

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KADMIYUM VE KURŞUN KALKOJEN KUANTUM NOKTA –
ÇEKİRDEK / KABUK KUANTUM NOKTA TEMELLİ GÜNEŞ
HÜCRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

SELÇUK BİRDOĞAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KADMİYUM VE KURŞUN KALKOJEN
KUANTUM NOKTA – ÇEKİRDEK / KABUK
KUANTUM NOKTA TEMELLİ GÜNEŞ
HÜCRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

SELÇUK BİRDOĞAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MEVLÜT KARABULUT

GEBZE

2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF SOLAR CELLS
BASED ON CADMIUM AND LEAD
CHALCOGENIDE QUANTUM DOT –CORE/
SHELL QUANTUM DOT**

SELÇUK BİRDOĞAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MEVLÜT KARABULUT

GEBZE
2021

	DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU
---	--------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selçuk BİRDOĞAN'nin tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

ÜYE

: Prof. Dr. Lütfi ARDA

ÜYE

: Prof.Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ömer POLAT

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Doğan AKCAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında farklı organik/inorganik iyonik sıvıların PbX ve CdX (X = Te, Se, S) Quantum Dot (QD) temelli güneş hücrelerinin verimleri üzerine etkileri araştırıldı. Çalışma beş ana basamaktan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla; QD'lerin sentezi, TiO₂ alt taban yapılması, QD'lerin ligand değiştirilmesi, iyonik sıvıların hazırlanışı ve güneş hücresi (GH) üretimi olarak belirlenmiştir. Tez kapsamında 7 farklı QD, 3 inorganik ve 2 organik içerikli özgün iyonik sıvılar sentezledik. Sentezlenen QD'ler XRD, SEM, TEM, FT-IR, UV-vis ve PL ölçümleri ile karakterize edildi. CdX QD'lerin boyutları 0,7-4 nm aralığında iken PbX QD'lerin boyutlarının 12-16 nm aralığında olduğu görülmüştür. UV-vis spektrumlarından sentezlenen QD'lerin yasak enerji aralıkları 2.05-3.01 eV aralığında bulundu. QD'ler üzerinde 2-Mercaptopropionic asit kullanılarak ligand değişikliği yapıldı ve kimyasal banyo tekniği kullanılarak QD'ler ile TiO₂ arasında p-n eklemleri oluşturuldu. Sandvic yapıdaki güneş hücresi tasarımında redox tepkimesi için sentezlediğimiz iyonik sıvıları kullanarak en ideal malzeme seçimi yapıldı.

Organik içerikli iyonik sıvılar ile alkil gruplarını (R: CH₄ gibi) arttırarak, TiO₂ yüzeyinde modifiye edilen ligandların thiol (SH) bağları ile elektron geçişlerini arttırma yoluna gidildi. Çekirdek kabuk yapı oluşturularak elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçişlerinin kolaylaşması sağlandı. 5 farklı iyonik sıvı ile 7 farklı QD ile toplamda 35 adet güneş hücresi oluşturuldu. İyonik sıvıların güneş hücreleri üzerindeki etkileri GH parametreleri hesaplanarak değerlendirildi. CdSe QD ile AY1 iyonik sıvısı kullanılarak yapılan GH verimi %7.426, PbSe QD ile 960 organik iyonik sıvısı kullanılarak yapılan GH verimi %8.257 ve CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD ile 960 organik iyonik sıvısı kullanılarak yapılan GH verimi ise %8.573 olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Quantum Dot, güneş hücresi, TiO₂, iyonik sıvı, ligand değişimi, çekirdek/kabuk

SUMMARY

In this dissertation, effects of different organic/inorganic ionic liquids on the efficiencies of PbX and CdX (X = Te, Se) Quantum Dot (QD) based solar cells. This study comprises of five steps: Synthesis of QDs, formation of TiO₂ substrates, realization of ligand exchange in QDs, preparation of ionic liquids, and fabrication of solar cells. We have synthesized 7 different QDs, 3 different ionic liquids (ILs) and 2 different organic ILs. The QDs were characterized by XRD, SEM, TEM, FT-IR, UV-vis and PL measurements. The sizes of CdX QDs were in the 0.7-4 nm interval while PbX QD sizes were in the 12-16 nm range. The band gaps of the QDs, determined from the UV-vis spectra, varied between 2.05 eV and 3.01 eV. Ligand exchange of QDs were realized by 2-Mercaptopropionic acid and TiO₂-QD pn junction was formed by chemical bath deposition. In the sandwich structure design of solar cells, the ideal material for the redox reaction was chosen from the ionic liquids that were synthesized.

