DA (sa)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm ²)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe(2,8nm)	4	0,814	0,515	0,526	0,286	35,885	0,151
CdTe(2,8nm)	8	1,137	0,657	0,786	0,376	39,562	0,296
CdTe(2,8nm)	12	1,243	0,689	0,844	0,419	41,389	0,352
CdTe(2,8nm)	24	1,292	0,723	0,890	0,432	41,159	0,384
CdTe(2,8nm)	36	1,138	0,716	0,806	0,424	41,941	0,342
CdTe(2,8nm)	48	1,030	0,652	0,716	0,376	40,088	0,269
*FTO/TiO ₂ yüzeyinin, Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN solüsyonları içerisine daldırılıp farklı bekletilme zamanlarına göre tasarlanan 6 farklı KNDGH için 10µm TiO ₂ kalınlığı, toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrolit olarak I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti kullanılmıştır. TiO ₂ yüzey için herhangi bir tedavi yöntemi uygulanmamıştır.							

FTO/TiO₂ yüzeyine CdTe KN'ların kaplama işleminde direk daldırma metodunun süresi 24sa ile optimize edildikten sonra FTO/TiO₂ yüzeyin tedavisine geçilmiştir. Bu aşamada "2.3.2 TiCl₄ Tedavisi" bölümünde anlatılan tedavi prosedürleri uygulanmıştır. Tedavilerin karşılaştırılabilmesi için 4 farklı CdTe KNDGH hazırlanmıştır. İlk hücrede herhangi bir tedavi içermeyen FTO/TiO₂ yüzey kullanılmıştır. İkinci hücrede FTO ile TiO₂ yüzeyleri arasına TiCl₄ tedavisi uygulanmış ve FTO/TiCl₄/TiO₂ yüzeyi oluşturulmuştur. Üçüncü hücre için sadece TiO₂ yüzeyine tedavi uygulanmış ve FTO/TiO₂/TiCl₄ yüzeyi elde edilmiştir. Son hücrede ise TiO₂'den önce ve sonra tedavi uygulanmış ve FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeyi elde edilmiştir.

KNDGH'leri oluşturulurken Kanula metoduyla sentezlenmiş 2,80nm CdTe KN'lar kullanılmış ve yüzeyler 24sa süre ile CdTe KN içerisinde bekletilmişlerdir. 4 KNDGH'si içinde toplayıcı elektrot olarak Au kullanılırken, elektrolit olarak I⁻/I₃⁻ redoks çifti kullanılmıştır.

Dört CdTe KNDGH için yapılan analizler sonucu elde edilen J-V grafiği Şekil 3.39 ile gösterilmiştir. J-V grafiğinden görüleceği gibi foto anot yüzeyinde

FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ kullanmak J ve V değerlerinde artışa sebep olmuştur.



Şekil 3.39. Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki KN'lar ile farklı foto anot yüzeyinde yapılan iyileştirmelerin KNDGH'nin J-V grafiği üzerinde etkisini gösteren grafik.

Çizelge 3.5 ile bu 4 CdTe KNDGH için karakterizasyon değerleri verilmiştir. FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeyinin kullanıldığı CdTe KNDGH'sinde enerji dönüşüm verimi %0,420 ile en yüksek değere çıkmışken FF değeri de %41,956'ye ulaşmıştır. Bu tedavi yöntemi ile elde edilen yüzeyin kullanıldığı CdTe KNDGH için J_{sc} değeri 1,315 mA/cm² değeri ile maksimum değerine ulaşmıştır. Elde edilen sonuç TiCl₄ tedavisin CdTe KNDGH tasarımında da boya bazlı güneş hücrelerindeki gibi pozitif bir etki gösterdiği tespit edilmiştir [168]. Işınımsız yeniden birleşmelerin en çok yaşandığı alan FTO/TiO₂ arayüzeylerindedir [169]. Bu tedavinin 2 temel etkisi vardır; bunlar FTO cam yüzeyi ile TiO₂'in tutunma oranının artışı ve FTO yüzeyini kaplayan TiCl₄'ün boşlukleri taşıyan elektrolit ile olan ilişkisini sınırlandırılmış olması dolayısıyla FTO yüzey ve elektrolit arasındaki yeniden birleşim oranının azalmasıdır [170]. Bu bilgiler ışığında foto anot yüzeyi olarak bu aşamadan sonra FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ bu yüzey kullanılmış ve tasarımlar bu çerçevede yapılmıştır.

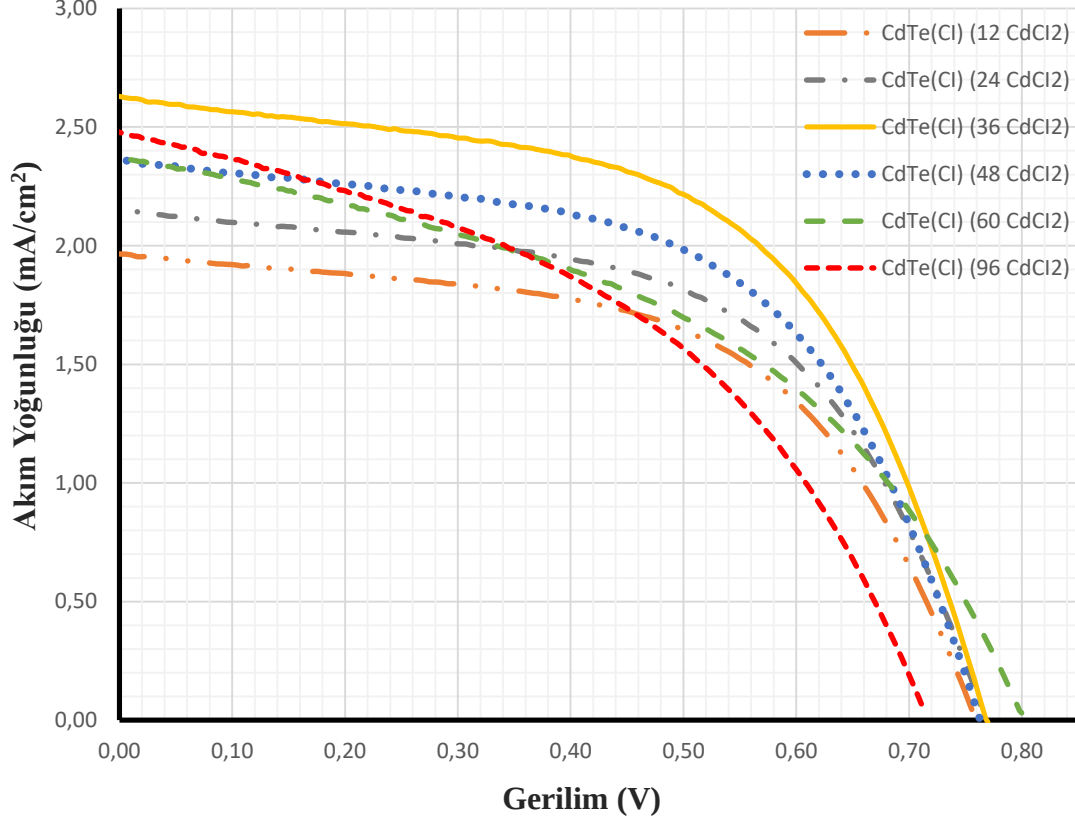
Çizelge 3.5. FTO/TiO₂ yüzeyine uygulanan 4 farklı tedavi yöntemi ile elde edilen KNDGH'lerinin karakterizasyon değerleri.

Foto Anot	Yüzey Tedavisi	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm ²)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe (2,80nm)	TiO ₂	1,292	0,723	0,890	0,432	41,159	0,384
CdTe (2,80nm)	TiO ₂ /TiCl ₄	1,309	0,745	0,919	0,445	41,935	0,410
CdTe (2,80nm)	TiCl ₄ /TiO ₂	1,296	0,736	0,907	0,437	41,553	0,396
CdTe (2,80nm)	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	1,315	0,762	0,924	0,455	41,956	0,420
*Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ların foto-anot olarak kullanıldığı, farklı FTO/TiO ₂ yüzey tedavisi yönteminin test edildiği 4 adet KNDGH tasarlanmıştır. 4 KNDGH içinde 10μm TiO ₂ yüzey kalınlığı, toplayıcı elektrolit olarak Au ve hücreler arası elektrolit olarak I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti kullanılmıştır. Ayrıca bir önceki çizelgede gösterildiği için CdTe KN'nun kaplanabilmesi için FTO/TiO ₂ yüzeyleri 24sa solüsyon içerisinde bekletilmiştir.							

Tezin bu aşamasında klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerinin performansları karşılaştırılmıştır. Bu amaç için Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'lara farklı miktarlarda (12 CdCl₂/nm² - 96 CdCl₂/nm²) klorür ilavesi ile elde edilen 6 adet CdTe(CI)'ın foto anot olarak kullanıldığı KNDGH'leri tasarlanmıştır. Her bir hücre için foto anot yüzeyi olarak FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ kullanılırken, TiO₂'in kalınlığı 10nm olarak ayarlanmıştır. Ayrıca hücrelerde toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrolit olarak I⁻/I₃⁻ redoks çifti kullanılmıştır. Tüm J-V ölçümleri 100mW/cm² ışınım altında yapılmıştır. 6 farklı KNDGH'si için elde edilen J-V karakteristik eğrileri Şekil 3.40 ile gösterilmiştir.

Bu grafikte en dikkat çekici unsur 12 CdCl₂/nm² ile 48 CdCl₂/nm² aralığındaki klorür ilaveleriyle elde edilen CdTe(CI) KN'ların kullanıldığı KNDGH'lerinin J-V grafikleri şeklen standart bir J-V grafiğine çok yakinken daha fazla klorür ilavesi akım değerlerinin daha hızlı azaldığı bir şekle geçiş yapmıştır. Bu durumun yüzeyde toplanan klorür iyonları sebebiyle elektronların iletim bandında durma sürelerinin azalmasından ve CdTe KN/TiO₂ yüzeyler arasındaki elektron transferinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir diğer dikkat çekici unsur ise %87,33 PLQY değerine sahip 60

$\text{CdCl}_2/\text{nm}^2 \text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'nın kullanıldığı hücrelerde en yüksek V_{oc} değerini vermiş olsa da en yüksek akım değeri $36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2 \text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'ların kullanıldığı hücrelerde elde edilmiştir. Yüzeydeki klorür birikiminin TiO_2 ile CdTe KN geçişlerinde belirli bir orandan sonra engel oluşturduğu ve en yüksek PLQY değerine sahip $60 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ 'lik klorür ilavesinin bu elektron transferine kısmen engel olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.40. Farklı klorür miktarlarına bağlı olarak tedavi edilen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiği.

Altı farklı miktarda klorür ilavesi ile tedavi edilen $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'ların kullanıldığı KNDGH'leri için yapılan ölçüm ve hesaplamalar sonucu elde edilen karakteristik değerleri Çizelge 3.6 ile gösterilmiştir. Klorür tedavisiyle elde edilen $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'ların foto anot olarak kullanıldığı KNDGH'lerin verimleri eklenen klorür miktarına göre değişiklik göstermekle beraber tedavi edilmemiş CdTe KN'ların foto sensör olarak kullanıldığı hücrelere oranla çok daha yüksektir. Öyle ki $96 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür tedavili $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KNDGH'si diğer klorür tedavili $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KNDGH'lerine göre daha az verimli (%0,786) olsa bile tedavi edilmemiş CdTe KNDGH'den 1,87 kat daha verimli sonuçlar vermiştir. Klorür tedavisi sonucunda elde edilen J-V değerleri, klorür enjeksiyonunun CdTe KN'nın PLQY'nu arttırdığı gibi CdTe KNDGH'nın enerji dönüşüm verimini de

bariz bir şekilde arttırdığını göstermektedir. Bu sonuçlar ile klorür tedavisinin önceki çalışmalarda Tang ve ark. ZnO/PbS KNDGH'lerin verimini arttırdığı gibi CdTe KNDGH'lerin performansını da arttırdığı deneysel olarak kanıtlanmıştır [93].

Çizelge 3.6. Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ların her bir nm^2 'sine uygulanan farklı miktardaki CdCl_2 miktarına göre elde edilen 6 farklı CdTe(CI) KN'nın foto anot olarak kullanıldığı KNDGH'si için karakterizasyon çizelgesi.

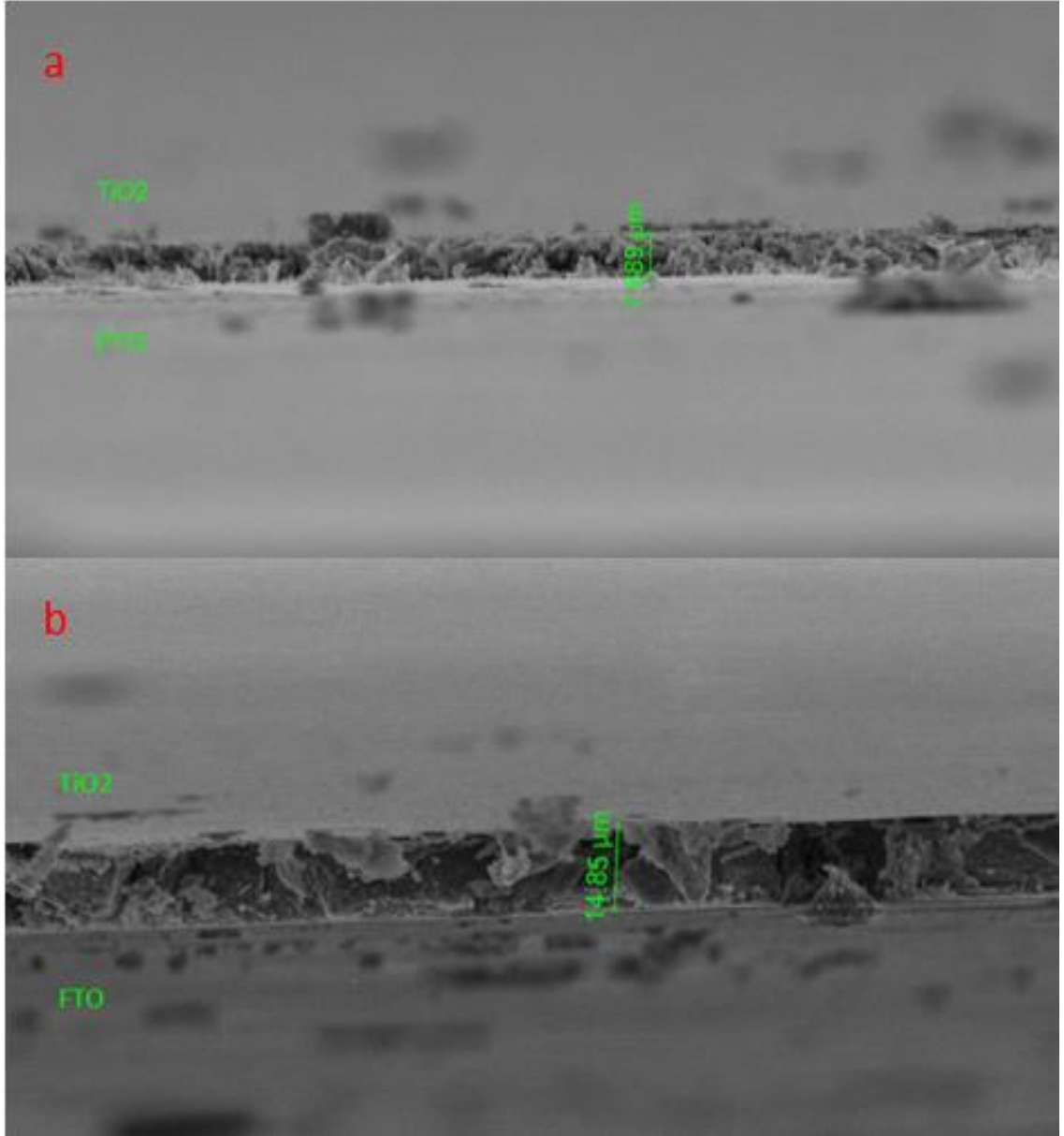
Foto Anot	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm^2)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe(CI) (12 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$)	1,971	0,759	1,552	0,541	56,125	0,839
CdTe(CI) (24 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$)	2,153	0,770	1,691	0,553	56,407	0,930
CdTe(CI) (36 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$)	2,630	0,771	2,073	0,550	56,227	1,137
CdTe(CI) (48 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$)	2,360	0,763	1,866	0,544	56,373	1,014
CdTe(CI) (60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$)	2,368	0,799	1,559	0,552	45,483	0,861
CdTe(CI) (96 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$)	2,475	0,714	1,666	0,472	44,498	0,786
*Kanula metoduyla sentezlen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'ların nm^2 'leri başına uygulanan CdCl_2 tedavi yöntemlerine göre elde edilen 6 farklı CdTe(CI) KN ile tasarlanan KNDGH'ların karakterizasyon çizelgesidir. Bu KNDGH'lerinde FTO/ TiO_2 tedavisi için $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ kullanılmıştır. TiO_2 kalınlığı her bir hücre için $10\mu\text{m}$ iken kaplama yöntemi olarak yine daldırma metodu kullanılmış ve yüzeyler CdTe(CI) KN solüsyonları içerisinde 24sa bekletilmiştir. Toplayıcı elektrot olarak Au kullanılırken, elektrotlar arası elektrolit olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır.						

36 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür ilaveli CdTe(CI) KNDGH'lerin enerji dönüşüm verimliliği %1,137 olarak hesaplanmıştır. Bu değer tedavi edilmemiş CdTe KNDGH 'nin veriminin 3,26 katıdır. Bunun temel sebebi klorürle tedavi edilen CdTe KNDGH'lerde uyarılan elektronların iletim bantından değerlik banta ışımasız geçiş oranlarının minimize edilmiş olmasıdır [95]. Böylelikle uyarılan elektronların KN yarıiletken iletim bantından TiO_2 'e ve güneş hücresi devresine geçiş oranları artmıştır. PLQY değerleri dikkate alındığında 48 ve 60 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ CdTe(CI) KNDGH'lerin daha verimli olması beklenirken bu

hücrelerin verimlerinde kısmen azalmalar gözlenmiştir. Klorür miktarının fazlalığının TiO_2 ile $\text{CdTe}(\text{Cl})$ arasındaki elektron akışını belli bir klorür miktarından sonra yine negatif etki ettiği ve verimi bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Bu durumun KDNHG tasarımı TiO_2/CdTe KN katmanında fazlaca biriken klorürün elektron transferinde engellere sebep olmasında kaynaklandığı düşünülmektedir. $24 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KDNHG ise %56,407 ile en yüksek FF değerine sahip hücre olmuştur. Buna karşın $24 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'nın TiO_2 yüzeye elektron transferi, $36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ $\text{CdTe}(\text{Cl})$ 'den az olduğu için J_{sc} değerinin de daha az olduğu ve bu durumun enerji dönüşüm veriminde daha düşük seviyede kalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu aşamada elde edilen veriler doğrultusunda bundan sonraki çalışmalarda foto anot olarak $36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'lar kullanılarak optimizasyon işlemlerine devam edilmiştir.