Electron transfer was enhanced through the thiol (SH) bonds of the modified ligands on the TiO₂ surface by increasing the alkyl groups (R:CH₄) with organic ionic liquids. Interband transition of electrons was facilitated by the formation of core/shell structures. A total of 35 solar cells were designed by 5 different ILs and 7 organic ILs. The effects of ionic liquids on the solar cell performances was evaluated by calculating the solar cell parameters. The efficiencies of the solar cells fabricated with CdSe QD and AY1 organic IL, PbSe QD and 960 organic IL, CdSe/CdS core/shell structure and 960 IL were found to be 7.426%, 8.257% and 8.573%, respectively.

Key Words: Quantum Dot, solar cell, TiO₂, ionic liquid, ligand exchange, core/shell

TEŞEKKÜR

Ocak 2010 yılı yüksek lisansa başladığımdan beri birlikte çalıştığım, akademik kariyerimin temel yapı taşlarını oluşturan doktora tezim esnasında çalışmalarımı gerçekleştirme imkânı sağlayan ve bilimsel düşüncelerimin gelişmesinde büyük rol oynayan danışmanım sayın Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT'a,

Tez izleme jürümde yer alarak, yardımlarını benden esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Muhammed Hasan ASLAN'a

Doktora eğitimim boyunca birlikte keyifle çalıştığım, bilgisini ve dostluğunu hiçbir zaman esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Doç. Dr. Arif KÖSEMEN ve Araştırma Görevlisi Onur ALEV'e,

Bu tez çalışmasında Bahçeşehir Üniversitesinin laboratuvar ve cihaz imkanlarını kullanmama izin verdikleri ve çalışmalarına yön verdikleri için Prof. Dr. Lütfi ARDA, Dr. Öğr. Üyesi Ömer POLAT ve Dr. Öğr. Üyesi Doğan AKCAN'a,

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve uzmanlık alanlarında gelişimimi sağlayan Sabancı Üniversitesinde görev alan arkadaşım Dr. Büşra Tuğba ÇAMİÇ ve Doç. Dr. Meltem SEZEN'e,

ve canımdan çok sevdiğim annem Rahime BİRDOĞAN, babam Fahrettin BİRDOĞAN, sevgili eşim Fahriye Ahu BİRDOĞAN ve sevgili kızım Ece BİRDOĞAN'a,

Doktora tez çalışmamı 2017-A-102-21 numaralı proje ile destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. QUANTUM DOT GÜNEŞ HÜCRELERİ	3
2.1. Güneş Hücrelerinin Tarihçesi	3
2.2. Güneş Hücresinin Yapısı ve Çalışma Prensibi	5
2.3. Kuantum Noktalar (QDs)	9
2.4. Kuantum Hapisleme (Confinement) Etkisi	9
2.5. Çoklu Eksiton Üretimi	10
2.6. QD Sentezi	12
2.6.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu	12
2.6.2. Çekirdek / Kabuk QD Sentezi	13
2.7. Doktor Blade Tekniği ile TiO ₂ Macun Hazırlanması ve TiCl ₄ ile Şoklama	13
2.8. Quantum Dot Ligand Değiştirilmesi	14
2.9. Kimyasal Banyo Depolama Tekniği (KBT)	15
2.10. İyonik Sıvıların Yükseltgenme ve İndirgenme Tepkimesi	15
2.11. Platin Karşıt Elektrot	17
2.12. Quantum Dot Güneş Hücresi Yapısı ve Çalışma Prensibi	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu ile QD Sentezi	20
3.1.1. CdSe Quantum Dot Sentezi	20
3.1.2. CdS Quantum Dot Sentezi	20
3.1.3. CdTe Quantum Dot Sentezi	21
3.1.4. CdSe/CdS Çekirdek/Kabuk Quantum Dot Sentezi	22
3.1.5. PbSe Quantum Dot Sentezi	22
3.1.6. PbTe Quantum Dot Sentezi	23