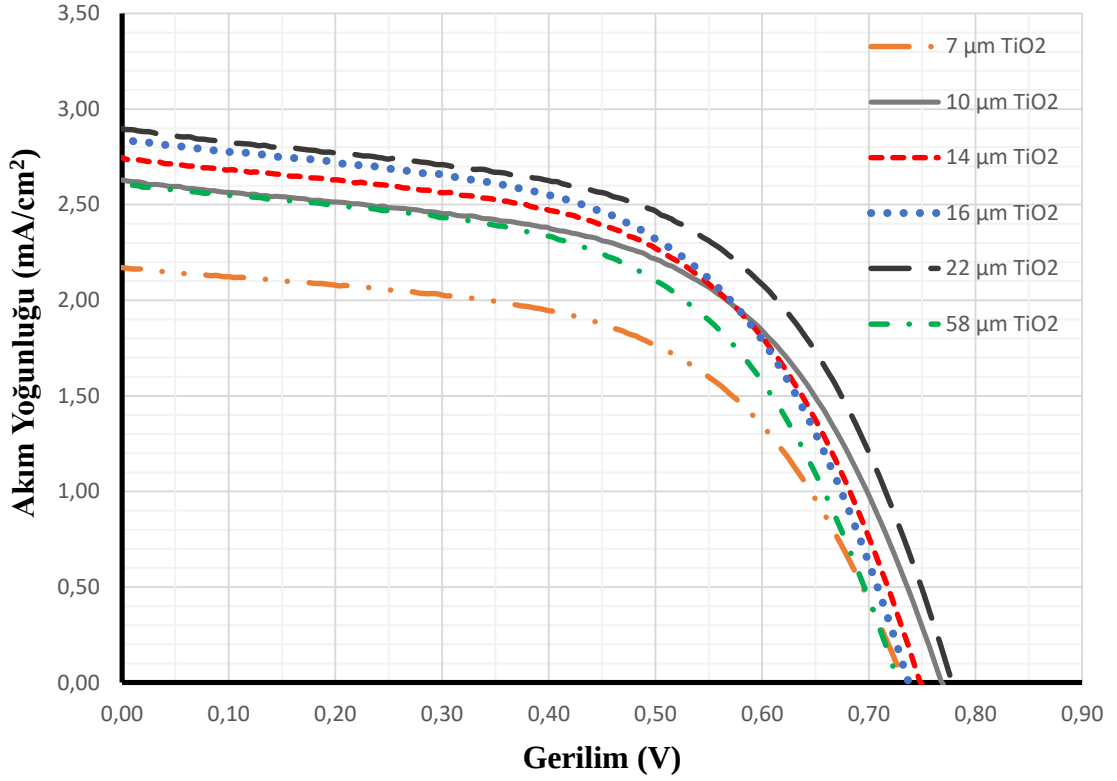
KDNHG iyileştirme çalışmalarına bu aşamadan sonra TiO_2 kalınlığını optimize etmek için yapılan denemeler ile devam edilmiştir. FTO yüzeyine TiO_2 'in kaplanması "2.3.3 TiO_2 Yüzeyin Hazırlanması" bölümde anlatıldığı üzere yapılmıştır. TiO_2 kalınlığının KDNHG verimine etkisini test edebilmek için 5 farklı kalınlık değerine (7-58 μm) sahip yüzeyler hazırlanmıştır. Farklı kalınlıkta TiO_2 kaplı yüzeylerin 2 tanesinin SEM ile çekilmiş görüntüleri Şekil 3.41 ile gösterilmiştir. Diğer SEM görüntüleri tezin EKLER kısmında verilmiştir. Yapılan çalışmalarda TiO_2 kalınlıkları tekrarlı çalışmalarda $\pm 1\text{-}2\mu\text{m}$ değişkenlik göstermiştir. Bu fark tez çalışmasında ihmal edilerek TiO_2 yüzeylerin kalınlığı alınmıştır. Öyle ki tez çalışmasında TiO_2 kalınlığının daha büyük oranlarda değişimin CdTe KDNHG verimi üzerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır.

TiO_2 kalınlığının hücrenin gerilim değerinde bariz bir değişim yapabileceği ön görülmekle birlikte, ışık geçirgenliği, CdTe KN ile olan bağlanma miktarının değişmesinin CdTe KDNHG akım değeri üzerinde de etkileri olacağı öngörülmüştür. Literatürde DSSC için TiO_2 kalınlığı üzerine birçok çalışma mevcuttur. Buna karşın kesin bir kalınlık değerinden bahsetmek oldukça zordur zira foto anot olarak kullanılan organik ya da inorganik boyanın TiO_2 ile uyumu önemli bir parametre olup oldukça değişken bir süreçtir. Örneğin Baglio ve ark. 10 μm kalınlığın N3 boyalar için optimum olduğunu göstermiştir [231]. Buna karşın Sedghi ve Miankushki N719 boya için 15,2 μm alınlığın optimum olduğunu göstermişlerdir [232]. Tsai ve ark. N3 boya kullanarak tasarladıkları DSSC'de 26,6 μm TiO_2 kalınlığının verimi optimize ettiğini göstermişlerdir [233]. DSSC için TiO_2 kalınlığı birçok çalışmada denenmiş olsada KDNHG için literatürde detaylı bir çalışma mevcut değildir



Şekil 3.41. Farklı kalınlıktaki FTO/TiO₂ yüzeyinin SEM ile çekilmiş fotoğrafları; a) 7,689 μ m kalınlığındaki TiO₂, b) 14,85 μ m kalınlığındaki TiO₂.

Tez çalışmasında TiO₂ kalınlığının test edildiği KNDGH'lerinin her birinde 36 CdCl₂/nm² CdTe(CI) KN solüsyonları foto sensör olarak kullanılmıştır. TiO₂'in farklı kalınlıkları için yine FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ tedavisi yapılmış, toplayıcı elektrot olarak Au, elektrolit olarak da I⁻/I₃⁻ redoks çifti kullanılmıştır. KN'ların yüzeye tutturulması için 24sa'lık direk daldırma metodu uygulanmıştır. Beş farklı KDNGH'in J-V çalışmaları 100mW/cm² ışınım altında yapılmış ve elde edilen J-V eğrileri Şekil 3.42 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.42. CdTe(CI) 36 CdCl₂/nm² KN'lar ile farklı TiO₂ yüzey kalınlıkları ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiği.

Şekil 3.42'den görüleceği gibi TiO₂ kalınlığı KNDGH için belirleyici etkenlerden biridir. TiO₂ kalınlığı hem J_{sc} değerini hem de V_{oc} değerini etkilemektedir. Belirli bir TiO₂ kalınlığına kadar I ve V değerleri düzenli olarak artarken 58µm kalınlığından sonra bu değerlerde belli bir oranda azalma gözlemlenmiştir. Beş farklı KNDGH için yapılan analizler ve hesaplamalar ile ortaya çıkan karakterizasyon değerleri

Çizelge 3.7 ile aşağıda gösterilmiştir. Yapılan 5 farklı kalınlık denemesinden en iyi sonuçları 22µm kalınlığındaki TiO₂'in kullanıldığı CdTe(CI) KNDGH'leri göstermiştir. Bu kalınlık için CdTe(CI) KN'ların yüzeyi ile daha iyi bir temas kurduğunu ve elektron transferinin diğerlerine göre daha verimli şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Öyle ki 22µm TiO₂ kalınlığı ile tasarlanan CdTe(CI) KNDGH'in J_{sc}'ı 2,893mA/cm², enerji dönüşüm verimi ise %1,274'e çıkmıştır. Bu KNDGH'si için elde edilen verim, sırasıyla 7µm ve 10µm kalınlığındaki TiO₂ kullanılan KNDGH'lerin veriminin 1,23 ve 1,12 katıdır. Ayrıca bu KNDGH'in FF değeri %56,806 seviyesine kadar çıkmıştır. Bu tez çalışmasında tek bir boyuttaki CdTe(CI) KN'lar ile TiO₂ kalınlığı optimize edilmeye çalışılmış ve 22µm değeri elde edilmiştir. Farklı boyuttaki KN'lar için optimum TiO₂ kalınlığının değişebileceği öngörülmeyle birlikte bu tez çalışmasında bu denemeler

yapılmamıştır. Bu gerçekler ışığında CdTe KNDGH'in bundan sonraki optimizasyon çalışmalarında 22µm kalınlığında TiO₂ kullanılmıştır.

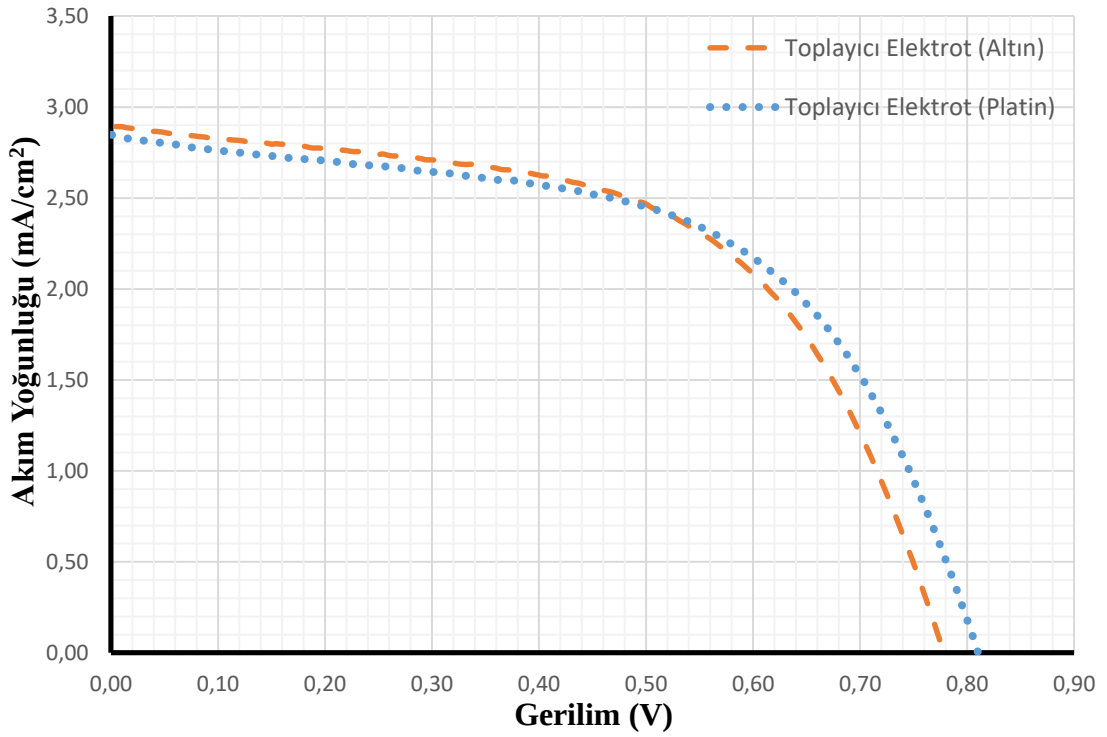
Çizelge 3.7. TiO₂ kalınlığının tasarlanan KNDGH'leri üzerindeki etkisi tespit etmek ve TiO₂ kalınlığını optimize etmek için tasarlanan 6 farklı CdTe(CI) (36 CdCl₂/nm²) KNDGH'nin karakterizasyon çizelgesi.

Foto-Anot	TiO ₂ Kalınlığı	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm ²)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	7µm	2,170	0,734	1,319	0,544	55,231	0,882
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	2,630	0,771	2,073	0,550	56,227	1,137
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	14µm	2,738	0,748	2,16	0,532	56,108	1,151
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	16µm	2,840	0,737	2,242	0,521	55,806	1,170
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	2,893	0,778	2,244	0,566	56,430	1,274
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	58µm	2,600	0,729	2,061	0,512	55,673	1,056
*Foto-Anot olarak Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm CdTe KN'lara 36 CdCl ₂ /nm ² tedavi uygulanarak elde edilen CdTe(CI) KN'lar kullanılmıştır. FTO/TiO ₂ yüzey tedavisi için TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄ , kaplama yöntemi olarak 24sa bekleme ile daldırma yöntemi her bir güneş hücresi için uygulanmıştır. Ayrıca toplayıcı elektrot olarak Au ve elektrotlar arası elektrolit olarak I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti kullanılmıştır.							

Tez çalışmasının sonraki aşamasında toplayıcı elektrotların KNDGH verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu aşamaya kadar kullanılan Au elektrota alternatif olarak Pt elektrot kullanılmış ve KNDGH'lerinin performansları karşılaştırılmıştır. Pt'in FTO yüzeyine kaplanması süreci tezin "2.3.5 Platin (Pt) Kaplama" bölümünde anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Au kaplama işlemi ise Sputter cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında Au kullanılmasının sebebi gümüşten sonra en yüksek iletkenliğe sahip materyal olmasından kaynaklanırken Au dayanım olarak zayıftır. Toplayıcı elektrotun dayanıklılığını arttırabilmek adına Pt, Au'a alternatif olarak bu bölümde test edilmiştir.

Au ve Pt elektrotların kullanıldığı her iki KNDGH içinde foto anot yüzeyi olarak. FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeyi TiO₂ kalınlığı 22µm olacak şekilde hazırlanmıştır. Foto anot yüzeyi, kaplama işlemi için 36 CdCl₂/nm² klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) solüsyon içerisinde 24sa bekletilmiştir. Hazırlanan foto anot ile toplayıcı elektrot birleştirilmiş ve aralarına I⁻/I₃⁻ redoks çifti elektrolit olarak enjekte edilmiştir.

Hazırlanan her iki KNDGH’de 100mW/cm²’lik ışınım altında test edilmiştir. Analiz sonucunda ortaya çıkan J-V eğrileri Şekil 3.43 ile gösterilmiştir. Pt toplayıcı elektrot kullanılan CdTe KNDGH’nin V_{oc} değerinde bariz bir artış gözlemlenirken J_{sc} değerinde küçük bir miktar düşüş gözlenmiştir.



Şekil 3.43. KNDGH’lerinde toplayıcı elektrot olarak kullanılan altın ve platin yüzeylerin KNDGH’sinin J-V grafiği üzerine etkisini gösteren grafik.

İki farklı toplayıcı elektrot ile tasarlanan KNDGH’lerin karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.8 ile gösterilmiştir. Pt elektrot kullanımı J_{sc} akımında bir miktar düşüşe sebep olup, akımı 2,842mA/cm² yapmış olsa bile enerji dönüşüm veriminin %1,306’ya çıkmasını sağlamıştır. Pt toplayıcı elektrot kullanmak CdTe KNDGH’nin V_{oc} değerini ise 0,810 V seviyesine çekmiştir. Bu durumun Au elektrotun kullanılan I⁻/I₃⁻ redoks çiftiyle korozyona uğrayıp ve iletkenliğinde düşüşler yaşamasına karşın Pt elektrotun yüksek sıcaklık dayanım katsayısı ve redoks çiftiyle bir korozyon oluşturmamasından

kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan sonraki iyileştirme çalışmalarında Pt toplayıcı elektrot kullanılmıştır.

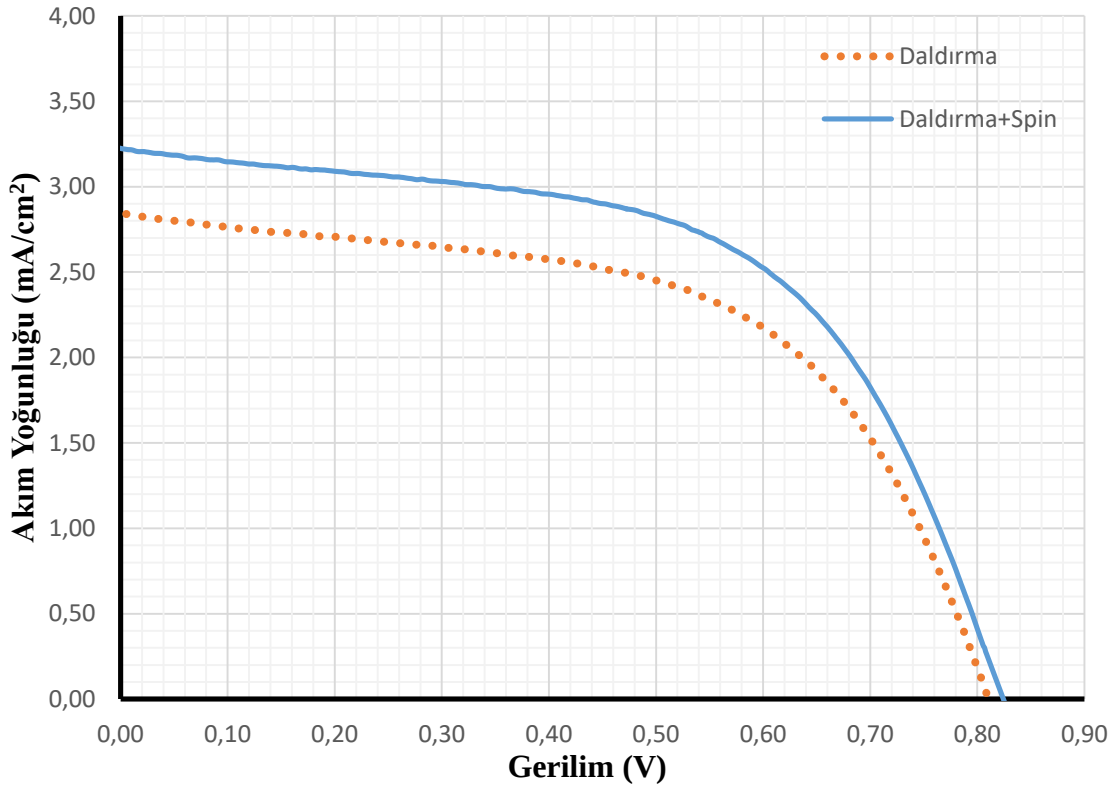
Çizelge 3.8. İki farklı toplayıcı elektrot kullanılarak tasarlanan CdTe(CI)(36 CdCl₂/nm²) KNDGH için karakterizasyon çizelgesi.

Foto-Anot	Toplayıcı Elektrot	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm ²)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	Au	2,893	0,778	2,244	0,566	56,430	1,274
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	Pt	2,842	0,810	2,191	0,595	56,630	1,306
*Au ve Pt kullanılarak elde edilen iki farklı toplayıcı elektrotun KNDGH verimine etkisi incelenmiştir. Tasarlanan KNDGH'lerinde foto sensör olarak CdTe(CI)(36 CdCl ₂ /nm ²) KN kullanılmıştır. TiO ₂ kalınlığı her iki hücre içinde 22µm olup TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄ tedavisi uygulanmıştır. Elektrotlar arası elektrolit olarak I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti kullanılmıştır.							

CdTe KN sentezleme metodunun susuz olması kaplama işleminde en yaygın ve verimli yöntem olan SILAR metodunun uygulanmasına engel teşkil etmektedir. Bu çalışma boyunca yapılan optimizasyon işlemlerinde organometalik CdTe KNDGH tasarımında karşılaşılan en büyük problemlerden bir tanesi CdTe KN'nın TiO₂ yüzeye kaplanmasıdır. Organometalik CdTe KN'lar TiO₂ yüzeyine istenilen oranda kaplanamaması güneş hücrelerinin düşük verimlerde kalmasına sebep olmaktadır. Bu çalışma boyunca uygulanan DA metodunun süresinin uzun olması ve organometalik CdTe KN'ların yüksek oksitlenme problemi göz önüne alınınca alternatif bir kaplama yöntemi uygulamanın CdTe KNDGH'lerin verimlerini arttırılabileceği düşünülmüştür. Bu sebepten ötürü direk daldırma metoduyla birlikte hibrit bir kaplama yapılabilecek olan spin kaplama metodu uygulamaya karar verilmiştir. Bunu uygulamak için FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeyleri 24sa 36 CdCl₂/nm² klorür tedavili CdTe(CI) KN solüsyonu içinde bekletilmiştir. Daha sonra yüzey inert (oksijensiz, N₂) bir ortamda bulunan spin kaplama cihazına alınmış ve burada taze sentezlenmiş ikinci bir 36 CdCl₂/nm² klorür tedavili CdTe(CI) KN solüsyonu ile kaplama işine geçilmiştir. Spin kaplamada öncelikle CdTe(CI) solüsyonundan birkaç damla (yaklaşık 0,25ml) yüzeye damlatılmış ve 1200 rpm'de 30s döndürülmüştür. Aynı işlem birkez daha birkaç dalma

metanol damlatılarak uygulanmıştır. Bu işlemin ardı ardına yapılması bir döngü sayılmakla birlikte bu döngü 10 kez tekrarlanmıştır. Kaplama işleminden sonra yüzeyde kalan metanolun suni bir iletkenlik sağlamasını engellemek ve metanolu yüzeyden tamamen uçurabilmek için yüzeye N_2 verilmiştir.

Hibrit metodun KNDGH'nin performansı üzerine etkisini incelemek için direk daldırma metodu ve hibrit metot kullanılarak üretilen iki adet KNDGH karşılaştırılmıştır. Her iki hücre içinde $22\mu m$ TiO_2 kalınlığına sahip $FTO/TiCl_4/TiO_2/TiCl_4$ yüzey $36 CdCl_2/nm^2$ tedavi uygulanmış $CdTe(CI)$ KN ile kaplanmıştır. Toplayıcı elektrot olarak Pt kullanılırken, elektrolit olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır. Bu iki KNDGH için elde edilen J-V eğrileri Şekil 3.44 ile gösterilmiştir. Hibrit metot ile KN'nın yüzeye tutturulma oranı ciddi bir şekilde arttırıldığı gibi J-V grafiğinde artış net bir şekilde gözükmemektedir.



Şekil 3.44. FTO/ TiO_2 yüzeyine sentezlenen $CdTe$ KN'ların kaplanabilmesi için uygulanan yöntemlere göre elde edilen J-V grafiği.

KNDGH'lerin ölçülen ve hesaplanan karakterizasyon değerleri Çizelge 3.9 ile gösterilmiştir. Hibrit kaplama metoduyla tasarlanan KNDGH için J_{sc} $3,223 mA/cm^2$, V_{oc} $0,821V$ değerine yükselmiştir. FF değeri ise %57,192 ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Tüm bu parametreler ışığında KNDGH'in enerji dönüşüm verimi %1,515 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar hibrit DA metoduyla $CdTe$ KN'nın yüzeye tutunma oranının

arttığını sonuç olarakta daha verimli CdTe KNDGH'nin tasarlandığını göstermektedir. Bu durum daha verimli bir KN kaplama metoduyla verim değerinin artmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Öyleki yüzeye tutunan CdTe KN oranının artması güneş hücresinin akım ve gerilim değerlerin artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Hibrit kaplamadaki döngü sayısının optimize edilmesiyle verimin bir miktar daha artması öngörülmekle birlikte bu tez çalışmasında döngü sayısının optimizasyonu üzerinde çalışılmamıştır.