3.1.7. PbS Quantum Dot Sentezi	23
3.2. Dr. Blade Yöntemi ile TiO ₂ Macun Yapımı	24
3.3. TiCl ₄ Katman Hazırlama	25
3.4. QD Ligand Değişikliği	26
3.5. Kimyasal Banyo Depolama Tekniği	26
3.6. İyonik Sıvıların Hazırlanması	27
3.7. Karşıt Elektrot Platin Kaplama	28
3.8. QD Güneş Hücrelerinin Üretilmesi	29
3.9. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri	29
3.9.1. Taramalı Elektron Mikroskobu	30
3.9.2. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ve Elementel Haritalandırma	31
3.9.3. UV-vis Spektrometresi	32
3.9.3.1. UV-vis Soğurma Spektrumlarından Tauc Yöntemi ile Yasak Enerji Aralıklarının Hesaplanması	33
3.9.4. Fotoluminesans Spektrometresi	35
3.9.4.1. Floresans Ölçüm Cihazları	35
3.9.4.2. Florimetreler	35
3.9.4.3. Spektrofluorimetreler	36
3.9.5. Akım-Voltaj Ölçümlerinin Alınması	38
3.9.5.1. Güneş Hücrelerinin J-V karakteristiği ve GH Parametreleri	39
3.9.6. Geçirimli Elektron Mikroskopisi	40
3.9.6.1. Geçirimli Elektron Mikroskobunun Çalışma Prensipleri	41
3.9.6.2. Yüksek Kontrastlı TEM	42
3.9.7. Fourier Dönüşümlü - Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	42
3.9.7.1. Kızıl Ötesi Spektrometre Teorisi	43
3.9.7.2. Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişimleri	44
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	46
4.1. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)	46
4.1.1. CdSe QD'lerin TEM Görüntüleri	46
4.1.2. CdS QD'lerin TEM Görüntüleri	47
4.1.3. CdTe QD'lerin TEM Görüntüleri	49
4.1.4. CdSe/CdS QD'lerin TEM Görüntüleri	51
4.1.5. PbSe QD'lerin TEM Görüntüleri	53
4.1.6. PbS QD'lerin TEM Görüntüleri	54

4.1.7. PbTe QD'lerin TEM Görüntüleri	55
4.2. TiO ₂ Macun ve TiCl ₄ Katmanlarının SEM Görüntüleri	56
4.3. TiO ₂ Macun Üzerine Depolanmış Ligantları Değiştirilmiş QD'lerin EDS Analizi ve Haritalandırılma Ölçümleri	59
4.3.1. TiO ₂ Macun ile CdSe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	60
4.3.2. TiO ₂ Macun ile CdS QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	61
4.3.3. TiO ₂ Macun ile CdTe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	63
4.3.4. TiO ₂ Macun ile CdSe/CdS QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	65
4.3.5. TiO ₂ Macun ile PbSe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	66
4.3.6. TiO ₂ Macun ile PbS QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	67
4.3.7. TiO ₂ Macun ile PbTe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması	69
4.4. CdX ve PbX QD'lerin FT-IR Spektrum Ölçümleri	70
4.4.1. CdSe QD, MPA, CdSe-MPA, TiO ₂ , CdSe-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	71
4.4.2. CdS QD, MPA, CdS-MPA, TiO ₂ , CdS-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	72
4.4.3. CdTe QD, MPA, CdTe-MPA, TiO ₂ , CdTe-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	73
4.4.4. CdSe/CdS QD, MPA, CdSe/CdS -MPA, TiO ₂ , CdSe/CdS-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	74
4.4.5. PbSe QD, MPA, PbSe-MPA, TiO ₂ , PbSe-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	75
4.4.6. PbS QD, MPA, PbS-MPA, TiO ₂ , PbS-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	76
4.4.7. PbTe QD, MPA, PbTe-MPA, TiO ₂ , PbTe-MPA-TiO ₂ Yapıların FT-IR Spektrumları	77
4.5. UV-vis Soğurma Spektrumları ve Tauc Eğrileri	78
4.5.1. CdSe QD'lerin Soğurma Spektrumu	78
4.5.2. CdS QD'lerin Soğurma Spektrumu	78
4.5.3. CdTe QD'lerin Soğurma Spektrumu	79
4.5.4. CdSe/CdS QD'lerin Soğurma Spektrumu	79
4.5.5. PbSe QD'lerin Soğurma Spektrumu	80
4.5.6. PbS QD'lerin Soğurma Spektrumu	81