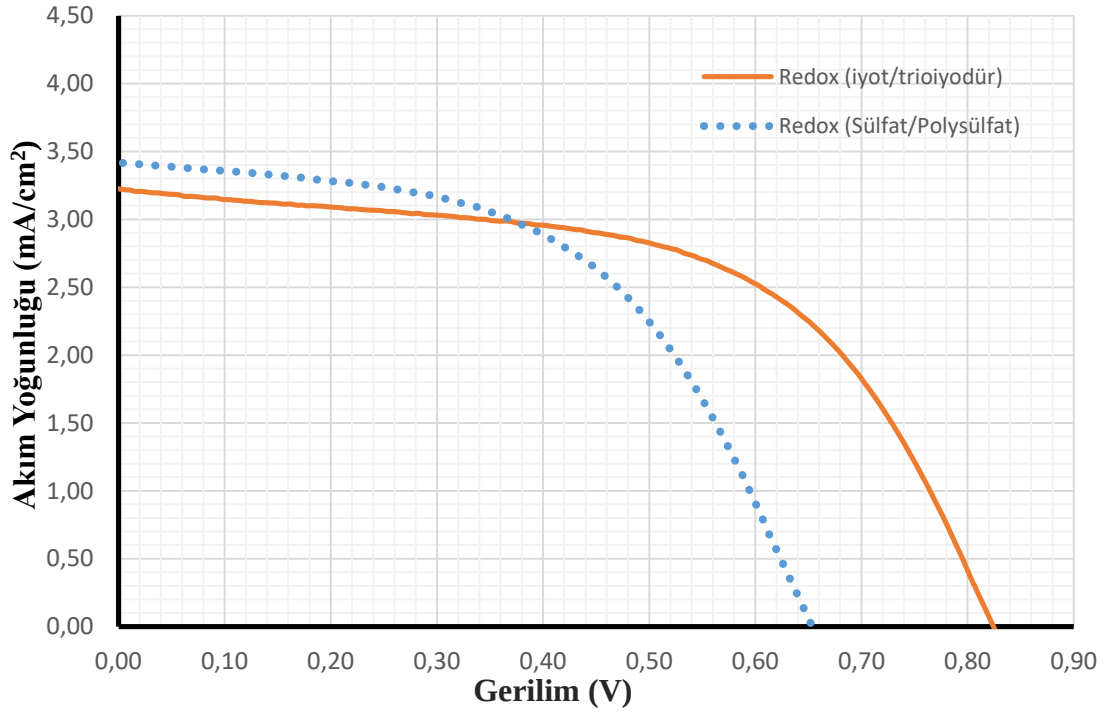
Çizelge 3.9. TiO_2 yüzeyine $\text{CdTe}(\text{Cl})$ ($36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$) KN'nın kaplanması için uygulanan iki farklı yöntem ile elde edilen KNDGH'lerin karakterizasyon çizelgesi.

Foto-Anot	Kaplama Türü	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm^2)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
$\text{CdTe}(\text{Cl})$ ($36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$)	Daldırma	2,842	0,810	2,191	0,595	56,630	1,306
$\text{CdTe}(\text{Cl})$ ($36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$)	Hibrit	3,223	0,821	2,565	0,590	57,192	1,515
* TiO_2 yüzeyine $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN'nın kaplanması için kullanılan iki farklı yöntem karşılaştırılmıştır. Hücrelerde $\text{CdTe}(\text{Cl})$ ($36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$) KN kullanılırken, yüzey bu solüsyon içerisinde 24sa bekletilmiştir. Toplayıcı elektrot olarak her iki hücre içinde Pt kullanırken elektrotlar arasına I^-/I_3^- redoks çifti uygulanmıştır. TiO_2 yüzeyinin tedavisi için her iki yüzeye içinde $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ kaplaması yapılmıştır.							

KDNGH'lerinde elektrolitin kullanılması ve hücre için önemi “2.3.7 Redoks Çiftlerinin Hazırlanması” bölümünde anlatılmıştır. Tez çalışması boyunca I^-/I_3^- redoks çifti optimizasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Buna karşın literatürde güneş hücrelerinde kullanılan farklı türde redoks çiftleride mevcuttur [234], [235]. $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ redoks çifti KDNGH'lerinde I^-/I_3^- redoks çiftine alternatif olarak kullanılan başlıca elektrolittir [198]. Bu amaçla $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ redoks çifti hazırlanmış ve bu aşamaya gelene kadar yapılan iyileştirmeler ile birlikte I^-/I_3^- redoks çiftinin yerine denenmiştir. Bu amaçla I^-/I_3^- ve $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ redoks çiftlerinin ayrı ayrı kullanıldığı iki farklı KNDGH tasarlanmıştır. Hücrelerde $22\mu\text{m}$ kalınlığında TiO_2 'e sahip $\text{FTO}/\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ yüzeyler $36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür tedavisi yapılmış $\text{CdTe}(\text{Cl})$ KN solüsyonu içinde önce 24sa bekletilmiş daha sonra spin kaplama yapılmıştır. Her iki hücre içinde Pt toplayıcı elektrot olarak kullanılmıştır.

KDNGH'ler oda sıcaklığında $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ışınım altında analiz edilmiş ve J-V eğrileri

Şekil 3.45 ile verilmiştir. S^{2-}/S_x^{2-} redoks çifti kullanılan KDNGH’inde J_{sc} değeri $3,415\text{mA/cm}^2$ ’ye kadar yükselmiş olsa da bu elektrolit V_{oc} ’yi $0,605\text{V}$ değerinde sınırlandırmıştır. Bu durum enerji dönüşü verimini $\%1,186$ ’ya düşürmüştür. Literatürde farklı kimyasal karışımlar ile hazırlanan S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftleri mevcut olmakla birlikte uygun karışımın bulunması ile S^{2-}/S_x^{2-} elektrotinin CdTe KNDGH verimini de arttıracığı öngörülebilir [198].



Şekil 3.45. Sandviç gibi hazırlanan KNDGH hücresinin foto anot ile toplayıcı elektrotları arasına enjekte edilen farklı türdeki redox çiftlerine göre elde edilen J-V grafiği.

Farklı iki türde elektrolit kullanılarak hazırlanan KNDGH’lerinin analiz edilen ve hesaplanan karakterizasyon değerleri Çizelge 3.10 ile gösterilmiştir

S^{2-}/S_x^{2-} redoks çifti hücrenin I_{sc} değerinde artışa sebep olurken V_{oc} değerini düşürmüştür. Bu durum güneş hücresi verimini I/I_3^- redoks çiftine oranla 1,27 kat azaltmıştır. S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftinin CdTe KN’larda gerilimde sınırlayıcı bir etki göstermesinden kaynaklanmaktadır [133].

Çizelge 3.10. İki farklı elektrolit kullanılarak hazırlanan CdTe(CI) (36 CdCl₂/nm²)

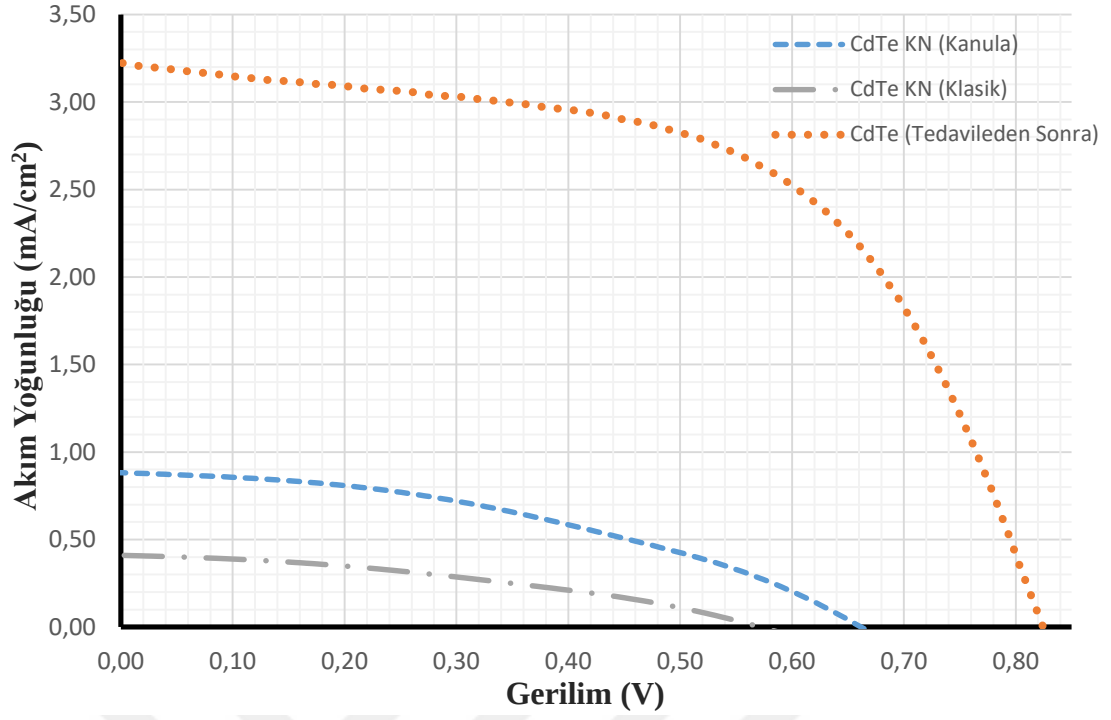
KNDGH'lerin karakterizasyon çizelgesi.

Foto-Anot	Elektrolit	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm ²)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	I ⁻ /I ₃ ⁻	3,223	0,821	2,565	0,590	57,192	1,515
CdTe(CI) (36 CdCl ₂ /nm ²)	S ²⁻ /S _x ⁻	3,415	0,656	2,685	0,441	52,855	1,186

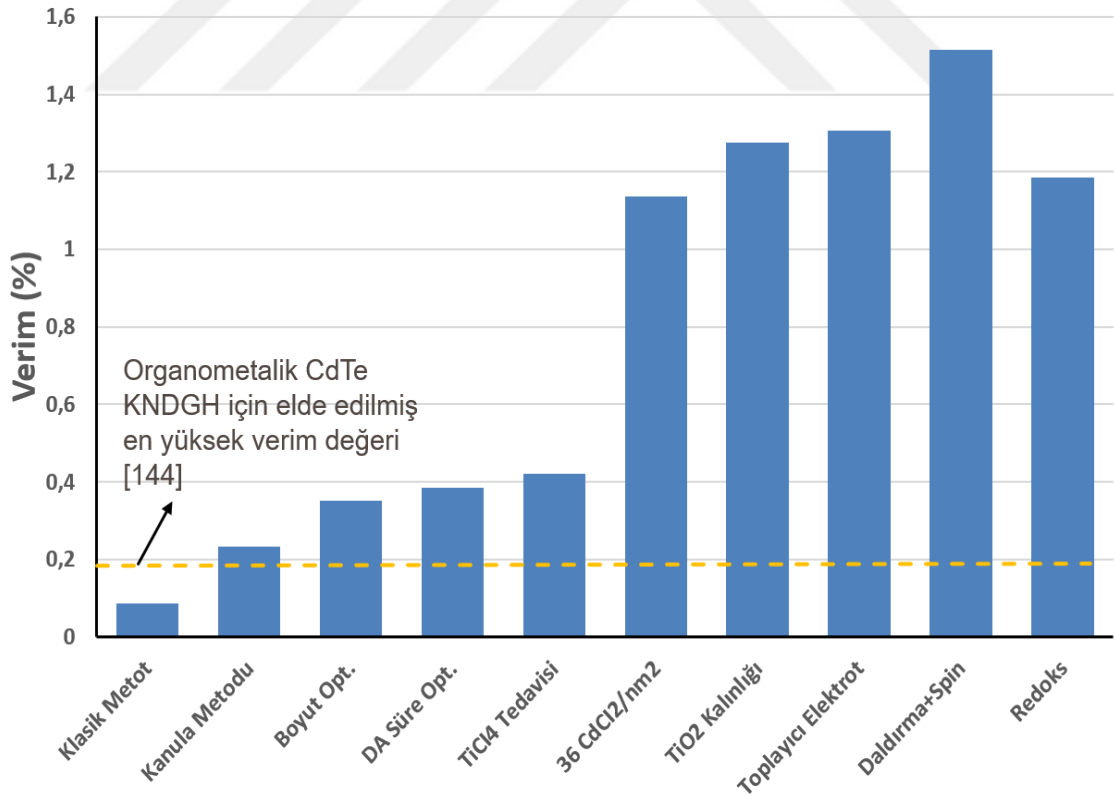
**Bu kısımda hazırlanan elektrotlar arasına iki farklı elektrolit uygulanmıştır. Tasarlanan hücrelerin her ikisinde de CdTe(CI) (36 CdCl₂/nm²) KN kullanılmıştır. TiO₂ Kalınlığı 22µm olarak ayarlanırken tedavisi için her iki hücrede de TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ katlanmaları uygulanmıştır. KN'ların yüzeye kaplanması için hibrit kaplama metodu uygulanırken yüzeyler 24s süreyle solüsyon içerisinde bekletilmiş daha sonra spin kaplama yapılmıştır. Toplayıcı elektrot olarak Pt kullanılmıştır.*

Yapılan tüm iyileştirme çalışmalarından CdTe KNDGH'nin J-V eğrisinin geldiği son noktayı daha net bir şekilde görebilmek adına KNDGH tasarımının ilk aşamasında herhangi bir optimizasyon işlemine başlamadan test edilen farklı metotlarla sentezlenen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH ile tüm optimize işlemleri yapıldıktan sonra (Kanula metoduyla sentezlenmiş, 2,80nm boyutunda, 36 CdCl₂/nm² klorür tedavisi uygunamış CdTe(CI) KN'nın foto anot olduğu, TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeyine CdTe(CI) KN'ların DA metoduyla 24sa uygulandığı ve hemen peşine 10 tur spin kaplamanın yapıldığı, toplayıcı elektrot olarak Pt kullanılan, elektrolit olarak I⁻/I₃⁻ redoks çiftinin kullanıldığı) elde edilen CdTe KNDGH'nin en öncelikle J-V karakteristik eğrileri Şekil 3.46 ile gösterilmiştir.

Şekil 3.46'da CdTe KNDGH tasarımında yapılan optimizasyon işlemleri yardımıyla J-V karakteristik eğrisindeki iyileştirme net bir şekilde görülmektedir. Bu durum yapılan optimizasyon işlemlerinin aşama aşama CdTe KNDGH verimi üzerine etkilerini görebilmek ve Badawi tarafından organometalik CdTe KNDGH için elde edilmiş en yüksek verim olan %0,197 değeriyle karşılaştırabilmek için Şekil 3.47'deki grafik çizdirilmiştir. Bu grafikte net bir şekilde görüldüğü gibi CdTe KNDGH'nin verimini arttırmadaki en önemli faktör CdTe KN'ların pasifikasyonu ve CdTe KN'ların yüzey tuzaklarından kurtulması ve daha verimli KN'ların sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Klorür tedavisi yapılan KNDGH'leri verimde orantısal olarak en yüksek artışa sebep olmuşlardır.



Şekil 3.46. Tasarlanan ilk CdTe KNDGH'ler ile yapılan tedavilerden sonra elde edilen son CdTe KNDGH için J-V grafiği.

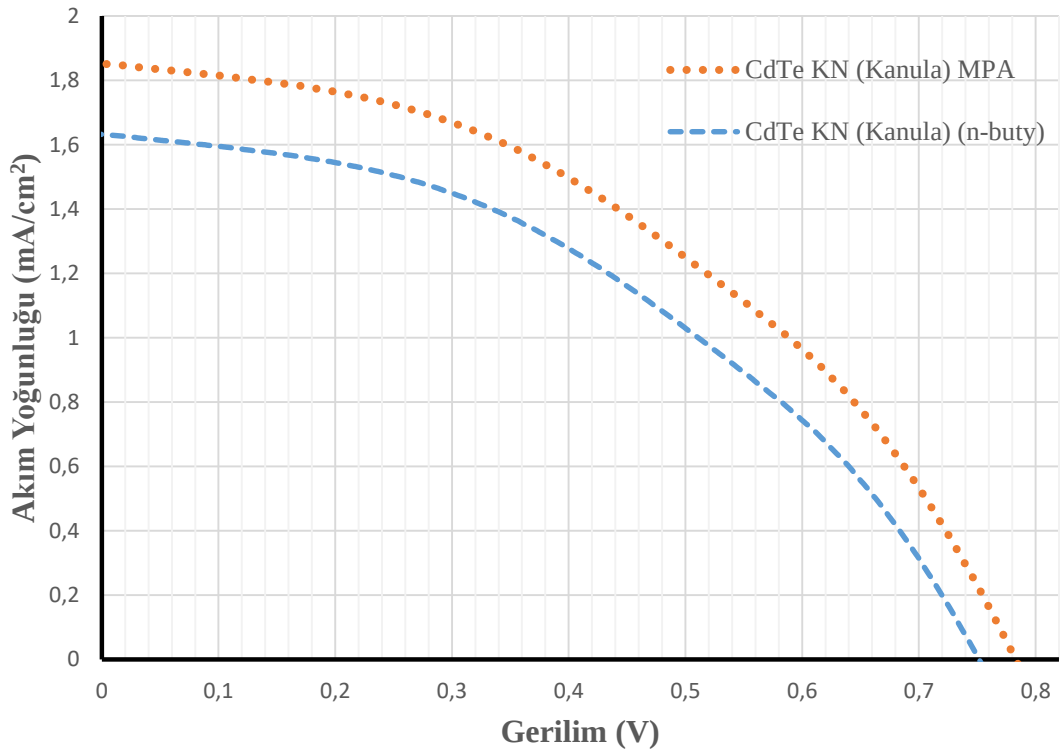


Şekil 3.47. Tez çalışması boyunca CdTe KNDGH verimindeki optimizasyon işlemleri verim değerindeki artışlar.

Tez çalışmasında CdTe KNDGH'lerin iyileştirme çalışmaları yapıldıktan sonra klorür tedavisine alternatif olarak düşünülen MPA ve n-butylamine tedavileri sırasıyla 30s reaksiyon zamanına sahip klasik ve Kanula metotla sentezlenen CdTe KN'lar için uygulanmıştır. Bu hücreler ile KNDGH'leri tasarlanmış ve performans karşılaştırılması yapılmıştır.

MPA pasifikasyon işlemi tez çalışmasının "2.1.4 MPA Pasifikasyonu" bölümünde anlatılan prosedür adımları uygulanarak, n-butylamine pasifikasyonu ise "2.1.5 n-butylamine Pasifikasyonu" bölümündeki prosedür adımları uygulanarak yapılmıştır. MPA ve n-butylamine pasifikasyonları Kanula metoduyla sentezlenmiş 2,80nm CdTe KN'lara uygulanmıştır.

Kanula sentezleme metoduyla 30s reaksiyon zamanına sahip CdTe'lere uygulanan MPA ve n-butylamine pasifikasyonu ile elde edilen CdTe KN'lar kullanılarak, 22µm TiO₂ kalınlığındaki FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ yüzeye hibrit kaplama metoduyla kaplanmıştır. Redoks çifti olarak I⁻/I₃⁻ redoks çifti kullanılmış ve toplayıcı elektrot olarak Pt kullanılmıştır. Bu iki KNDGH için J-V eğrileri Şekil 3.48 ile verilmiştir.



Şekil 3.48. Kanula metoduyla sentezlenen ve 30s reaksiyon zamanına sahip CdTe KN'lara uygulanan pasifikasyon işlemlerinden sonra elde edilen CdTe KN'lar ile tasarlanan KNDGH'lerin J-V grafiği.

MPA pasifikasyon işleminin KDNGH'in J-V grafiğinde bariz bir şekilde artış sağladığı görüldükçe n-butylamine pasifikasyon işlemi KNDGH üzerinde beklenen etkiyi göstermemiştir. MPA pasifikasyon işlemi J_{sc} 'de bir artışa sebep olmuştur. n-butylamine pasifikasyonu ise herhangi bir pozitif etki göstermemiştir.

MPA ve n-butylamine pasifikasyonu ile tasarlanan 2 farklı KNDGH'nin analiz edilen ve hesaplanan karakterizasyon değerleri Çizelge 3.11 ile gösterilmiştir. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lara uygulanan MPA ve n-Buty pasifikasyon sonucunda CdTe KNDGH'in enerji dönüşüm verimini sırasıyla %0,522 ve %0,629 olmuştur. Klorür pasifikasyonu yapılarak tasarlanan CdTe KNDGH'lerinin enerji dönüşüm verimliliği %1,515 değeriyle, klorür pasifikasyonuna alternatif olarak denenilen n-Buty ve MPA pasifikasyonlarıyla elde edilen CdTe KNDGH verimlerinin sırasıyla 2,91 ve 2,43 katı değerindedir.

Çizelge 3.11. Kanula ve Klasik metotlar ile sentezlenen ve 30s büyüme reaksiyona sahip KN'lara uygulanan iki farklı pasifikasyon sonucunda tasarlanan CdTe KNDGH'lerinin karakterizasyon grafiği.

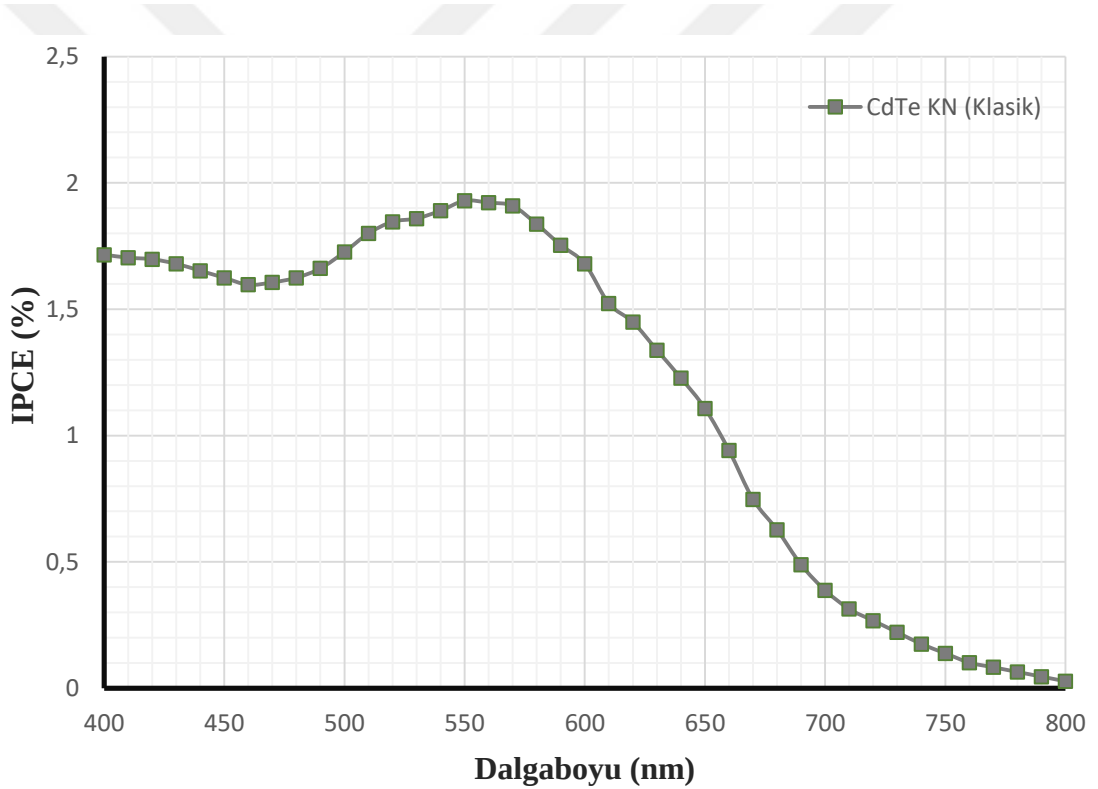
Foto-Anot	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{mak} (mA/cm ²)	V_{mak} (V)	FF (%)	η (%)
CdTe (30. s) (Kanula)(MPA)	1,631	0,755	1,144	0,456	42,363	0,522
CdTe (30. s) (Kanula)(n-Buty)	0,786	1,85	1,288	0,489	43,312	0,629
*Tasarlanan hücrelerde foto-anot olarak Kanula sentezlenen KN'lara MPA ve n-Buty pasifikasyonları ile elde edilen KN'lar kullanılmıştır. TiO ₂ Kalınlığı 22µm olarak ayarlanırken tedavisi için her iki hücrede de TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄ katlanmaları uygulanmış ve hibrit kaplama metodu uygulanırken yüzeyler 24sa süreyle solüsyon içerisinde bekletilmiştir. Toplayıcı elektrot olarak Pt kullanılmış ve elektrolit olarak I ⁻ /I ₃ ⁻ redoks çifti kullanılmıştır.						

3.6. IPCE ANALİZLERİ

IPCE analizleri 300W Xenon lamba ve Gemini 180 monokromatör Keithley 2400 güç kaynağı, güneş simülatörü ve Labview'de hazırlanmış veri işleme yazılımı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. IPCE analizinde tasarlanan tüm CdTe KNDGH'leri için analiz yapılmaktansa seçilen en iyi CdTe KDNGH'leri için analizler yapılmıştır. Bu kapsamda

Klasik metotla sentezlenen CdTe ile tasarlanan CdTe KNDGH, Kanula metoduyla sentezlenen CdTe ve 36 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür tedavisi yapılmış CdTe KNDGH'leri için analizler yapılmıştır. Ayrıca farklı elektrolit ve toplayıcı elektrot içeren CdTe KNDGH'leri için de analiz yapılmıştır.

İlk önce klasik metot ile sentezlenmiş 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN kullanılarak tasarlanan KNDGH'leri için IPCE analizi yapılmıştır. Bu KNDGH, 22 μm TiO_2 kalınlığına sahip $\text{FTO}/\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ yüzeye CdTe KN'nın hibrit kaplama metoduyla kaplanmasının ardından FTO/Pt toplayıcı elektrot yüzeyi ile birleştirilmiş ve iki yüzey arasına I^-/I_3^- redoks çifti enjekte edilmiştir. Yapılan IPCE analizi sonucu dalga boyuna karşılık IPCE (%) grafiği Şekil 3.49 ile gösterilmiştir. CdTe KNDGH'si için en yüksek IPCE(%) değerinin 550nm dalga boyunda %1,929 olarak bulunmuştur.

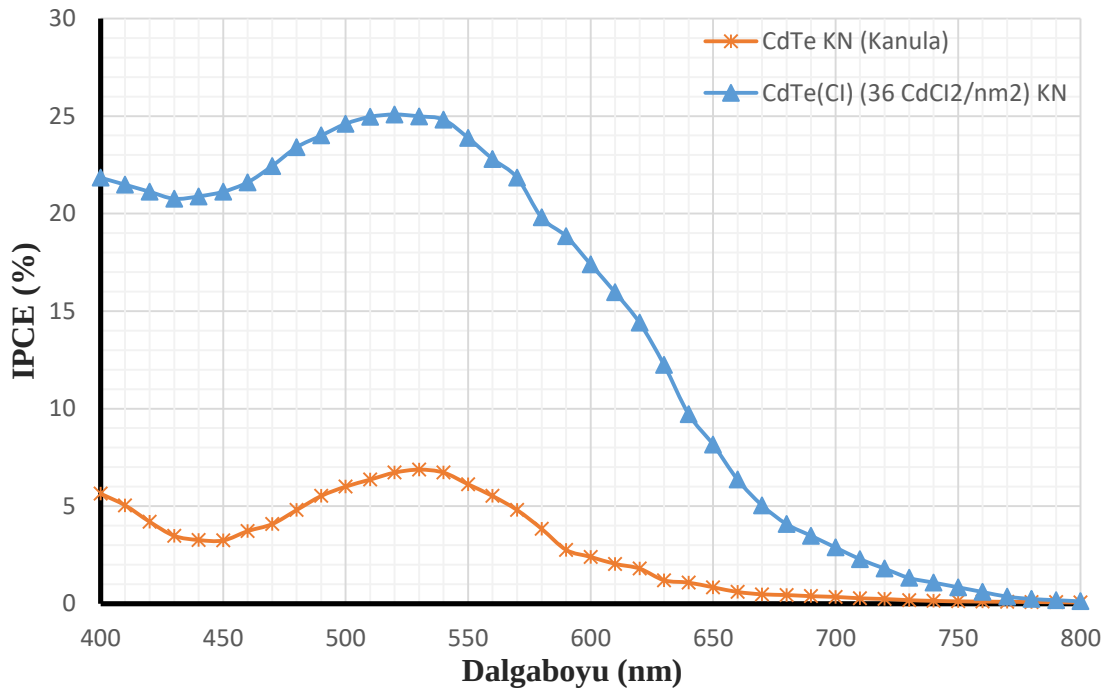


Şekil 3.49. Klasik metot ile sentezlenen PLQY değeri %8,66 olan CdTe KN ile tasarlanan KNDGH'nin IPCE analiz sonuçları.

IPCE analizleri için ikinci olarak seçilen KNDGH'leri; Kanula metoduyla 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN ve bu KN'ya uygulanan 36 $\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür tedavisi ile elde edilen CdTe(CI) KN'lar kullanılarak tasarlanan CdTe KNDGH'leridir. Her iki KNDGH de 22 μm TiO_2 kalınlığına sahip $\text{FTO}/\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ yüzeye CdTe KN'nın Hibrit kaplama metoduyla kaplanmasının ardından FTO/Pt toplayıcı elektrot yüzeyi ile

birleştirilmiş ve iki yüzey arasına I^-/I_3^- redoks çifti enjekte edilmesiyle tasarlanmıştır. Bu iki KNDGH için dalga boyuna karşılık gelen IPCE değeri grafiği Şekil 3.50 ile aşağıda gösterilmiştir.

Kanula metoduyla sentezlenmiş CdTe KNDGH için 530nm dalga boyunda IPCE değeri %6,87 olarak hesaplanırken, 36 $CdCl_2/nm^2$ klorür tedavisi yapılan CdTe(CI) KNDGH'in IPCE değeri 520nm dalga boyunda %25,08'lik değeriyle maksimum seviyeye ulaşmıştır. Klorür tedavisi uyarılan dalga boyunu yaklaşık 10nm maviye kaydırmışken, IPCE değerini 3,65 kat arttırmıştır. Klasik metot ile klorür tedavisi yapılmış KNDGH karşılaştırıldığında ise klorür tedavisi yapılan KNDGH' sinin IPCE değerindeki artış 13,01 kata çıkmaktadır. Bu durum klorür tedavisi ile CdTe KN'ların emisyon dalga boylarındaki kısalma (maviye kayma) ile IPCE analizlerinde de bu durum tespit edilmiştir. Ayrıca PLQY artışı IPCE artışınıda sağlamıştır.

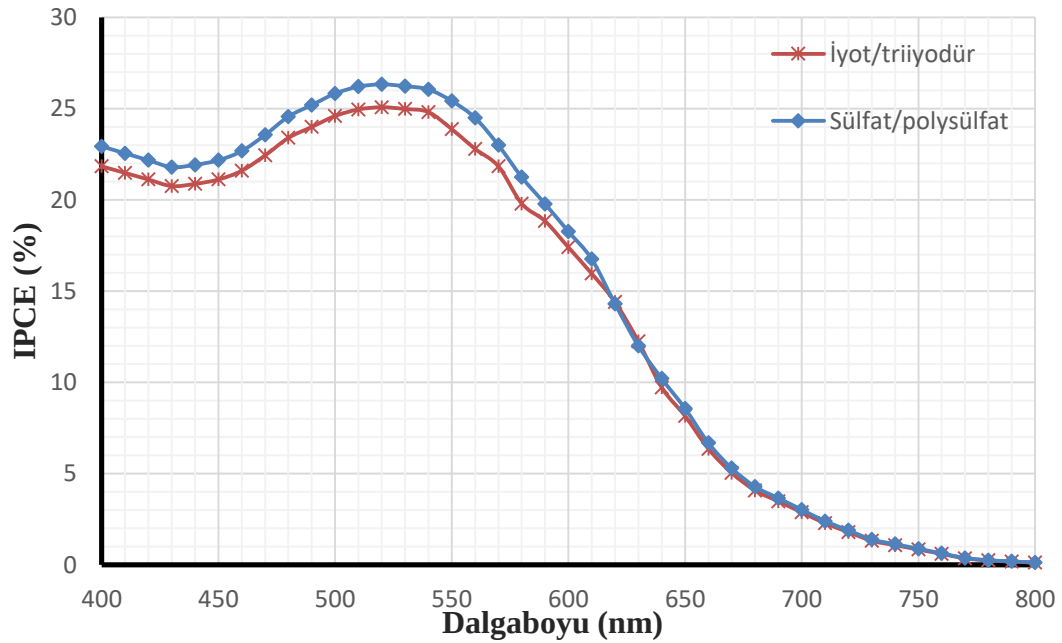


Şekil 3.50. Kanula metoduyla sentezlenmiş PLQY oranı %25,66 olan CdTe KN ve klorür tedavisi yapılmış PLQY'i %82,01 olan CdTe(CI) (36 $CdCl_2/nm^2$) KN ile tasarlanan KNDGH'lerin IPCE analizleri.

Yapılan J-V analizlerinde I^-/I_3^- ve S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftleriyle tasarlanan KNDGH'ler karşılaştırıldığında I^-/I_3^- kullanılan KNDGH'nin enerji dönüşüm verimi daha yüksek çıkmıştı. Bu durum S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftinin CdTe KNDGH'lerinde akım için pozitif bir etki gösterirken gerilimi sınırlayıcı olarak davranmasından kaynaklanmaktaydı [133].

Buna karşın S^{2-}/S_x^{2-} redoks çifti ile tasarlanan KNDGH'in J_{sc} değeri tez çalışması boyunca tasarlanan KNDGH'leri içinde $3,415 \text{ mA/cm}^2$ değeriyle en yüksek değeri vermiştir. Bu sebepten ötürü bu iki redoks çifti ile tasarlanan KNDGH'leri için IPCE analizi de yapılmıştır. Kanula metoduyla 30s reaksiyon süresine sahip CdTe KN uygulanan $36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür tedavisi ile elde edilen CdTe(CI) KN'lar kullanılarak tasarlanan CdTe KNDGH'lerinde iki farklı elektrolitin (I^-/I_3^- ve S^{2-}/S_x^{2-}) IPCE(%) analizi yapılmıştır. Her iki KNDGH de $22 \mu\text{m}$ TiO_2 kalınlığına sahip FTO/ $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ yüzeye CdTe KN'nın Hibrit kaplama metoduyla kaplanmasının ardından FTO/Pt toplayıcı elektrot yüzeyi ile birleştirilmiş ve iki yüzey arasına I^-/I_3^- redoks çifti enjekte edilmesiyle tasarlanmıştır. Dalga boyuna karşılık IPCE(%) grafiği Şekil 3.51 ile gösterilmiştir.

IPCE(%) analizlerinde I^-/I_3^- redoks çiftinin kullanıldığı KNDGH için 520 nm 'de maksimum IPCE(%) değeri $\%25,08$ olarak hesaplanmıştır. S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftiyle tasarlanan KNDGH için ise aynı dalga boyunda $\%26,33$ IPCE değeri hesaplanmıştır. Bu durum S^{2-}/S_x^{2-} redoks çiftiyle tasarlanan KNDGH'lerinde gerilim sınırlayıcı etki göstermemiş olsa daha yüksek akım değerleri için kullanışlı olabileceğini göstermektedir.

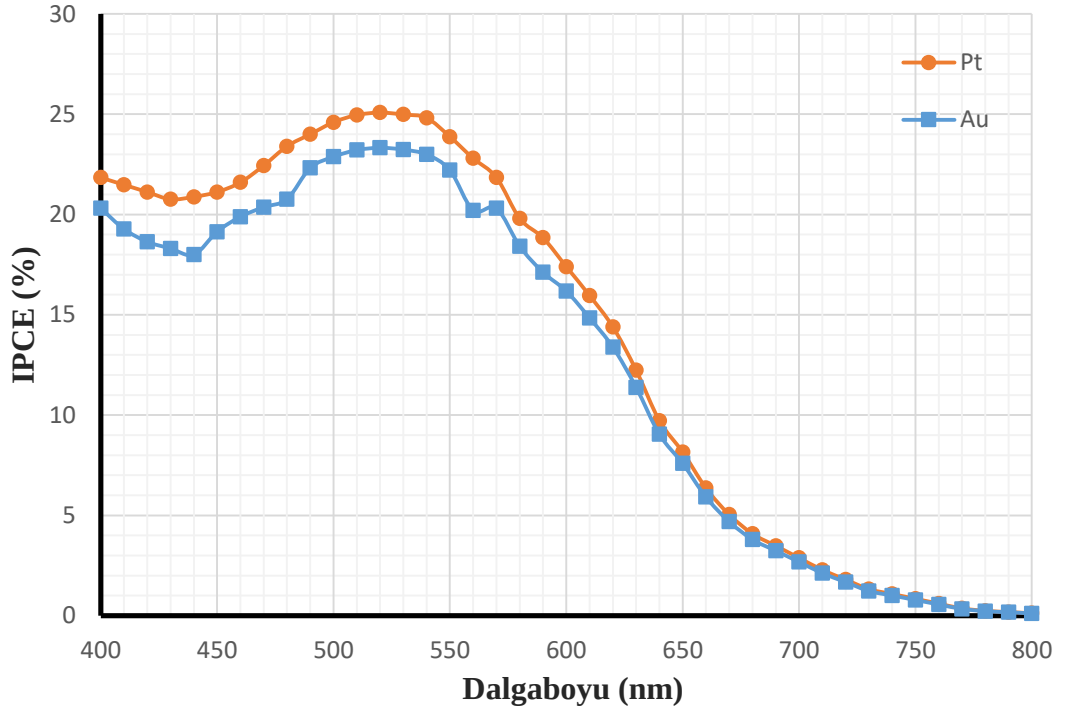


Şekil 3.51. Klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN kullanarak tasarlanan, iki farklı elektrolit ile tasarlanan KNDGH'leri için IPCE analiz sonuçları.

Son IPCE analizi farklı türde toplayı elektrotlar ile tasarlanan KNDGH'ler için yapılmıştır. Bu hücrelerde $22 \mu\text{m}$ TiO_2 kalınlığına sahip FTO/ $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4$ yüzeye 36

$\text{CdCl}_2/\text{nm}^2$ klorür tedavisi uygulanan CdTe (CI) KN 'nın hibrit kaplama metoduyla kaplanmasının ardından FTO/Pt toplayıcı elektrot veya FTO/Au yüzeyi ile birleştirilmiş ve iki yüzey arasına I^-/I_3^- redoks çifti enjekte edilmesiyle tasarlanmıştır

IPCE analizi sonuçları Şekil 3.52 ile gösterilirken Au toplayıcı elektrot ile tasarlanan KNDGH'nin 520nm dalga boyunda %23,32 IPCE değerine sahip olduğu hesaplanmıştır. J-V analiz sonuçlarında enerji dönüşüm verimlerinde olduğu gibi IPCE analizi sonuçlarında da Pt toplayıcı elektrot kullanımının CdTe KNDGH tasarımında daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya çıkarmıştır. Öyle ki diğer IPCE karşılaştırılmalarında da kullanılan $\text{FTO/TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{TiCl}_4/36 \text{ CdCl}_2/\text{nm}^2 \text{ CdTe(CI) KN/ I}^-/\text{I}_3^-/\text{Pt/FTO KNDGH}$ 'si 520nm dalga boyunda %25,08 IPCE değerine sahiptir.



Şekil 3.52. Klorür tedavisi yapılan CdTe(CI) KN ile tasarlanan farklı toplayıcı elektrotlara sahip KNDGH'leri için IPCE analiz sonuçları.

KNDGH çalışmaları boyunca elde edilen tüm bulgular Çizelge 3.12 ile aşağıda gösterilmiştir. Bu çizelgede sentezlenen KNDGH materyalleri, ölçülen ve hesaplanan parametreler adım adım gösterilmiştir. KNDGH'lerinin performans değerlendirmesi enerji dönüşüm verimleri üzerinden yapılmış ve her bir adım için en iyi verim değeri koyu şekilde yazılmıştır. Çizelge 3.12 de 34. basamakta tez çalışması boyunca elde edilen en yüksek verim değeri gösterilmiştir.

Çizelge 3.12. Tez çalışması boyunca tasarlanan tüm KNDGH'ler için ölçülen ve hesaplanan parametre değerleri.