4.5.7. PbTe QD'lerin Soğurma Spektrumu	81
4.6. CdX ve PbX QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	83
4.6.1. CdSe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	83
4.6.2. CdS QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	84
4.6.3. CdTe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	85
4.6.4. CdSe/CdS QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	86
4.6.5. PbSe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	87
4.6.6. PbS QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	88
4.6.7. PbTe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları	90
4.7. Güneş Hücreleri Parametreleri	91
4.7.1 İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdSe QDSGH Akım Yoğunluğu - Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	91
4.7.2. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdS QDSGH Akım Yoğunluğu - Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	93
4.7.3 İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdTe QDSGH Akım Yoğunluğu - Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	95
4.7.4. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdSe/CdS QDSGH Akım Yoğunluğu- Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	96
4.7.5 İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış PbSe QDSGH Akım Yoğunluğu- Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	98
4.7.6. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış PbS QDSGH Akım Yoğunluğu- Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	100
4.7.7 İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış PbTe QDSGH Akım Yoğunluğu- Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu	101
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	103
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	119
EKLER	120

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

α	: Işık soğurma katsayısı
λ	: Foton dalga boyu
η	: Güneş hücresi verimi (%)
μm	: Mikrometre
A	: Amper
Ar	: Argon
BMII	: 1-butyl-3-methylimidazolium iodide
c	: Işık hızı
C	: Karbon
Cd	: Kadmiyum
CdS	: Kadmiyum sülfür
CdSe	: Kadmiyum selenyum
CdTe	: Kadmiyum tellür
d_i	: Metal ile yarı iletken arasındaki yalıtkanın kalınlığı
E_i	: Metal ile yarı iletken arasındaki yalıtkanın dielektrik sabiti
EMIm	: 1-ethyl 3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
TFO	
EMIm	: 1- ethyl 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
TFSI	
E_s	: Yarı iletkenin dielektrik sabiti
eV	: Elektron Volt
GuSCN	: Guanidine thiocyanate
h	: Plank sabiti
H	: Hidrojen
h ν	: foton enerjisi
I_2	: İyodür
J_m	: Maksimum akım yoğunluğu
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu

k	: Boltzmann sabiti
L	: Absorblanan alandan geçen ışığın uzunluğu
LaB ₆	: Lantan hekzaborür
LiI	: Lityum İyodür
Log	: Logaritma
M	: Molar
m	: Mol
MPA	: 2-Mercaptopropionic acid
N	: Azot
Na	: Sodyum İyodür
N _{ss}	: Metal ile yarı iletken arasındaki yasak enerji bandı içinde oluşan ara yüzey tuzakları
O ₂	: Oksijen
OA	: Oleic Asit
°C	: Santigrad derece
ODC	: 1-Octadecene
Pa	: Paskal
Pb	: Kurşun
PbS	: Kurşun sülfid
PbSe	: Kurşun selenyum
PbTe	: Kurşun tellür
PMII	: 1-methyl 3-propyl imidazolium iodide (PMII)
Pt	: Platin
Pt	: Platin
q _v	: Elektronik yük
R _s	: Güneş hücresi dış direnci
R _{sh}	: Güneş hücresi iç direnci
S	: Kükürt
SH	: Tiyol bağı
Si	: Silisyum
T	: Mutlak sıcaklık
tBP	: 4-tert-Butylpyridine
Ti(iOPr) ₄	: Titanium isopropoxide