No	Foto-Anot	TiO ₂ Kalınlığı	TiO ₂ Tedavisi	CdTe Kaplama Tekniği	Kaplama Süresi (saat)	Elektrolit	Toplayıcı Elektrot	$J_{sc}(\frac{mA}{cm^2})$	$V_{oc}(V)$	$J_{mak}(\frac{mA}{cm^2})$	$V_{mak}(V)$	$P_{mak}(W)$	FF	$\eta(\%)$
1	CdTe (3,20nm) (Şırınga)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,409	0,576	0,110	0,350	0,087	36,929	0,087
2	CdTe (3,14nm) (Kanula)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,0882	0,661	0,566	0,412	0,233	39,929	0,234
3	CdTe (2,80nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,243	0,689	0,844	0,419	0,352	41,389	0,352
4	CdTe (2,99nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,064	0,685	0,723	0,409	0,296	40,572	0,296
5	CdTe (3,14nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,088	0,661	0,566	0,412	0,233	39,929	0,234
6	CdTe (3,29nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,800	0,652	0,546	0,379	0,207	41,176	0,207
7	CdTe (3,40nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,732	0,652	0,51	0,378	0,189	39,784	0,189
8	CdTe (3,58nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,659	0,647	0,451	0,371	0,167	39,242	0,167
9	CdTe (2,80nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	4	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	0,814	0,515	0,526	0,286	0,151	35,885	0,151
10	CdTe (2,80nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	8	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,137	0,657	0,786	0,376	0,296	39,562	0,296
11	CdTe (2,80nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	12	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,243	0,689	0,844	0,419	0,352	41,389	0,352
12	CdTe (2,80nm)	10 μm	TiO ₂	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,292	0,723	0,890	0,432	0,385	41,159	0,384

Çizelge 3.12 (devam).

13	CdTe (2,80nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	36	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,138	0,716	0,806	0,424	0,342	41,941	0,342
14	CdTe (2,80nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	48	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,030	0,652	0,716	0,376	0,269	40,088	0,269
15	CdTe (2,80nm)	10µm	TiO ₂	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,292	0,723	0,890	0,432	0,385	41,159	0,384
16	CdTe (2,80nm)	10µm	TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,309	0,745	0,919	0,445	0,410	41,935	0,410
17	CdTe (2,80nm)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,296	0,736	0,907	0,437	0,396	41,553	0,396
18	CdTe (2,80nm)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,315	0,762	0,924	0,455	0,421	41,956	0,420
19	CdTe(Cl) (12 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	1,971	0,759	1,552	0,541	0,839	56,125	0,839
20	CdTe(Cl) (24 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,153	0,770	1,691	0,553	0,930	56,407	0,930
21	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,630	0,771	2,073	0,550	1,137	56,227	1,137
22	CdTe(Cl) (48 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,360	0,763	1,866	0,544	1,014	56,373	1,014
23	CdTe(Cl) (60 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,368	0,799	1,559	0,552	0,861	45,483	0,861
24	CdTe(Cl) (96 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,475	0,714	1,666	0,472	0,786	44,498	0,786
25	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	7µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,170	0,734	1,319	0,544	0,882	55,231	0,882

Çizelge 3.12 (devam).

26	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	10µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,630	0,771	2,073	0,550	1,137	56,227	1,137
27	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	14µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,738	0,748	2,16	0,532	1,151	56,108	1,151
28	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	16µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,840	0,737	2,242	0,521	1,170	55,806	1,170
29	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,893	0,778	2,244	0,566	1,274	56,430	1,274
30	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	58µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,600	0,729	2,061	0,512	1,056	55,673	1,056
31	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Au	2,893	0,778	2,244	0,566	1,274	56,430	1,274
32	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	2,842	0,810	2,191	0,595	1,306	56,630	1,306
33	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Daldırma	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	2,842	0,810	2,191	0,595	1,306	56,630	1,306
34	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Hibrit	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	3,223	0,821	2,565	0,590	1,515	57,192	1,515
35	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Hibrit	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	3,223	0,821	2,565	0,590	1,515	57,192	1,515
36	CdTe(Cl) (36 CdCl ₂ /nm ²)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Hibrit	24	S ²⁻ /S _x ⁻	Pt	3,415	0,656	2,685	0,441	1,186	52,855	1,186
37	CdTe (30, s) (Kanula)(MPA)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Hibrit	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	1,631	0,755	1,144	0,456	0,522	42,363	0,522
38	CdTe (30, s) (Kanula)(n-Buty)	22µm	TiCl ₄ /TiO ₂ /TiCl ₄	Hibrit	24	I ⁻ /I ₃ ⁻	Pt	0,786	1,85	1,288	0,489	0,629	43,312	0,629

4. SONUÇLAR

Yığın CdTe, 1,45eV bant aralığı [130], -4,3 iletim bantı enerjisi ve -5,7eV değerlik bant enerjisi [131] ve 370nm'deki $4,4 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ sönüm katsayısı [132] ile ince film güneş hücrelerinin en çok tercih edilen materyalidir. Yığın CdTe yarıiletken malzemenin sahip olduğu bu özellikler CdTe KNDGH'lerinin geleceği içinde umut vaat edicidir. Buna karşın CdTe KN'ların sentezinde yaşanan zorluklar, sentezi için kullanılan TOP ve TOPA gibi kimyasalların CdTe KN yüzeyinde uzun ligandlar oluşturması ve gerçek bir pasifikasyon işleminin henüz bulunamamış olması birçok bilim insanını CdTe KN'lar ile çalışmaktan uzaklaştırmıştır. Bu durum literatürde boşluğa sebep olduğu gibi çalışma alanı olarak yeni imkânlar sunması sebebiyle bu tez çalışmasında KNDGH tasarımı için CdTe KN'ların tercih edilmesinin en büyük sebebi olmuştur.

Tez çalışmasına başlarken 3 temel hedef belirlenmiştir; CdTe KN sentezlenmesi, CdTe KN'nın tedavi edilerek kusurlarının minimize edilmesi ve elde edilen CdTe KN'lar ile KNDGH tasarlanması.

CdTe KN'ların sentezinde farklı türde kimyasal reaksiyonların olduğu birçok çalışma olmakla birlikte [236]-[238] tez çalışması için Wang ve ark. önerdiği organometalik CdTe KN sentezleme metodu tercih edilmiştir [239]. Bu metotta iki farklı üç boyunlu balon içerisinde biri 315°C diğeri 200°C'de olan Cd-tetradesilfosfonat ve TOP-Te öncülleri hazırlanmıştır. Daha sonra TOP-Te öncülleri bir cam şırınga yardımıyla hızlı bir şekilde Cd-tetradesilfosfonat öncülerine enjekte edilmiş ve CdTe KN büyüme reaksiyonu başlatılmıştır. Sentezleme metodu sonunda reaksiyon süresi 30s ile 6dk arasında değişen CdTe KN'lar üzerine analizler yapılmıştır. Klasik metotla farklı reaksiyon süreleriyle sentezlenen CdTe KN'ların absorbands değerlerinin 530nm ile 602nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Emisyon spektroskopisiyle yapılan analizlerde sentezlenen CdTe KN'nın yaklaşık 35nm FWHM değerine sahip olduğu ve literatürdeki çalışmalar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir [239]. Sentezlenen CdTe KN'lar 21nm stoke kaymasına sahipken, PLQY hesaplamalarında en yüksek değer %8,12 olmuştur.

CdTe KN'ların sentezinde kullanılan cam şırınganın, çok hassas olan bu kimyasal reaksiyonda sıkıntılar yarattığı tespit edilmiştir. Şırınga içerisinde kalan kimyasal, oldukça hassas olan bu kimyasal sürecin tekrarlana bilirliliği açısından sorunlar oluştururken TOP-Te öncülerin bir balondan diğer balona aktarılması aşamasında

sıcaklığın sabit kalmasını da zorlaştırmaktadır. Bu sebeple sıcak enjeksiyon metodu CdTe KN'ların sentezlenmesi için Kanula metoduyla modifiye edilmiştir. Kanula metodunda öncülerin içinde bulunduğu iki cam balon arasına, 2mm iç çapa sahip olan çelik bir boru yerleştirilmiştir. Cd-tetradesilfosfonat öncülerin bulunduğu balon negatif basınç altına alındığında TOP-Te öncülerin tamamı oldukça hızlı bir şekilde diğer balona aktarılmaktadır. Böylece öncülerin tamamının reaksiyona girmesi sağlanırken sıcaklıkta istenilen seviyede tutulmuştur. Ayrıca enjeksiyon işlemi sırınga kullanımına göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Klasik sentezleme metoduyla karşılaştırma yapabilmek için 30s ve 6dk reaksiyon sürelerine sahip CdTe KN'lar üzerine analizler yapılmıştır. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların aborbansı 521nm ile 590nm aralığında değişirken sentezlenen CdTe KN'lar klasik metotla sentezlenen CdTe KN'lara göre 9nm maviye doğru kayış göstermişlerdir. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'ların emisyon spektroskopileri çıkarıldığında 27nm FWHM değerine sahip oldukları ve literatürde en yüksek monodispersi özelliği sergileyen CdTe KN'ların sentezlendiği anlaşılmıştır [69], [210]. Bu FWHM değeri, organometalik sentez, su bazlı sentezde hatta farklı iyileştirme metodlarıyla sentezlenen CdTe KN'lar içinde dahi elde edilmiş en kısa değerdir [207]-[209]. Benzer bir şekilde aynı kimyasalları içeren CdTe KN sentezleme metodlarına göre en yüksek PLQY değeri %25,56 ile elde edilmiştir [69], [210].

Tez çalışmasının ikinci hedefi olan CdTe KN'ların tedavisi için Page ve ark. CdTe KN'ları pasifize etmek için uyguladıkları klorür tedavisi Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lara uygulanmıştır [95]. Page ve ark. klorür tedavisiyle CdTe KN'ların PLQY değerlerini %97 seviyelerine çıkarmışlardır [95]. Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN'lara uygulanan bu klorür tedavisiyle tez çalışması boyunca elde edilen en yüksek PLQY oranı %87,33 olmuştur. Tedavi Kanula metoduyla birlikte uygulandığında tekrarlana bilirliği %70 seviyesine çıkmıştır. Ayrıca Page ve ark. klorür tedavisi yapılmış CdTe(CI) KN'lar için FWHM değerini 42nm seviyelerinde bulurken yapılan tez çalışmasında bu değer 34,48 nm seviyelerine indirilmiştir [95].

CdTe KN'ların sentezlenmesinden sonra KNDGH çalışmalarına başlanmıştır. Tez çalışması boyunca foto sensör olarak kullanılacak olan CdTe KN'ın sentezleme metodu, CdTe KN'nın boyutu, CdTe KN'ya uygulanacak klorür tedavisi miktarı, TiO₂ kalınlığı, FTO ve TiO₂'e uygulanan tedavi yöntemleri, CdTe KN'nın FTO/TiO₂ yüzeye kaplanması için uygulanacak yöntem, redoks çiftleri ve toplayıcı elektrotlar üzerine birçok optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Optimizasyon çalışmalarının ilkinde klasik metot ve Kanula metoduyla aynı reaksiyon süresine sahip CdTe KN'ların foto sensör olarak kullanıldığı CdTe KNDGH'leri tasarlanmıştır. Klasik metotla sentezlenen CdTe KN'nın kullanıldığı CdTe KNDGH'in enerji dönüşüm verimi %0,087 iken Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN kullanılarak bu değer %0,234'e çıkarılmıştır.

Daha sonra kullanılacak CdTe KN boyutu optimize edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda KN'nın boyutunun azalmasının KNDGH verimini arttırdığı tespit edilmiştir. Öyle ki 2,80 nm boyutundaki CdTe KN'nın foto sensör olduğu CdTe KNDGH verimi %0,352 olarak bulunmuştur.

CdTe KN'ın FTO/TiO₂ yüzeye kaplanması için uygulanan direk daldırma metodunun süresi 24sa ile optimize edilmiş ve CdTe KN'nın verimi %0,384'e çıkarılmıştır.

KNDGH'nin diğer birleşenlerinden FTO/TiO₂ yüzeye yapılan FTO/TiCl₄/TiO₂/TiCl₄ tedavisi ile verim %0,420 seviyelerine kadar ulaşmıştır.

Bu aşamadan sonra Kanula metoduyla sentezlenen 2,80nm boyutundaki CdTe KN'lara farklı oranlarda klorür eklenmesi ile tedavi uygulanan CdTe(CI) KN'lar KNDGH tasarımında kullanılmıştır. 36 CdCl₂/nm² klorür tedavisi uygulanan CdTe(CI) KN'ın foto sensör olarak kullanıldığı KNDGH verimi %1,137'ye çıkmıştır. Bu değer tedavi edilmemiş CdTe KN'nın foto sensör olarak kullanıldığı KNDGH veriminden 2,7 kat daha fazladır. Bu durum klorür pasifikasyonun PLQY oranını arttırdığı gibi KNDGH'nin verimi de arttırdığını göstermiştir. Buna karşın en yüksek PLQY oranını veren 60 CdCl₂/nm² tedavisi yapılan CdTe(CI) KN'nın foto sensör olarak kullanıldığı KNDGH verimi %1,014'te kalmıştır. Bu durumun klorür miktarı arttıkça meydana gelen kalın kabuk katmanının belli bir değerden sonra TiO₂ ile olan elektron transferinde engeller oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple KNDGH'nin optimizasyon çalışmalarına da 36 CdCl₂/nm² CdTe(CI) KN'lar ile devam edilmiştir.

TiO₂ kalınlığı optimizasyon çalışmaları sonucunda 22µm TiO₂ kalınlığının KNDGH verimini %1,274'e çıkardığı tespit edilmiştir.

Toplayıcı olarak bundan önceki tüm optimizasyon çalışmalarında Au kullanılmışken, Pt toplayıcı elektrot ile tasarlanan KNDGH'in veriminin %1,306'ya ulaştığı görülmüştür.

KNDGH tasarımındaki bileşenlerin optimizasyon çalışmalarında CdTe KN'nın TiO₂ üzerine kaplanması için yeni bir Hibrit metot kullanılmış ve verim %1,515'e çıkarılmıştır.

Redoks çifti olarak tez çalışmasının başından beri kullanılan I^-/I_3^- redoks çiftine alternatif olarak S^{2-}/S_x^{2-} test edilmiş, IPCE değerinde artışa sebep olsa da güneş hücresi gerilimini sınırlayıcı bir etki göstererek verimde herhangi bir iyileştirme sağlayamamıştır.

Optimizasyon işlemleriyle “FTO/ $TiCl_4$ / TiO_2 / $TiCl_4$ / 36 $CdCl_2/nm^2$ CdTe(CI) (Hibrit kaplama)/ I^-/I_3^- / Pt/ FTO” KNDGH’in %1,515 verimle en yüksek değere ulaştığı tespit edilmiştir. Bu verim değeri organometalik CdTe KN’lar kullanarak tasarlanan KNDGH’leri içindeki en yüksek verim değeridir [145]. Öyle ki literatürdeki en yüksek verim değerinin 7,97 katı kadar büyük bir verim değeri elde edilmiştir.

Tez çalışmasında detaylı karşılaştırma yapabilmek adına MPA ve n-butylamine tedavileri Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN’lara uygulanmıştır. Elde edilen CdTe KN’lar ile KNDGH tasarımı yapılmıştır. MPA kaplama Kanula metoduyla sentezlenen CdTe KN’ya uygulandığında KNDGH verimi %0,629 seviyelerine çıkarken n-butylamine pasifikasyonu yapılan CdTe KNDGH verimi %0,522 olup herhangi bir pozitif etki göstermemiştir.

Sonuç olarak tez çalışması boyunca hem CdTe KN’nın sentezlenme sürecinde hem de organometalik CdTe KNDGH verimlerinde bariz iyileştirmeler yapılmış ve organometalik CdTe KNDGH için literatürdeki en iyi verimin 7,97 katına çıkarılmıştır.

Kısıtlı imkanlarla yapılan bu tez çalışması daha iyi labotatuvar ortamlarıyla daha yüksek verimlerin elde edilebileceğini vaat etmektedir.

5. ÖNERİLER VE GELECEK ÇALIŞMALAR

Tez çalışması boyunca karşılaşılan en büyük problem yüksek kristallik ve optik özelliklere sahip olan CdTe KN'nın güneş hücresi yapımında yüzeye tutunma oranının oldukça düşük seviyede kalmasıdır. Ayrıca klorür tedavisi ile uzun ligandlar kısa klor ligandları ile yer değiştirmiş olsalar bile CdTe KN üzerinde meydana gelen kabuk elektron iletiminde istenilen akışın sağlanmasında engel olarak görülmektedir. Tez çalışması boyunca yapılan optimizasyon çalışmaları redoks çifti, toplayıcı elektrot ve foto anot yüzeyin KNDGH performansında etkisini göstermiş olmakla birlikte tez çalışması boyunca denememiş redoks çiftleri ve toplayıcı elektrot materyalleri bulunmaktadır. Bu sebepler doğrultusunda gelecekte yapılacak çalışmalar ile bu 3 temel probleme odaklanılarak CdTe KNDGH'in veriminin %1,515'ten daha yüksek değerlere çıkarılabileceğine inanılmaktadır.

Doktora tez çalışması için CdTe KNDGH tasarımı üzerine yoğunlaşırken bir yandan da farklı KN'ların ve KNDGH'lerin performansları üzerine bilgi sahibi olunmuştur. Ayrıca tez çalışması boyunca edinilen tecrübe, bilgiler ve kurulan sistem ile çok farklı türden KN'ların sentezlenmesi mümkün görünmektedir. Öyle ki tezin bitmesine kısa bir süre kala CdSeTe KN sentezi ve performans artırımı üzerine yazılan bir TÜBİTAK projesi başarıyla geçmiştir.

6. REFERANSLAR

- [1] F. Birol, “Key world energy statistics 2017,” *Int. Energy Agency*, p. 80, 2017.
- [2] A. Kumar, K. Kumar, N. Kaushik, S. Sharma, and S. Mishra, “Renewable energy in India: Current status and future potentials,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 8, pp. 2434–2442, 2010.
- [3] C. Van Der Giesen, R. Kleijn, and G. J. Kramer, “Energy and climate impacts of producing synthetic hydrocarbon fuels from CO₂,” *Environmental Science Technology*, vol. 48, no. 12, pp. 7111–7121, 2014.
- [4] International Energy Agency, “World energy outlook 2015 factsheet,” *Global energy trends to 2040, The energy Section Climate Changes run-up to COP21*, pp. 1–4, 2015.
- [5] P. G. V. Sampaio and M. O. A. González, “Photovoltaic solar energy: Conceptual framework,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 590–601, 2017.
- [6] A. Özgöçmen, “Güneş pili kullanarak elektrik üretimi,” Yüksek lisans tezi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye 2007.
- [7] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, “Role of renewable energy sources in environmental protection: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524, 2011.
- [8] M. Jaysankar, W. Qiu, M. van Eerden, T. Aernouts, R. Gehlhaar, M. Debucquoy, U. W. Paetzold, and J. Poortmans, “Four-terminal perovskite/silicon multijunction solar modules,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 15, 2017.
- [9] J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. S. Ward, A. Duda, W. J. Olavarria, T. E. Moriarty, J. T. Kiehl, M. J. Romero, A. G. Norman, and K. M. Jones, “40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions,” *Applied Physic Letters*, vol. 93, no. 12, 2008.
- [10] W. A. Badawy, “A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and Quantum dots,” *Journal of Advanced. Research.*, vol. 6, no. 2, pp. 123–132, 2015.
- [11] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, “19.8% efficient ‘honeycomb’ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells,” *Applied Physic Letters*, vol. 73, no. 14, pp. 1991–1993, 1998.
- [12] U. W. Paetzold, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, E. Ahlswede, S. Paetel, W. Qiu, J. Bastos, L. Rakocevic, B. S. Richards, T. Aernouts, M. Powalla, and J. Poortmans, “Scalable perovskite/CIGS thin-film solar module with power conversion efficiency of 17.8%,” *Journal of Materials.Chemistry. A*, vol. 5, no. 20, pp. 9897–9906, 2017.
- [13] N. R. Paudel, K. A. Wieland, and A. D. Compaan, “Ultrathin CdS/CdTe solar cells by sputtering,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 109–112, 2012.
- [14] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, “Polymer solar cells,” *Nature Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 153–161, 2012.

- [15] J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Optimizing polymer tandem solar cells," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 8, 2010.
- [16] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, p. 4088, 2011.
- [17] T. N. C. for P. (NCPV) at the N. R. E. L. (NREL), "Best research-cell efficiencies," *"The National Center for Photovoltaics (NCPV) at the National Renewable Energy Laboratory (NREL)." p. 17/07/2017, 2017.*
- [18] M. a. Green, "Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond," *Physica E Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 65–70, 2002.
- [19] G. Conibeer, "Third-generation photovoltaics," *Materials Today*, vol. 10, no. 11. pp. 42–50, 2007.
- [20] D. Sharma, R. Jha, and S. Kumar, "Quantum dot sensitized solar cell: Recent advances and future perspectives in photoanode," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 155, pp. 294–322, 2016.
- [21] J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, "Colloidal quantum dot materials and devices: a quarter-century of advances," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 36, pp. 4986–5010, 2013.
- [22] "Quantum Dots" [Online]. Available: <http://www.plasmachem.com/shop/en/226-zncdses-alloyed-quantum-dots>.
- [23] S. V. Nair and Y. Masumoto, "Multi-exciton states and many-body correlations in quantum dots," *Physica. Status Solidi Basic Research*, vol. 224, no. 3, pp. 739–744, 2001.
- [24] P. Tyagi and P. Kambhampati, "False multiple exciton recombination and multiple exciton generation signals in semiconductor quantum dots arise from surface charge trapping," *Journal of. Chemical. Physic*, vol. 134, no. 9, 2011.
- [25] V. I. Klimov, "Spectral and dynamical properties of multiexcitons in semiconductor nanocrystals.," *Annual. Review of. Physical. Chemistry.*, vol. 58, pp. 635–673, 2007.
- [26] J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, "25th anniversary article: Colloidal quantum dot materials and devices: A quarter-century of advances," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 36. pp. 4986–5010, 2013.
- [27] T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pocock, M. Imani, and A. M. Seifalian, "Biological applications of quantum dots.," *Biomaterials*, vol. 28, no. 31, pp. 4717–32, 2007.
- [28] A. M. Smith and S. Nie, "Next-generation quantum dots.," *Nature. Biotechnology*, vol. 27, no. 8, pp. 732–3, 2009.
- [29] A. L. Efros and M. Rosen, "The Electronic Structure of semiconductor nanocrystals," *Annual. Review of Material Science*, vol. 30, pp. 475–521, 2000.
- [30] S. A. Empedocles and M. G. Bawendi, "Quantum-confined stark effect in single cdSe nanocrystallite quantum dots," *Science (80-.)*, vol. 278, no. 5346, pp. 2114–2117, 1997.

- [31] A. L. Efros and M. Rosen, “Comment on ‘comparison of the $k \cdot p$ and the direct diagonalization approaches for describing the electron structure of quantum dots’ [Applied Physical Letters. 71, 3433 (1997)],” *Applied Physical Letters*, vol. 73, no. 8, p. 1155, 1998.
- [32] A. I. Ekimov, A. L. Efros, M. G. Ivanov, A. A. Onushchenko, and S. K. Shumilov, “Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures,” *Solid State Communucations*, vol. 69, no. 5, pp. 565–568, 1989.
- [33] L. Brus, “Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 12, pp. 2555–2560, 1986.
- [34] Perlin, John (1999). *From Space to Earth (The Story of Solar Electricity)*. Harvard University Press. ISBN 0-674-01013-2.
- [35] R. Bratschitsch and A. Leitenstorfer, “Quantum dots: Artificial atoms for quantum optics,” *Nature Materials*, vol. 5, no. 11, pp. 855–856, 2006.
- [36] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, and E. S. Aydil, “Photosensitization of ZnO nanowires with CdSe quantum dots for photovoltaic devices,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1793–1798, 2007.
- [37] D. J. Binks, “Multiple exciton generation in nanocrystal quantum dots--controversy, current status and future prospects.,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 28, pp. 12693–12704, 2011.
- [38] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physic*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [39] M. C. Beard, “Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 11, pp. 1282–1288, 2011.
- [40] A. J. Nozik, “Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots,” *Chemical Physics Letters*, vol. 457, no. 1–3, pp. 3–11, 2008.
- [41] M. C. Beard, A. G. Midgett, M. C. Hanna, J. M. Luther, B. K. Hughes, and A. J. Nozik, “Comparing multiple exciton generation in quantum dots to impact ionization in bulk semiconductors: Implications for enhancement of solar energy conversion,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 3019–3027, 2010.
- [42] M. C. Hanna and A. J. Nozik, “Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers,” *Journal of Applied Physic*, vol. 100, no. 7, 2006.
- [43] A. J. Nozik, “Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 52, no. 1, pp. 193–231, 2001.
- [44] R. D. Schaller and V. I. Klimov, “High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 18, 2004.
- [45] R. D. Schaller, M. Sykora, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, “Seven excitons at a cost of one: Redefining the limits for conversion efficiency of photons into charge carriers,” *Nano Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 424–429, 2006.
- [46] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, “Highly efficient multiple exciton generation in colloidal

- PbSe and PbS quantum dots,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 865–871, 2005.
- [47] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Mičić, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, “PbTe colloidal nanocrystals: synthesis, characterization, and multiple exciton generation,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 128, no. 10, pp. 3241–3247, 2006.
 - [48] R. D. Schaller, J. M. Pietryga, S. V. Goupalov, M. A. Petruska, S. A. Ivanov, and V. I. Klimov, “Breaking the phonon bottleneck in semiconductor nanocrystals via multiphonon emission induced by intrinsic nonadiabatic interactions,” *Physical Review Lett.*, vol. 95, no. 19, 2005.
 - [49] R. D. Schaller, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, “Carrier multiplication in InAs nanocrystal quantum dots with an onset defined by the energy conservation limit,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3469–3476, 2007.
 - [50] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, “Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 8, pp. 2506–2512, 2007.
 - [51] A. I. Ekimov and A.A.Onushchenko, “Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,” *Jetp Letters*, vol. 34, pp. 345–349, 1981.
 - [52] Z. Alfassi, D. Bahnemann, and A. Henglein, “Photochemistry of Colloidal Sulfides. 3. Photoelectron Emission from CdS and CdS-ZnS Co-Colloids,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 6, pp. 4656–4657, 1982.
 - [53] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, and A. E. Wetsel, “Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure,” *Physical Review Letters*, vol. 60, no. 6, pp. 535–537, 1988.
 - [54] Y. Wang and A. Hu, “Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 34, p. 6921, 2014.
 - [55] K. Grieve, P. Mulvaney, and F. Grieser, “Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots,” *Current Opinion in Colloid Interface Science*, vol. 5, no. 1–2, pp. 168–172, 2000.
 - [56] X. Liu, C.-H. Yan, and J. A. Capobianco, “Photon upconversion nanomaterials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 6, pp. 1299–1301, 2015.
 - [57] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, and H. Weller, “A new approach to crystallization of CdSe nanoparticles into ordered three-dimensional superlattices,” *Advanced Materials*, vol. 13, no. 24, pp. 1868–1871, 2001.
 - [58] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, and M. G. Bawendi, “Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped CdSe nanocrystals,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 122, no. 11, pp. 2532–2540, 2000.
 - [59] M. Z. Hu and T. Zhu, “Semiconductor nanocrystal quantum dot synthesis approaches towards large-scale industrial production for energy applications,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, no. 1, pp. 1–15, 2015.
 - [60] S. Mussa Farkhani and A. Valizadeh, “Review: three synthesis methods of CdX (X = Se, S or Te) quantum dots,” *IET Nanobiotechnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 59–76,

2014.

- [61] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, "Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 16, pp. 2612–2615, 1994.
- [62] Z. A. Peng and X. Peng, "Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 1, pp. 183–184, 2001.
- [63] S. M. Stuczynski, J. G. Brennan, and M. L. Steigerwald, "Formation of Metal-Chalcogen Bonds by the Reaction of Metal Alkyls with Silyl Chalcogenides," *Inorganic Chemistry*, vol. 28, no. 25, pp. 4431–4432, 1989.
- [64] R. Becker and W. Doring, "The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors," *Annual Physsic (Berlin, Ger.)*, vol. 24, no. Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 719–752, 1935.
- [65] M. Nirmal, C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Surface electronic properties of {C}admium selenide nanocrystallites.," *Zeitschrift fuer Physik D Atoms, Molecules Clusters*, vol. 26, pp. 361–363, 1993.
- [66] C. De Mello Donegá, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh, "Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals," *Small*, vol. 1, no. 12, pp. 1152–1162, 2005.
- [67] W. Xiang, H. Yang, J. Wang, Y. Zhao, J. Zhong, B. Zhao, L. Luo, and C. Xie, "Advances in hot-injection synthesis of CuIn(Se,S)₂ Nanomaterials.," *Cailiao Daobao*, vol. 26, no. 5a, pp. 15–20, 2012.
- [68] K. J. Williams, C. a Nelson, X. Yan, L.-S. Li, and X. Zhu, "Hot electron injection from graphene quantum dots to TiO₂," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1388–94, 2013.
- [69] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites," *Journal of American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.
- [70] S. G. Kwon and T. Hyeon, "Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods," *Small*, vol. 7, no. 19, pp. 2685–2702, 2011.
- [71] "Shelenk Line." [Online] Available: http://www.chemistryviews.org/details/education/3728881/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Air-Sensitive_Techniques_1.html.
- [72] M. Volmer and A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 119, no. 3–4, pp. 277–301, 1926.
- [73] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [74] D. W. Oxtoby, "Nucleation of first-order phase transitions," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 2, pp. 91–97, 1998.
- [75] C. D. Lokhande, P. S. Patil, A. Ennaoui, and H. Tributsch, "Chemical bath ZnSe thin films: deposition and characterisation," *Applied Surface Sciemce*, vol. 123–124, pp. 294–297, 1998.

- [76] G. Hodes, "Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition.," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 18, pp. 2181–96, 2007.
- [77] Q. Dai, J. Chen, L. Lu, J. Tang, and W. Wang, "Pulsed laser deposition of CdSe Quantum dots on Zn₂SnO₄ nanowires and their photovoltaic applications.," *Nano Letters*, vol. 12, no. 8, pp. 4187–93, 2012.
- [78] N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, Q. Shen, T. Toyoda, and R. Gómez, "Sensitization of titanium dioxide photoanodes with cadmium selenide quantum dots prepared by SILAR: Photoelectrochemical and carrier dynamics studies," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 50, pp. 21928–21937, 2010.
- [79] N. P. Dasgupta, H. J. Jung, O. Trejo, M. T. McDowell, A. Hryciw, M. Brongersma, R. Sinclair, and F. B. Prinz, "Atomic layer deposition of lead sulfide quantum dots on nanowire surfaces," *Nano Letters*, vol. 11, no. 3, pp. 934–940, 2011.
- [80] T. P. Brennan, P. Ardalan, H.-B.-R. Lee, J. R. Bakke, I.-K. Ding, M. D. McGehee, and S. F. Bent, "Atomic layer deposition of cds quantum dots for solid-state quantum dot sensitized solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 6, pp. 1169–1175, 2011.
- [81] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies," *Annual Reviews of Material Science*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, 2000.
- [82] K. Katsiev, A. H. Ip, A. Fischer, I. Tanabe, X. Zhang, A. R. Kirmani, O. Voznyy, L. R. Rollny, K. W. Chou, S. M. Thon, G. H. Carey, X. Cui, A. Amassian, P. Dowben, E. H. Sargent, and O. M. Bakr, "The complete in-gap electronic structure of colloidal quantum dot solids and its correlation with electronic transport and photovoltaic performance," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 6, pp. 937–942, 2014.
- [83] S. M. Thon, A. H. Ip, O. Voznyy, L. Levina, K. W. Kemp, G. H. Carey, S. Masala, and E. H. Sargent, "Role of bond adaptability in the passivation of colloidal quantum dot solids," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7680–7688, 2013.
- [84] A. B. Greytak, P. M. Allen, W. Liu, J. Zhao, E. R. Young, Z. Popović, B. J. Walker, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi, "Alternating layer addition approach to CdSe/CdS core/shell quantum dots with near-unity quantum yield and high on-time fractions," *Chemical Science*, vol. 3, no. 6, p. 2028, 2012.
- [85] P. Maity, T. Debnath, and H. N. Ghosh, "Slow electron cooling dynamics mediated by electron-hole decoupling in highly luminescent CdS_xSe_{1-x} alloy quantum dots," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10785–10792, 2015.
- [86] D. V Talapin and C. B. Murray, "PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors," *Science (80-.)*, vol. 310, no. 5745, pp. 86–89, 2005.
- [87] J. M. Luther, M. Law, M. C. Beard, Q. Song, M. O. Reese, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, "Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films," *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3488–3492, 2008.
- [88] A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, and E. H. Sargent, "Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3374–3380, 2010.
- [89] J. S. Owen, J. Park, P. E. Trudeau, and A. P. Alivisatos, "Reaction chemistry and

- ligand exchange at cadmium-selenide nanocrystal surfaces,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, no. 37, pp. 12279–12281, 2008.
- [90] N. C. Anderson and J. S. Owen, “Soluble, chloride-terminated CdSe nanocrystals: ligand exchange monitored by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy,” in *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 1, pp. 69–76.
- [91] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, and E. H. Sargent, “Hybrid passivated colloidal quantum dot solids,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 9, pp. 577–582, 2012.
- [92] C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović, and M. G. Bawendi, “Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering,” *Nature Materials*, vol. 13, no. May, pp. 1–6, 2014.
- [93] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, and E. H. Sargent, “Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation,” *Nature Materials*, vol. 10, no. 10, pp. 765–771, 2011.
- [94] M. Zanella, L. Maserati, M. Pernia Leal, M. Prato, R. Lavieville, M. Povia, R. Krahne, and L. Manna, “Atomic ligand passivation of colloidal nanocrystal films via their reaction with propyltrichlorosilane,” *Chemical Materials*, vol. 25, no. 8, pp. 1423–1429, 2013.
- [95] R. C. Page, D. Espinobarro-Velazquez, M. A. Leontiadou, C. Smith, E. A. Lewis, S. J. Haigh, C. Li, H. Radtke, A. Pengpad, F. Bondino, E. Magnano, I. Pis, W. R. Flavell, P. O’Brien, and D. J. Binks, “Near-unity quantum yields from chloride treated CdTe colloidal quantum dots,” *Small*, vol. 11, no. 13, pp. 1548–1554, 2015.
- [96] V. M. Blas-Ferrando, J. Ortiz, V. González-Pedro, R. S. Sánchez, I. Mora-Seró, F. Fernández-Lázaro, and Á. Sastre-Santos, “Efficient passivated phthalocyanine-quantum dot solar cells,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 9, pp. 1732–1735, 2015.
- [97] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, “Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals,” *Chemical Materials*, vol. 15, no. 14, pp. 2854–2860, 2003.
- [98] P. V. Kamat, “Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 908–918, 2013.
- [99] I. J. Kramer and E. H. Sargent, “Colloidal quantum dot photovoltaics: A path forward,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 8506–8514, 2011.
- [100] N. Kirkwood, B. Singh, and P. Mulvaney, “Enhancing quantum dot led efficiency by tuning electron mobility in the ZnO electron transport layer,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, no. 22, 2016.
- [101] S. Coe-Sullivan, W. Liu, P. Allen, and J. S. Steckel, “Quantum dots for led downconversion in display applications,” *ECS J. Solid State Science and Technology*, vol. 2, no. 2, pp. R3026–R3030, 2012.
- [102] X. He and N. Ma, “An overview of recent advances in quantum dots for biomedical applications,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 124, pp. 118–131, 2014.

- [103] J. K. Oh, "Surface modification of colloidal CdX-based quantum dots for biomedical applications," *Journal of Material Chemistry*, vol. 20, no. 39, p. 8433, 2010.
- [104] G. Konstantatos and E. H. Sargent, "Nanostructured materials for photon detection," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 6, pp. 391–400, 2010.
- [105] F. Chen, Q. Lin, H. Wang, L. Wang, F. Zhang, Z. Du, H. Shen, and L. S. Li, "Enhanced performance of quantum dot-based light-emitting diodes with gold nanoparticle-doped hole injection layer," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, no. 1, 2016.
- [106] L. Sun, J. J. Choi, D. Stachnik, A. C. Bartnik, B. R. Hyun, G. G. Malliaras, T. Hanrath, and F. W. Wise, "Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 6, pp. 369–373, 2012.
- [107] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, "Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies," *Nature Photonics*, vol. 7, no. 1, pp. 13–23, 2013.
- [108] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, and P. V. Kamat, "Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture," *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, no. 12, pp. 4007–4015, 2008.
- [109] P. K. Santra and P. V. Kamat, "Tandem-layered quantum dot solar cells: Tuning the photovoltaic response with luminescent ternary cadmium chalcogenides," *Journal of American Chemical Society*, vol. 135, no. 2, pp. 877–885, 2013.
- [110] M. C. Beard and R. J. Ellingson, "Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion," *Laser and Photonics Reviews*, vol. 2, no. 5, pp. 377–399, 2008.
- [111] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, "Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6873–6890, 2010.
- [112] A. J. Nozik, "Quantum dot solar cells," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 115–120, 2002.
- [113] E. H. Sargent, "Solar cells, photodetectors, and optical sources from infrared colloidal quantum dots," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 20, pp. 3958–3964, 2008.
- [114] M. M. Barroso, "Quantum dots in cell biology," *J. Histochem. Cytochem.*, vol. 59, no. 3, pp. 237–251, 2011.
- [115] W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, D. Gerion and P. Alivisatos, "in Nanoparticles—From Theory to Application," editor G. Schmid, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 4–49
- [116] D. Loss and D. P. DiVincenzo, "Quantum computation with quantum dots," *Physical Reviews A*, vol. 57, no. 1, p. 12, 1998.
- [117] Z. Y. Peng, Y. L. Liu, W. Shu, K. Q. Chen, and W. Chen, "Synthesis of various sized CuInS₂ quantum dots and their photovoltaic properties as sensitizers for tio₂

- photoanodes,” *Eur. J. Inorganic Chemistry*, no. 32, pp. 5239–5244, 2012.
- [118] R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, and U. Bach, “Quantum dot sensitization of organic–inorganic hybrid solar cells,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 31, pp. 7578–7580, 2002.
- [119] T. Shiga and T. Motohiro, “Photosensitization of nanoporous TiO₂ film with porphyrin-linked fullerene,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 6, pp. 1204–1208, 2008.
- [120] P. Yu, K. Zhu, A. G. Norman, S. Ferrere, A. J. Frank, and A. J. Nozik, “Nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized with InAs quantum dots,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 50, pp. 25451–25454, 2006.
- [121] J. L. Hyo, D. Y. Kim, J. S. Yoo, J. Bang, S. Kim, and S. M. Park, “Anchoring cadmium chalcogenide quantum dots (QDs) onto stable oxide semiconductors for QD sensitized solar cells,” *Bull. Korean Chemical Society*, vol. 28, no. 6, pp. 953–958, 2007.
- [122] T. Toyoda, J. Sato, and Q. Shen, “Effect of sensitization by quantum-sized CdS on photoacoustic and photoelectrochemical current spectra of porous TiO₂ electrodes,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, no. 1 II, pp. 297–299, 2003.
- [123] E. M. Sanehira, A. R. Marshall, J. A. Christians, S. P. Harvey, P. N. Ciesielski, L. M. Wheeler, P. Schulz, L. Y. Lin, M. C. Beard, and J. M. Luther, “Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells,” *Science Advances*, vol. 3, no. 10, p. eaao4204, 2017.
- [124] J. Chen, D. W. Zhao, J. L. Song, X. W. Sun, W. Q. Deng, X. W. Liu, and W. Lei, “Directly assembled CdSe quantum dots on TiO₂ in aqueous solution by adjusting pH value for quantum dot sensitized solar cells,” *Electrochemical Communications*, vol. 11, no. 12, pp. 2265–2267, 2009.
- [125] J. Chen, C. Li, J. L. Song, X. W. Sun, W. Lei, and W. Q. Deng, “Bilayer ZnO nanostructure fabricated by chemical bath and its application in quantum dot sensitized solar cell,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 17, pp. 7508–7511, 2009.
- [126] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies,” *Annual Review of Material Science*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, 2000.
- [127] G. I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham, and E. H. Sargent, “Efficient, stable infrared photovoltaics based on solution-cast colloidal quantum dots,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 5, pp. 833–840, 2008.
- [128] B.-R. Hyun, Y.-W. Zhong, A. C. Bartnik, L. Sun, H. D. Abruña, F. W. Wise, J. D. Goodreau, J. R. Matthews, T. M. Leslie, and N. F. Borrelli, “Electron injection from colloidal PbS quantum dots into titanium dioxide nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 11, pp. 2206–2212, 2008.
- [129] B. O’Regan and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,” *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [130] Y. S. Li, F. L. Jiang, Q. Xiao, R. Li, K. Li, M. F. Zhang, A. Q. Zhang, S. F. Sun, and Y. Liu, “Enhanced photocatalytic activities of TiO₂ nanocomposites doped with water-soluble mercapto-capped CdTe quantum dots,” *Applied Catalysis. B Environmental*, vol. 101, no. 1–2, pp. 118–129, 2010.