TiCl ₄	: Titanyum tetraklorür
TiO ₂	: Titanyum dioksit
TOPO	: Trioctylphosphine oxide
V _m	: Maksimum voltaj
V _{oc}	: Açık devre gerilimi
W	: Güç birimi Watt
Wd	: Metal ile yarı iletken arasındaki tüketim tabakasının kalınlığı
AY1	: Birinci ay
AY2	: İkinci ay
AY3	: Üçüncü ay
cm	: Santimetre
FF	: Dolum faktörü
FFT	: Hızlı Fourier Dönüşümü
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü - Kızıl Ötesi Spektrometresi
FTO	: Florin doped Kalay Oksit Kaplı Cam
FV	: Fotovoltaik
GH	: Güneş Hücresi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
IR	: Kızıl Ötesi
KBT	: Kimyasal Banyo Tekniği
LED	: Işık Yayan Diyot
MEG	: Çoklu Eksiton Üretimi
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
NREL	: Amerikan Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
QD	: Kuantum Nokta
PL	: Fotoluminesans
SB	: Selçuk Birdoğan
SEM	: Taramalı Elektron Mıskroskopi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopi
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Dünya çapında, hücre çeşitlerine göre en verimli güneş hücrelerinin yıllara göre değişimi.	4
2.2: P-N eklemi şematik gösterimi.	7
2.3: Güneş hücresi eşdeğer devresinin şematik gösterimi.	8
2.4: Kuantum Confinement (hapisleme) etkisi şematik gösterimi.	10
2.5: Çoklu eksiton üretiminin (MEG) şematik gösterimi. a) Yığın yarıiletkenlerde elektron bant geçişi b) Quantum dot elektron bant geçişleri.	11
2.6: Sıcak Enjeksiyon metodu ile çekirdek/kabuk QD sentezi.	12
2.7: Sıcak Enjeksiyon metodu ile çekirdek-kabuk QD sentezi.	13
2.8: Ligand değişikliği ve kimyasal banyo depolama tekniği.	15
2.9: QD sentezli güneş hücrelerinin şematik gösterimi.	18
2.10: CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD ile TiO ₂ ve iyonik sıvıların bant uyumluluğu.	19
3.1: Doktor Blade tekniği ile FTO kaplı cam üzerine hazırlanmış TiO ₂ nano parçacıkların 500C° de tavlama sonrası görüntüleri.	25
3.2: TiO ₂ kaplamaların TiCl ₄ ile şoklama yapılması.	26
3.3: Kimyasal banyo tekniği ile QD'lerin TiO ₂ macun içerisine depolanması.	27
3.4: Laybold Univex 450 metal kaplama cihazı.	28
3.5: Taramalı Elektron Mikroskopunun (SEM) şematik gösterimi.	31
3.6: Shimadzu UV-Vis spektrometre cihazı.	33
3.7: Beer Lambert kanunun şematik gösterimi.	34
3.8: Floresans spektroskopisi çalışma diyagramı.	36
3.9: Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazı.	37
3.10: Fotolüminesans Cihazının Yerleşim diyagramı.	37
3.11: Keithley 4200-SCS yarıiletken parametreleri analiz cihazı ve yapay güneş ışığı cihazı.	38
3.12: Güneş hücresi voltaj- akım yoğunluğu diyagramı.	39

3.13:	Thermo Scientific TALOS L120C Geçirimli Elektron mikroskobu.	40
3.14:	Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR Spectrometer cihazı.	42
3.15:	IR Spektrumunun dalga sayısı ve dalga boyuna karşılık geçirgenliğini gösteren şema grafiği.	43
3.16:	Düzlem içi gerilme hareketleri a) asimetrik gerilme b) simetrik gerilme.	44
3.17:	Düzlem içi eğilme hareketleri a) kesilme, b) bükülme.	45
3.18:	Düzlem dışı eğilme hareketleri a) burulma, b) sallanma.	45
4.1:	CdSe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.	46
4.2:	CdS QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM Fotoğrafları.	47
4.3:	CdTe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.	49
4.4:	CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.	51
4.5:	PbSe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.	53
4.6:	PbS QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.	54
4.7:	PbTe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.	55
4.8:	Thermo Scientific Quattro S taramalı elektron mikroskobu.	56
4.9	FTO üzerine $TiCl_4$ kaplamasının farklı büyütme ölçeklerinde ve kesitinden çekilen SEM görüntüleri.	57
4.10:	$TiCl_4$ ince film üzerine Dr. Blade tekniği ile oluşturulmuş TiO_2 macunun farklı büyütme ölçeklerinde ve kesitinden çekilen SEM fotoğrafları.	58
4.11:	Dr. Blade tekniği ile oluşturulmuş TiO_2 macunun üzerine $TiCl_4$ şoklanmış yapının farklı büyütme ölçeklerinde ve kesitinden çekilen SEM fotoğrafları.	58
4.12:	TiO_2 üzerine KBT ile depolanmış CdSe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	60
4.13:	TiO_2 üzerine KBT ile depolanmış CdS QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	61
4.14:	TiO_2 üzerine KBT ile depolanmış CdTe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	63

4.15:	TiO ₂ üzerine KBT ile depolanmış CdSe/CdS QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	65
4.16:	TiO ₂ üzerine KBT ile depolanmış PbSe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	66
4.17:	TiO ₂ üzerine KBT ile depolanmış PbS QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	67
4.18:	TiO ₂ üzerine KBT ile depolanmış PbTe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.	69
4.19:	CdSe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdSe QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdSe QD'lerin FT-IR spektrumları.	71
4.20:	CdS QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdS QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdS QD'lerin FT-IR spektrumları.	72
4.21:	CdTe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdTe QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdTe QD'lerin FT-IR spektrumları.	73
4.22:	CdSe/CdS QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdSe/CdS QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdSe/CdS QD'lerin FT-IR spektrumları.	74
4.23:	PbSe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş PbSe QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş PbSe QD'lerin FT-IR spektrumları.	75
4.24:	PbS QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş PbS QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş PbS QD'lerin FT-IR spektrumları.	76
4.25:	PbTe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş PbTe QD, TiO ₂ macun ve TiO ₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş PbTe QD'lerin FT-IR spektrumları.	77
4.26:	CdSe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	78
4.27:	CdS QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	78
4.28:	CdTe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	79

4.29: CdSe/CdS QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	79
4.30: PbSe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	80
4.31: PbS QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	81
4.32: PbTe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.	81
4.33: CdSe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	83
4.34: CdS QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	84
4.35: CdTe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	85
4.36: CdSe/CdS QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	86
4.37: PbSe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	87
4.38: PbS QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	88
4.39: PbTe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.	90
4.40: CdSe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	91
4.41: CdS QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	93
4.42: CdTe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redoks tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	95
4.43: CdSe/CdS QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	96

4.44:	PbSe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	98
4.45:	PbS QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	100
4.46:	PbTe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redoks tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.	101

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: İyonik sıvılarda redox tepkimeleri için kullanılan kimyasalların kısaltmaları, tam isimleri ve geometrik şekilleri.	17
3.1: İyonik sıvıların kütle ve hacim içerikleri.	27
3.2: Kızılötesi spektrumun bölümlerine göre dalga boyu, dalga sayısı ve frekans değerleri tablosu.	43
4.1: CdSe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	92
4.2: CdS QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	93
4.3: CdSe/CdS QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	95
4.4: CdTe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	97
4.5: PbSe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	98
4.6: PbS QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	100
4.7: PbTe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.	102

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması, teknolojik gelişmeler ve artan hayat standartlarına bağlı olarak dünya genelinde enerji ihtiyacı her zamankinden daha üst noktaya ulaşmıştır. Bu ihtiyacın karşılanması için içinde yaşadığımız gezegende bulunan bütün kaynaklar bazen çevre etkileri de göz ardı edilerek kullanıma sokulmaktadır. Özellikle fosil yakıtlarının çevreye olan etkileri net olarak görülmeye başlanması ve insanların çevreye olan duyarlılıklarının artması sonucu alternatif, temiz enerji kaynakları arayışı her zamankinden daha önemli hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelen güneş enerjisinden en üst düzeyde yararlanmak bütün gelişmiş toplumların en öncelikli konularından biri olmuştur. Güneş yaklaşık 150 milyon km uzaktan yeryüzüne m^2 başına ortalama 1 kW enerji göndermektedir. Yaklaşık 5 milyar yıl daha ışımaya devam edeceği öngörülen Güneş tarafından sağlanan bu çevre dostu enerjinin, elektrik enerjisine etkin bir şekilde dönüştürecek sistemlerin geliştirilmesinin önemi oldukça açıktır.