- [131] R. Kniprath, J. P. Rabe, J. T. McLeskey, D. Wang, and S. Kirstein, "Hybrid photovoltaic cells with II-VI quantum dot sensitizers fabricated by layer-by-layer deposition of water-soluble components," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 1, pp. 295–298, 2009.
- [132] G.-Y. Lan, Z. Yang, Y.-W. Lin, Z.-H. Lin, H.-Y. Liao, and H.-T. Chang, "A simple strategy for improving the energy conversion of multilayered CdTe quantum dot-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 16, p. 2349, 2009.
- [133] J. H. Bang and P. V. Kamat, "Quantum dot sensitized solar cells. A tale of two semiconductor nanocrystals: CdSe and CdTe," *ACS Nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1467–1476, 2009.
- [134] A. Ayyaswamy, S. Ganapathy, A. Alsalme, A. Alghamdi, and J. Ramasamy, "Structural, optical and photovoltaic properties of co-doped CdTe QDs for quantum dots sensitized solar cells," *Superlattices Microstruct.*, vol. 88, pp. 634–644, 2015.
- [135] A. Arivarasan, S. Bharathi, V. Vijayaraj, G. Sasikala, and R. Jayavel, "Evaluation of reaction parameters dependent optical properties and its photovoltaics performances of CdTe QDs," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymer Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 1263–1275, 2018.
- [136] M. Samadpour, A. Irajizad, N. Taghavinia, and M. Molaei, "A new structure to increase the photostability of CdTe quantum dot sensitized solar cells," *Journal of Physic D. Applied Physics*, vol. 44, no. 4, p. 045103, 2011.
- [137] X.-Y. Yu, B.-X. Lei, D.-B. Kuang, and C.-Y. Su, "Highly efficient CdTe/CdS quantum dot sensitized solar cells fabricated by a one-step linker assisted chemical bath deposition," *Chemical Science*, vol. 2, no. 7, p. 1396, 2011.
- [138] P. Lekha, A. Balakrishnan, K. R. V Subramanian, and S. V Nair, "Size dependent electron transfer from CdTe quantum dots linked to TiO₂ thin films in quantum dot sensitized solar cells," *Material Chemistry Physic*, vol. 141, no. 1, pp. 216–222, 2013.
- [139] X. Shen, J. Jia, Y. Lin, and X. Zhou, "Enhanced performance of CdTe quantum dot sensitized solar cell via anion exchanges," *Journal of Power Sources*, vol. 277, pp. 215–221, 2015.
- [140] J. Yang and X. Zhong, "CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% fabricated from quantum dots prepared in aqueous media," *Journal of Material Chemistry A*, vol. 4, no. 42, pp. 16553–16561, 2016.
- [141] X. Zhao, R. Ma, M. Yang, H. Yang, P. Jin, Z. Li, Y. Fan, A. Du, and X. Cao, "Fabrication of POSS-coated CdTe quantum dots sensitized solar cells with enhanced photovoltaic properties," *Journal of Alloys Compounds.*, vol. 726, pp. 593–600, 2017.
- [142] G. Yue, J. Wu, Y. Xiao, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, and L. Fan, "CdTe quantum dots-sensitized solar cells featuring PCBM/P3HT as hole transport material and assistant sensitizer provide 3.40% efficiency," *Electrochimica Acta*, vol. 85, pp. 182–186, 2012.
- [143] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared

- by an improved successive ionic layer adsorption and reaction process,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4221–4227, 2009.
- [144] D. F. Watson, “Linker-assisted assembly and interfacial electron-transfer reactivity of Quantum dot-substrate architectures,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 15, pp. 2299–2309, 2010.
 - [145] A. Badawi, N. Al-Hosiny, S. Abdallah, S. Negm, and H. Talaat, “Tuning photocurrent response through size control of CdTe quantum dots sensitized solar cells,” *Solar Energy*, vol. 88, pp. 137–143, 2013.
 - [146] F. Bo, C. Wang, S. Xu, C. Zhang, Z. Wang, and Y. Cui, “Quantum dot loading in strong alkaline: Improved performance in quantum-dot sensitized solar cells,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 30, 2014.
 - [147] A. H. Mayabadi, V. S. Waman, S. R. Rondiya, H. M. Pathan, and S. R. Jadkar, “Structural and morphological properties of electrochemically deposited CdTe thin films,” *Advanced Science Letters*, vol. 22, no. 4, 2016.
 - [148] Z. Zhang, Z. Tang, N. A. Kotov, and S. C. Glotzer, “Simulations and analysis of self-assembly of CdTe nanoparticles into wires and sheets,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1670–1675, 2007.
 - [149] J. Wang, Y. Long, Y. Zhang, X. Zhong, and L. Zhu, “Preparation of highly luminescent CdTe/CdS core/shell quantum dots,” *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 4, pp. 680–685, 2009.
 - [150] C. Waurisch, L. Liebscher, E. Sperling, S. G. Hickey, and A. Eychmüller, “New aspects in the hot injection synthesis to provide large scale high quality quantum dots,” in *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures*, 2011, pp. 329–332.
 - [151] S. Abe, R. K. Capek, B. De Geyter, and Z. Hens, “Reaction chemistry/nanocrystal property relations in the hot injection synthesis, the role of the solute solubility,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 943–949, 2013.
 - [152] S. S. M. Rodrigues, D. S. M. Ribeiro, L. Molina-Garcia, A. Ruiz Medina, J. A. V. Prior, and J. L. M. Santos, “Fluorescence enhancement of CdTe MPA-capped quantum dots by glutathione for hydrogen peroxide determination,” *Talanta*, vol. 122, pp. 157–165, 2014.
 - [153] H. Förster, “UV / VIS Spectroscopy,” *Mol. Sieves*, vol. 4, pp. 337–426, 2004.
 - [154] V. I. Klimov, “Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots,” *Science (80-.)*, vol. 290, no. 5490, pp. 314–317, 2000.
 - [155] A. D. Güçlü, P. Potasz, and P. Hawrylak, “Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots,” *Physical Review B - Condens. Matter Material Physics*, vol. 82, no. 15, 2010.
 - [156] B. O’Regan, M. Grätzel, and D. Fitzmaurice, “Optical electrochemistry I: steady-state spectroscopy of conduction-band electrons in a metal oxide semiconductor electrode,” *Chemical Physics Letters*, vol. 183, no. 1–2, pp. 89–93, 1991.
 - [157] N. Tkachenko, “Optical spectroscopy: methods and instrumentations,” *Optical Spectroscopy Methods Instrumentations*, pp. 15–38, 2006.
 - [158] J. Khatei and K. S. R. Koteswara Rao, “Hydrothermal synthesis of CdTe QDs: Their luminescence quenching in the presence of bio-molecules and observation

- of bistable memory effect in CdTe QD/PEDOT:PSS heterostructure,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, no. 1–2, pp. 159–164, 2011.
- [159] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, and U. Resch-Genger, “Determination of the fluorescence quantum yield of quantum dots: Suitable procedures and achievable uncertainties,” *Analytic Chemistry*, vol. 81, no. 15, pp. 6285–6294, 2009.
- [160] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, and U. Resch-Genger, “Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples,” *Nature Protocols*, vol. 8, no. 8, pp. 1535–1550, 2013.
- [161] A. M. Brouwer, “Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report),” *Pure Applied Chemistry*, vol. 83, no. 12, 2011.
- [162] U. Resch-Genger and K. Rurack, “Determination of the photoluminescence quantum yield of dilute dye solutions (IUPAC Technical Report),” *Pure Applied Chemistry*, vol. 85, no. 10, pp. 2005–2026, 2013.
- [163] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, and J. N. Miller, “Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer,” *Analyst*, vol. 108, no. 1290, p. 1067, 1983.
- [164] W. H. Melhuish, “Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute 1,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 2, pp. 229–235, 1961.
- [165] X. F. Ding, L. J. Wen, X. Zhou, Y. Y. Ding, X. C. Ye, L. Zhou, M. C. Liu, H. Cai, and J. Cao, “Measurement of the fluorescence quantum yield of bis-MSB,” *Chinese Physics C*, vol. 39, no. 12, 2015.
- [166] W. H. Baek, M. Choi, T. S. Yoon, H. H. Lee, and Y. S. Kim, “Use of fluorine-doped tin oxide instead of indium tin oxide in highly efficient air-fabricated inverted polymer solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 13, 2010.
- [167] I. S. Yahia, H. Y. Zahran, A. Fatehmulla, W. A. Farooq, M. Aslam, S. M. Ali, M. Atif, M. S. Abd El-Sadek, and F. Yakuphanoglu, “Optical properties of nano-structured Pt/FTO counter electrode for QDSSCs,” in *2013 Saudi International Electronics, Communications and Photonics Conference, SIECPC 2013*, 2013.
- [168] P. Charoensirithavorn, Y. Ogomi, and T. Sagawa, “Improvement of dye-sensitized solar cell through TiCl₄-treated TiO₂ nanotube Arrays,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 157, no. 3, pp. B354–6, 2010.
- [169] S. W. Lee, K. S. Ahn, K. Zhu, N. R. Neale, and J. Frank, “Effects of TiCl₄ treatment of nanoporous TiO₂ films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 21285–21290, 2012.
- [170] N. Sakai, T. Miyasaka, and T. N. Murakami, “Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cells by low-temperature TiCl₄ treatment and dye optimization,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 21, pp. 10949–10956, 2013.
- [171] T. Wang, A. M. Navarrete-López, S. Li, D. A. Dixon, and J. L. Gole, “Hydrolysis of TiCl₄: initial steps in the production of TiO₂,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 28, pp. 7561–7570, 2010.

- [172] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2. pp. 145–153, 2003.
- [173] S. Ito, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, P. Comte, M. Grtzel, T. Mizuno, A. Tanaka, and T. Koyanagi, "Study of dye-sensitized solar cells by scanning electron micrograph observation and thickness optimization of porous TiO₂electrodes," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2009, 2009.
- [174] G. Syrokostas, G. Leftheriotis, and P. Yianoulis, "Effect of acidic additives on the structure and performance of TiO₂ films prepared by a commercial nanopowder for dye-sensitized solar cells," *Renewable Energy*, vol. 72, pp. 164–173, 2014.
- [175] Y. Xie, S. H. Yoo, C. Chen, and S. O. Cho, "Ag₂S quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes," *Material Science Engineering B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 177, pp. 106–111, 2012.
- [176] W. Lee, S. K. Min, V. Dhas, S. B. Ogale, and S. H. Han, "Chemical bath deposition of CdS quantum dots on vertically aligned ZnO nanorods for quantum dots-sensitized solar cells," *Electrochemical communications*, vol. 11, no. 1, pp. 103–106, 2009.
- [177] I. Mora-Seró, S. Giménez, T. Moehl, F. Fabregat-Santiago, T. Lana-Villareal, R. Gómez, and J. Bisquert, "Factors determining the photovoltaic performance of a CdSe quantum dot sensitized solar cell: The role of the linker molecule and of the counter electrode," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 42, 2008.
- [178] Z. Yang and H.-T. Chang, "CdHgTe and CdTe quantum dot solar cells displaying an energy conversion efficiency exceeding 2%," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2046–2051, 2010.
- [179] A. Salant, M. Shalom, I. Hod, A. Faust, A. Zaban, and U. Banin, "Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5962–5968, 2010.
- [180] D. R. Pernik, K. Tvrđy, J. G. Radich, and P. V. Kamat, "Tracking the adsorption and electron injection rates of CdSe quantum dots on TiO₂: Linked versus direct attachment," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 27, pp. 13511–13519, 2011.
- [181] N. Guijarro, T. Lana-Villarreal, I. Mora-Seró, J. Bisquert, and R. Gómez, "CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ electrodes: Effect of quantum dot coverage and mode of attachment," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 10, pp. 4208–4214, 2009.
- [182] B. D. Chernomordik, A. R. Marshall, G. F. Pach, J. M. Luther, and M. C. Beard, "Quantum dot solar cell fabrication protocols," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1. pp. 189–198, 2017.
- [183] B. Yoo, M. K. Lim, and K. J. Kim, "Application of Pt sputter-deposited counter electrodes based on micro-patterned ITO glass to quasi-solid state dye-sensitized solar cells," *Current Applied Physic*, vol. 12, no. 5, pp. 1302–1306, 2012.
- [184] M. Grätzel, "Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemical Photobiology A Chemistry*, vol. 164, no. 1–3, pp. 3–14, 2004.
- [185] T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel, "Highly Efficient dye-

- sensitized solar cells based on carbon black counter electrodes,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 153, no. 12, p. A2255, 2006.
- [186] W. Yao-Qiong, W. Zi-Dong, C. Hong-Ying, Z. Qian, and Z. Qiao-Ling, “Pt/FTO counter electrode for dye-sensitized solar cells prepared by sputtering-displacement,” *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 26, no. 11, pp. 2957–2961, 2010.
- [187] X. Zhao, M. Li, D. Song, P. Cui, Z. Zhang, Y. Zhao, C. Shen, and Z. Zhang, “A novel hierarchical Pt- and FTO-free counter electrode for dye-sensitized solar cell,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [188] J. W. Ihm, H. Ryu, J. S. Bae, W. K. Choo, and D. K. Choi, “High performance of electrode with low Pt loading prepared by simplified direct screen printing process in PEM fuel cells,” *Journal of Material Science*, vol. 39, no. 14, pp. 4647–4649, 2004.
- [189] M. Wu and Y. Zheng, “Electrophoretic deposition of poly (n -vinyl-2-pyrrolidone) - capped platinum nanoparticles on fluorine-doped tin oxide glass as a counter electrode for dye-sensitized solar cells,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, pp. 1187–1195, 2012.
- [190] C.-Y. Lin, J.-Y. Lin, J.-L. Lan, T.-C. Wei, and C.-C. Wan, “electroless platinum counter electrode for dye-sensitized solar cells by using self-assembly monolayer modification,” *Electrochemical Solid-State Letters*, vol. 13, no. 11, p. D77, 2010.
- [191] C. R. K. Rao and D. C. Trivedi, “Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 5–6, pp. 613–631, 2005.
- [192] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed. 2004, Wiley Interscience.
- [193] Y. Tian and T. Tatsuma, “Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 127, no. 20, pp. 7632–7637, 2005.
- [194] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, “Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency,” *Science (80-.)*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634, 2011.
- [195] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, and H. Arakawa, “Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 70, no. 2, pp. 151–161, 2001.
- [196] N. Kato, Y. Takeda, K. Higuchi, A. Takeichi, E. Sudo, H. Tanaka, T. Motohiro, T. Sano, and T. Toyoda, “Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 893–897, 2009.
- [197] Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, and P. Wang, “High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 6032–6038, 2010.
- [198] H. K. Jun, M. A. Careem, and A. K. Arof, “A suitable polysulfide electrolyte for Cdse quantum dot-sensitized solar cells,” *International Journal of Photoenergy*,

vol. 2013, 2013.

- [199] V. Chakrapani, D. Baker, and P. V. Kamat, "Understanding the role of the sulfide redox couple ($S^{2-}/S(n)^{2-}$) in quantum dot-sensitized solar cells.," *Journal of American Chemical Society*, vol. 133, no. 24, pp. 9607–9615, 2011.
- [200] N. Tutkun, E. Elibol, and D. Maden, "Basic parameter extraction from an organic solar cell through the single diode model and a metaheuristic technique with the lambert W function," in *Proceedings of 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2014*, 2014.
- [201] N. Tutkun, E. Elibol, and M. Aktas, "Parameter extraction from a typical PV module using a metaheuristic technique," in *2015 International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2015*, 2016.
- [202] G. Palma, L. Cozzarini, E. Capria, and A. Fraleoni-Morgera, "A home-made system for IPCE measurement of standard and dye-sensitized solar cells," *Review of Scientific Instrumentals*, vol. 86, no. 1, 2015.
- [203] V. Novelli, M. Awais, D. P. Dowling, and D. Dini, "Electrochemical characterization of rapid discharge sintering (rds) nio cathodes for dye-sensitized solar cells of p-type," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 06, no. 02, pp. 176–187, 2015.
- [204] W. W. Yu, Y. A. Wang, and X. Peng, "Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals," *Chemical Materials*, vol. 15, no. 22, pp. 4300–4308, 2003.
- [205] Z. Lu, C. X. Guo, H. Bin Yang, Y. Qiao, J. Guo, and C. M. Li, "One-step aqueous synthesis of graphene-CdTe quantum dot-composed nanosheet and its enhanced photoresponses," *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 353, no. 2, pp. 588–592, 2011.
- [206] S. C. Pu, M. J. Yang, C. C. Hsu, C. W. Lai, C. C. Hsieh, S. H. Lin, Y. M. Cheng, and P. T. Chou, "The empirical correlation between size and two-photon absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots," *Small*, vol. 2, no. 11, pp. 1308–1313, 2006.
- [207] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller, "Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 29, pp. 7177–7185, 2002.
- [208] Z. Fang, L. Liu, L. Xu, X. Yin, and X. Zhong, "Synthesis of highly stable dihydrolipoic acid capped water-soluble CdTe nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 23, 2008.
- [209] B. Jai Kumar and H. M. Mahesh, "Concentration-dependent optical properties of TGA stabilized CdTe Quantum dots synthesized via the single injection hydrothermal method in the ambient environment," *Superlattices Microstruct.*, vol. 104, pp. 118–127, 2017.
- [210] R. He, X. You, H. Tian, F. Gao, and D. Cui, "Synthesis of CdTe colloidal quantum dots (QDs) in water," *Frontiers Chemistry in China*, vol. 3, no. 3, pp. 325–329, 2008.
- [211] T. Uematsu, H. Kitajima, T. Kohma, T. Torimoto, Y. Tachibana, and S. Kuwabata, "Tuning of the fluorescence wavelength of CdTe quantum dots with 2nm

- resolution by size-selective photoetching,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, 2009.
- [212] L. Li, H. Qian, and J. Ren, “Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature,” *Chemical Communucations*, no. 4, p. 528, 2005.
- [213] Y. Wang and S. Liu, “One-pot synthesis of highly luminescent cdte quantum dots using sodium tellurite as tellurium source in aqueous solution,” *Journal of the Chilean Chemical Society.*, vol. 57, no. 2, pp. 1109–1112, 2012.
- [214] C. Li, W. Chen, D. Wu, D. Quan, Z. Zhou, J. Hao, J. Qin, Y. Li, Z. He, and K. Wang, “Large stokes shift and high efficiency luminescent solar concentrator incorporated with CuInS₂/ZnS quantum dots,” *Science Reports*, vol. 5, no. 1, p. 17777, 2016.
- [215] Z. Yu, J. Li, D. B. O’Connor, L. W. Wang, and P. F. Barbara, “Large resonant Stokes shift in CdS nanocrystals,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 24, pp. 5670–5674, 2003.
- [216] Robert Christopher Page, “Synthesis of cadmium chalcogenide based quantum dots for enhanced multiple exciton generation,” Ph.D dissertation, The University of Manchester, 2014.
- [217] G. R. Bhand and N. B. Chaure, “Synthesis of CdTe, CdSe and CdTe/CdSe core/shell QDs from wet chemical colloidal method,” *Material Science of Semiconductor Process.*, vol. 68, pp. 279–287, 2017.
- [218] L. Li, H. Qian, N. Fang, and J. Ren, “Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions,” *Journal of Luminescence.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 59–66, 2006.
- [219] C. Ge, M. Xu, J. Liu, J. Lei, and H. Ju, “Facile synthesis and application of highly luminescent CdTe quantum dots with an electrogenerated precursor,” *Chemical Communications*, no. 4, pp. 450–452, 2008.
- [220] R. E. Bailey and S. Nie, “Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without changing the particle size,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, no. 23, pp. 7100–7106, 2003.
- [221] J. Tian, R. Liu, Y. Zhao, Q. Xu, and S. Zhao, “Controllable synthesis and cell-imaging studies on CdTe quantum dots together capped by glutathione and thioglycolic acid,” *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 336, no. 2, pp. 504–509, 2009.
- [222] D. S. M. Ribeiro, G. C. S. de Souza, A. Melo, J. X. Soares, S. S. M. Rodrigues, A. N. Araújo, M. C. B. S. M. Montenegro, and J. L. M. Santos, “Synthesis of distinctly thiol-capped CdTe quantum dots under microwave heating: multivariate optimization and characterization,” *Journal of Material Science*, vol. 52, no. 6, pp. 3208–3224, 2017.
- [223] H. Bao, E. Wang, and S. Dong, “One-pot synthesis of CdTe nanocrystals and shape control of luminescent CdTe-cystine nanocomposites,” *Small*, vol. 2, no. 4, pp. 476–480, 2006.
- [224] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, and J. F. Donegan, “Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art,” *Journal of Physical Chemistry*

- C, vol. 111, no. 40, pp. 14628–14637, 2007.
- [225] S. Kiprotich, M. O. Onani, and F. B. Dejene, “High luminescent L-cysteine capped CdTe quantum dots prepared at different reaction times,” *Physica B Condensed Matter*, vol. 535, pp. 202–210, 2018.
 - [226] W. K. Bae, J. Joo, L. A. Padilha, J. Won, D. C. Lee, Q. Lin, W. K. Koh, H. Luo, V. I. Klimov, and J. M. Pietryga, “Highly effective surface passivation of PbSe quantum dots through reaction with molecular chlorine,” *Journal of American Chemical Society*, 2012.
 - [227] W. K. Bae, L. A. Padilha, Y. S. Park, H. McDaniel, I. Robel, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, “Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of auger recombination,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3411–3419, 2013.
 - [228] T. C. Hou, Y. Yang, Z. H. Lin, Y. Ding, C. Park, K. C. Pradel, L. J. Chen, and Z. Lin Wang, “Nanogenerator based on zinc blende CdTe micro/nanowires,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 3, pp. 387–393, 2013.
 - [229] T. M. Inerbaev, A. E. Masunov, S. I. Khondaker, A. Dobrinescu, A. V. Plamad, and Y. Kawazoe, “Quantum chemistry of quantum dots: Effects of ligands and oxidation,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 4, 2009.
 - [230] M. Amelia, C. Lincheneau, S. Silvi, and A. Credi, “Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots,” *Chemical Society. Reviews*, vol. 41, no. 17, p. 5728, 2012.
 - [231] V. Baglio, M. Girolamo, V. Antonucci, and A. S. Aric??, “Influence of TiO₂ film thickness on the electrochemical behaviour of dye-sensitized solar cells,” *Iner. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 3375–3384, 2011.
 - [232] A. Sedghi and H. N. Miankushki, “The effect of drying and thickness of TiO₂ electrodes on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells,” *International. Journal of Electrochemical Science*, vol. 10, pp. 3354–3362, 2015.
 - [233] J. K. Tsai, W. D. Hsu, T. C. Wu, T. H. Meen, and W. J. Chong, “Effect of compressed TiO₂ nanoparticle thin film thickness on the performance of dye-sensitized solar cells,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, no. 1, 2013.
 - [234] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, and G. Luo, “Electrolytes in dye-sensitized solar cells,” *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 5. pp. 2136–2173, 2015.
 - [235] V. Jovanovski, V. González-Pedro, S. Giménez, E. Azaceta, G. Cabañero, H. Grande, R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, “A Sulfide/Polysulfide-Based Ionic Liquid Electrolyte for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells,” *Journal of American Chemical Society*, 2011.
 - [236] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao, “Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection,” *Angew Chemie -Int. Ed.*, vol. 44, no. 41, pp. 6712–6715, 2005.
 - [237] Y. F. Liu and J. S. Yu, “Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: The effect of ligands,” *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 333, no. 2, pp. 690–698, 2009.
 - [238] S. F. Wuister, C. De Mello Donegá, and A. Meijerink, “Luminescence temperature

antiquenching of water-soluble CdTe quantum dots: Role of the solvent,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, no. 33, pp. 10397–10402, 2004.

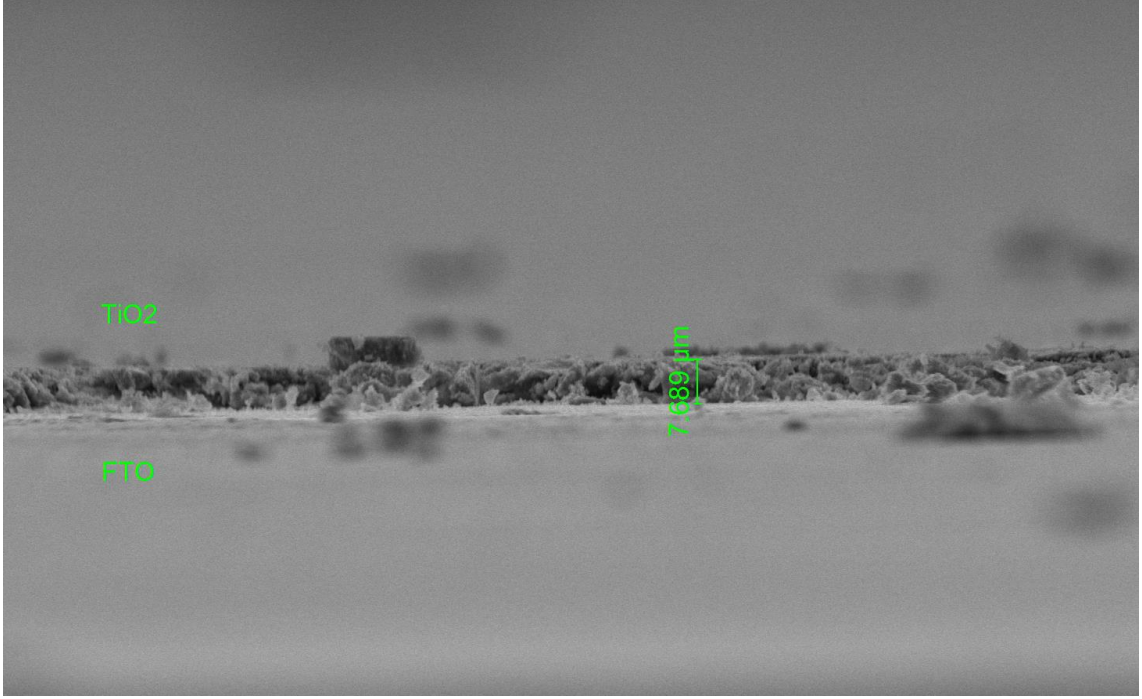
- [239] J. Wang, Y. Long, Y. Zhang, X. Zhong, and L. Zhu, “Preparation of highly luminescent CdTe/CdS core/shell quantum dots,” *Chemphyschem*, vol. 10, no. 4, pp. 680–685, 2009.



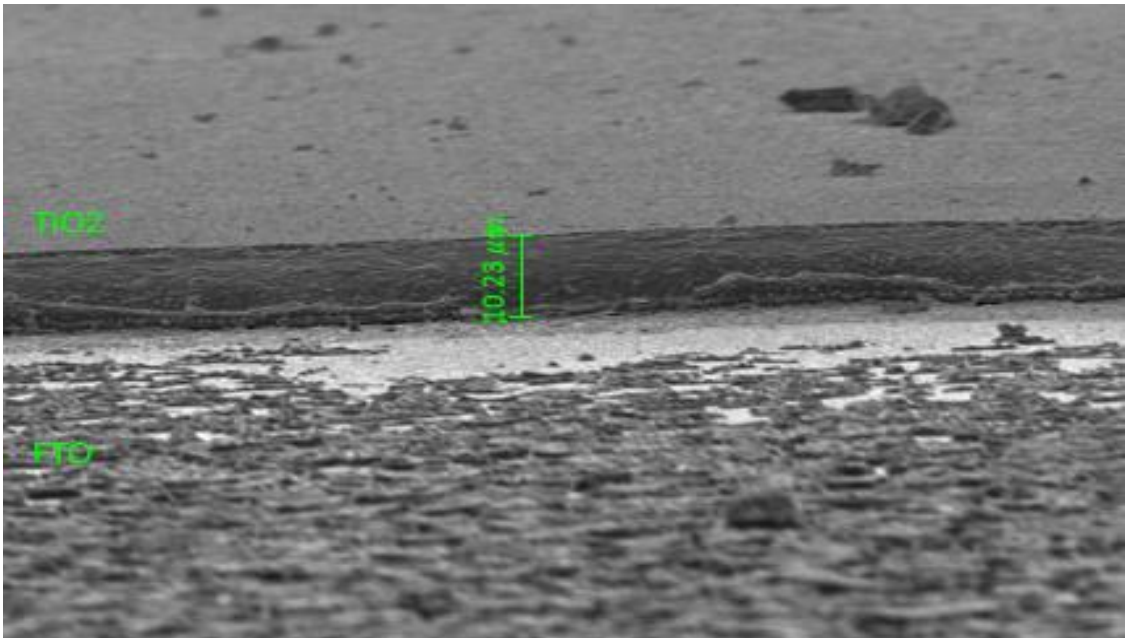
7. EKLER

7.1. TiO₂ YÜZEYLERİN SEM GÖRÜNTÜLERİ

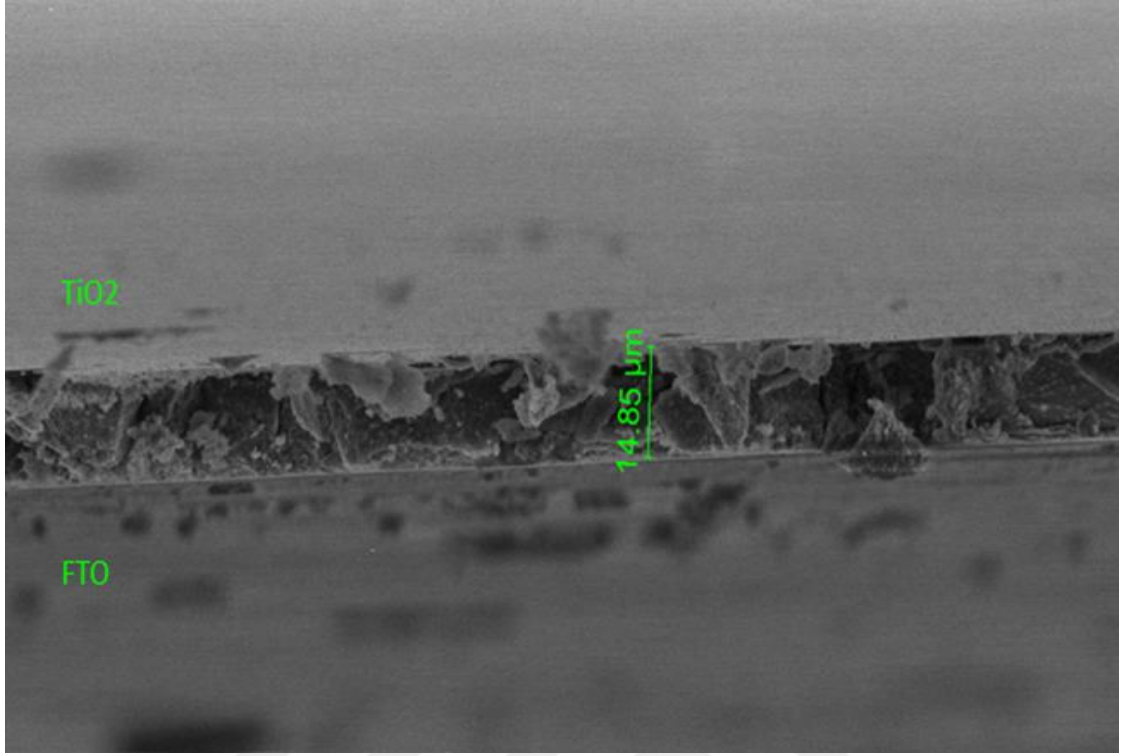
Farklı kalınlıklarda kaplanmış olan TiO₂ yüzeylerin SEM görüntüleri boyutlar küçükten büyüğe olarak şekilde Şekil 7.1 ile Şekil 7.5'te sırasıyla gösterilmiştir.



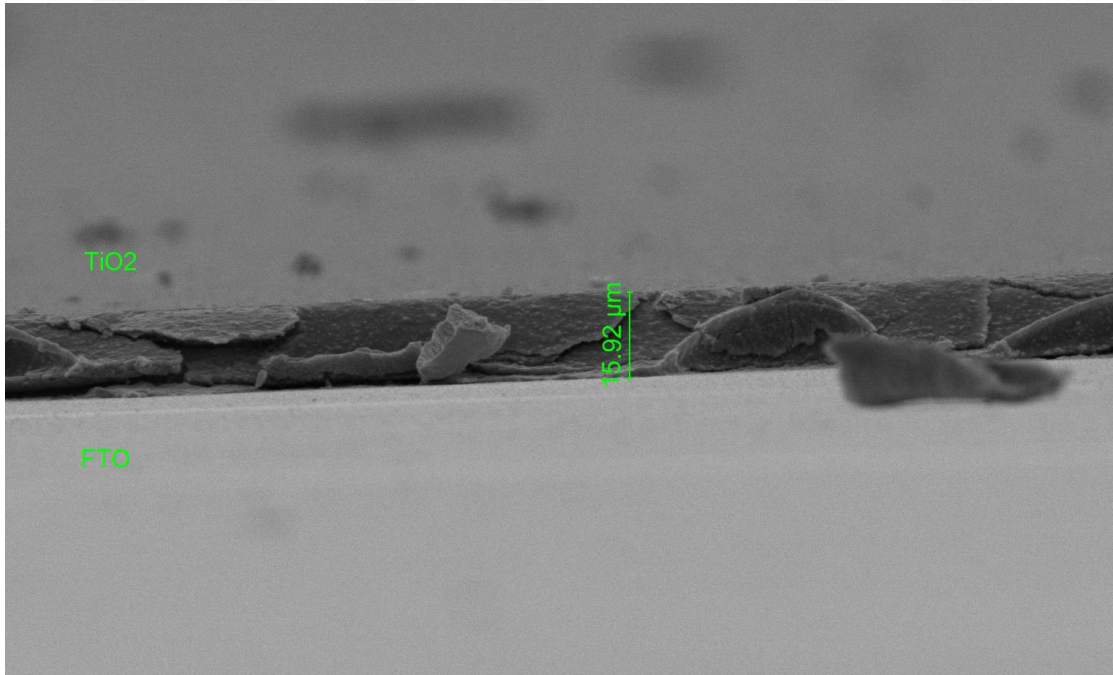
Şekil 7.1. 7.689μm TiO₂ yüzeyin SEM görüntüsü.



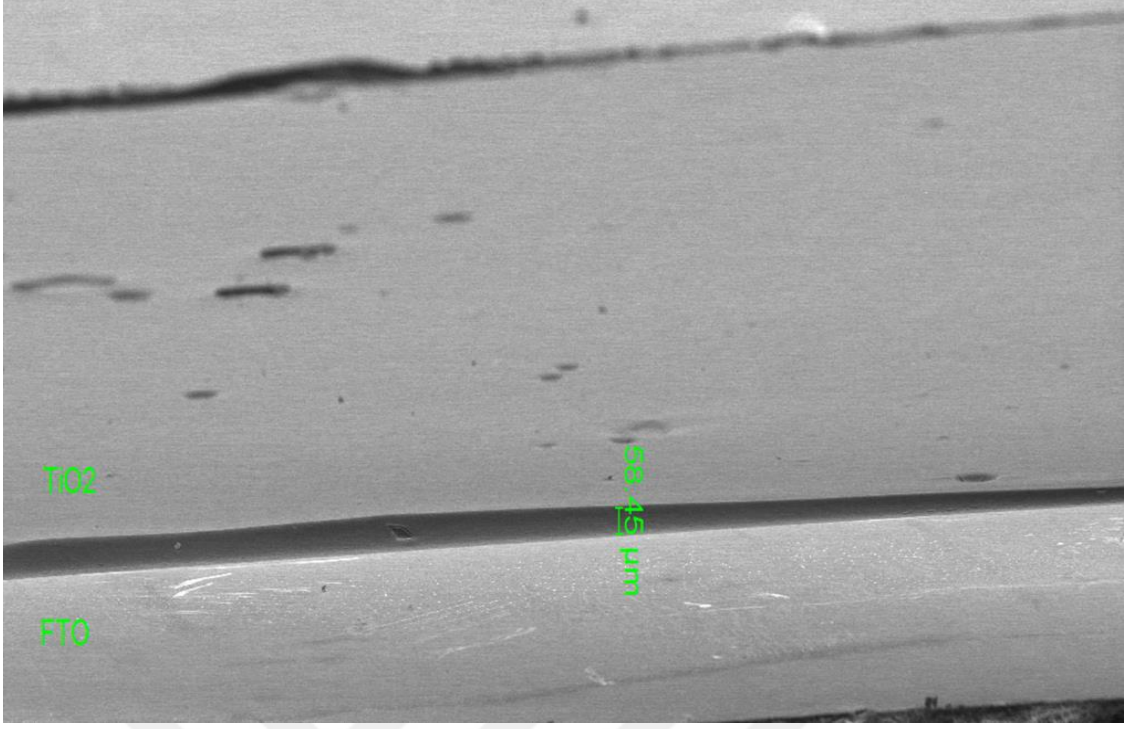
Şekil 7.2. 10.23μm TiO₂ yüzeyin SEM görüntüsü.



Şekil 7.3. 14.85µm TiO₂ yüzeyin SEM görüntüsü.



Şekil 7.4. 15.92 µm TiO₂ yüzeyin SEM görüntüsü.



Şekil 7.5. 58.45 µm TiO₂ yüzeyin SEM görüntüsü.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Erdem ELİBOL
Doğum Tarihi ve Yeri : 21/ 02/ 1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : erdemelibol@duzce.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Elektrik Elektronik ve Bilgisayar Müh.	Düzce Üniversitesi	2018
Y. Lisans	Elektrik Elektronik Müh.	Düzce Üniversitesi	2014
Lisans	Fizik Müh.	Ankara Üniversitesi	2010
Lise		Düzce Arsal Anadolu Lisesi	2005

İŞ DENEYİMLERİ

Çalıştığı Üniversite	Bölüm	Görevi	Yıl
Düzce Üniversitesi	Elektrik Elektronik Müh.	Araştırma Görevlisi	2010-(devam)
İstanbul Teknik Üniversitesi	Elektronik ve Haberleşme Müh.	Araştırma Görevlisi	2012 (8 ay)

YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI, SSCI, Arts and Humanities)

Elibol, E., Özmen, Ö.T., Tutkun, N. and Köysal, O., 2017. “Outdoor performance analysis of different PV panel types”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67, pp.651-661., DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.051

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

N. Tutkun, **E. Elibol**, D. Maden, Basic parameter extraction from an organic solar cell through the single diode model and a metaheuristic technique with the lambert w function, The 2nd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'14), 2014.

N. Tutkun, D. Maden, **E. Elibol**, Robust and simple yaw controller design for a low power wind turbine through the shuffled frog algorithm, The 2nd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC'14), 2014.

E. Elibol, Ö. T. Özmen, N. Tutkun, H. M. Şağban and O. Köysal, "Performance Comparison of Three Different Types PV Panel", 2nd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESSEN), Antalya, 2015.

N. Tutkun, **E. Elibol**, M. Aktas, "Parameter Extraction From a Typical PV Module Using a Metaheuristic Technique", International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA'15), Palermo, Italy, 2015.

E. Elibol, "3 Farklı Fotovoltaik Devre Modelinin Gerçek Zamanlı Veriler Ile Karşılaştırılması" 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences (ICETAS2016), Afyon, Turkey, 21-22 April 2016, 442p.

E. Elibol, E. Avcı, N. Tutkun "Viability And Cost-Effectiveness Analysis Of Different Types Of Photovoltaic Panel For Residential Application In Turkey", IV. International Energy Technologies Conference ENTECH '16, İstanbul 2016, 42-48p

E. Elibol, N. Tutkun, "Comparison of Methods Used to Find Parameters of Photovoltaic Equivalent Circuit Model", IV. International Multidisciplinary Congress Of Eurasia (IMCOFE), August 23-25, 2017 Rome / ITALY,

E. Elibol, M. Cadırcı, N. Tutkun "Synthesising Highly Luminescent CdTe Quantum Dots Using Cannula Hot Injection Method", International Conference on Quantum Dots (ICQD 2017), December 28-29, 2017, France /Paris,

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

N. Tutkun, N. Celebi, F. Taşpınar, D. Maden, **E. Elibol**, S. Alkan, "Bölgesel doğal gaz tüketiminin GA destekli DVM regresyon yöntemi ile kısa vadeli tahmini," II. Anadolu Enerji Sempozyumu, Diyarbakır, 2013.

E. Elibol, N. Tutkun, "Stokastik yöntem ve Lambert W fonksiyonu kullanarak tipik bir fotovoltaik panelin tek diyot devre modeliyle bilinmeyen parametrelerin tahmini," IV. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir, 2014.

E. Elibol, M. Aktaş, N. Tutkun. "Farklı panel tipleri için eşdeğer devre modelinin parametre değerlerinin bulunması" VI Enerji Verimliliği, Kalitesi Sempozyumu ve Sergisi (EVK 15), 102-106, Sakarya, 2015

Projeler

1) “Toplum Temelli Uygulamalar İçin Kullanılan Fotovoltaik-Rüzgar Hibrit Sisteminin Optimal Güç Planlaması”,Tübitak Projesi, Bursiyer, 2014-2016.

2) ”CdTe Nanomalzeme Kullanılarak III. Nesil Güneş Pili Tasarımı” BAP, Araştırmacı, 2016-2018

3) “Yeni Nesil Güneş Pilleri İçin Yenilikçi Nanomalzeme Geliştirme” 2017.06.03.592 nolu BAP, Araştırmacı, 2017-(devam)

4 “CdSeTe Kuantum Noktalaların Performans Arttırımı”, Tübitak Projesi, Yürütücü, 2018-(devam)

Ödüller

1) Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölüm Üçüncüsü (2010)

2) TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu (2014-2018)