Fotovoltaik (PV) teknolojisi, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren, hareketli parçaları olmayan, panellerin ömürlerini tamamladıktan sonra oluşturacakları riskler dışında oldukça çevre dostu olan bir teknolojidir. Başlangıçta PV hücrelerinin geliştirilmesindeki ana itici güç uydu sistemlerine güç kaynağı sağlamak olsa da günümüzde birçok ülkenin, özellikle gelişmiş ülkelerin, enerji kaynakları arasında önemli bir yer edinmiş bulunmaktadır. Yenilenebilir enerjinin toplam enerji kaynakları arasındaki oranı da her geçen gün artmaktadır. Bu değişim ülkemiz için de geçerlidir.

Ticari olarak kullanımda olan güneş pilleri daha çok silisyum ağırlıklı olup artan talep ve maliyet gibi faktörler bu alanda kullanılacak farklı malzemelerin araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu doğrultuda dünya genelinde birçok üniversite ve araştırma merkezinde inorganik veya organik, ince film veya bulk birçok farklı malzeme üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Quantum Dot (QD) temelli güneş hücreleri de bu kapsamda üzerlerinde son zamanlarda yoğun araştırmaların yapıldığı bir alan olmuştur. Geçen son on yıl içerisinde QD tabanlı güneş hücreleri verimleri en yüksek ivme ile artan hücrelerdir. 2019 yılında Queensland üniversitesinde yapılan PbS QD tabanlı güneş hücresinde %16.6'lık verim alındığı rapor edilmiştir[1]. CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapılı QD'lerin bant aralıkları uyumlulukları sayesinde

güneş hücresi uygulamaları ve yüksek fotolüminesanları ile ekran teknolojilerinde kullanılmaya başlanmıştır. Kadmiyum ve kurşun kalkojen (Se,S,Te) QD'lerin bant aralıklarının TiO_2 nanoparçacıklar ile uyumluluğu bilinmekte olup $TiCl_4$ ile şoklanması ile yapının sağlamlaştırıldığı ve verimin arttığı rapor edilmiştir[2]. QD'ler ile TiO_2 arasında var olan ligand uyumsuzluğu sorunu yapılan ligand değişikliği ile giderilmektedir[3]. QD temelli güneş hücresi üzerine düşen ışık ile valans bantlarından iletim bantlarına elektron veren QD'ler, kaybettikleri elektronları yerlerine koyabilmeleri için yük taşıyıcı iyonik sıvılara ihtiyaç duyarlar. Bu iyonik sıvıların yaptıkları indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin türü ve QD'lerin türü bunların temelinde yapılan güneş hücresinin ile ilişkili bir şekilde verim değerlerini etkilemektedir.

Bu tez çalışmasında PbX ($X= Te, Se, S$) ve CdX ($X= Te, Se, S$) kalkojen QD'ler ve $CdSe/CdS$ çekirdek/kabuk yapılı QD temelli güneş hücrelerinin verimi üzerine farklı inorganik ve organik iyonik sıvıların etkileri araştırıldı.

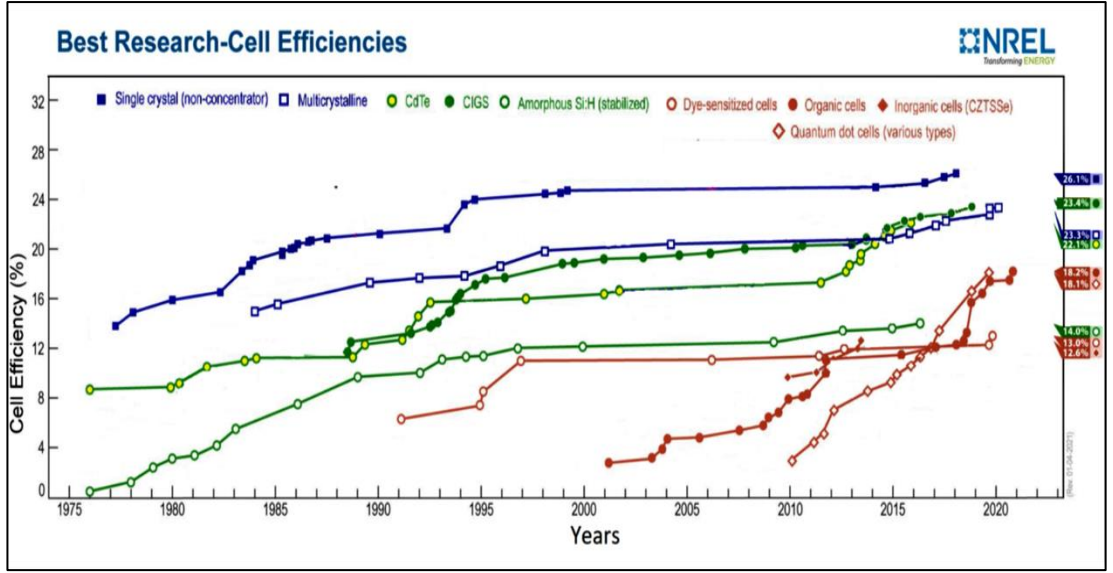
2. QUANTUM DOT GÜNEŞ HÜCRELERİ

2.1. Güneş Hücrelerinin Tarihçesi

Güneş pillerinin ortaya çıkışına işaret eden ilk gelişmeler 19.yüzyılın başlarında gerçekleşmiştir. A.Edmond Becquerel 1839 yılında elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemleyerek fotovoltaiik olayını bulmuştur. Fotovoltaiik Yunanca, ışık anlamına gelen “photo” ve elektrik akımını geliştiren makinayı tasarlayan Alessandra Volt’dan esinlenerek gerilim anlamına gelen “voltaic” kelimelerinin birleşmesinden oluşur.

Fotonların yarıiletken malzemelerden yapılmış güneş hücrelerine çarptıklarında enerjilerinin soğurulması sonucunda yük taşıyıcılarının (elektron ve boşluk) oluşması ve elektrik akımının gözlenmesi, fotovoltaiik etkinin temeli olan ve Einstein’a Nobel kazandıran, ışığın dalga özelliğinin yanında tanecik özelliği de gösterdiğini tartışmasız bir şekilde ortaya koyan “Fotoelektrik” etkisine dayanmaktadır. Einstein bu etkiyi yarıiletkenlerde değil, metallerde ışık fotonlarının elektron sökme kuramıyla açıklamıştı.

1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda selenyum kristallerinde fotovoltaiik etki gözlenmiş ve böylece katı malzemelerde de fotovoltaiik etkinin araştırılmasının önü açılmıştır. 1884 yılında Charles Fritts tarafından ilk güneş pili hücresinin geliştirmesiyle güneş pili teknolojisine doğru büyük bir adım atılmış olundu. 1954 yılında ise Bell laboratuvarlarındaki bilim insanları tarafından iyon yüklü silisyum ile güneş pilleri oluşturularak bugünkü güneş pili teknolojisini belirlemiş oldular. Dünya petrol bunalımını izleyen 1973 lü yıllarda ise güneş hücreleri çok daha ilgi çekici olmuştur[4, 5].



Şekil 2.1: Dünya çapında, hücre çeşitlerine göre en verimli güneş hücrelerinin yıllara göre değişimi.

O günlerden günümüze birçok farklı mazeme üzerinde çalışılmıştır. Güneş hücreleri arasında Si tabanlı güneş hücreleri dünya genelinde ticari amaçla kullanılan en yaygın güneş hücreleridir. Katkılanmış bir Si plakanın alt tarafına uygun bir metal kaplanır ve üst tarafından yine uygun metal kanallar kaplanarak hücreler oluşturulur. Dış etkenlere karşı koruma sağlanması için enkapsilasyon uygulanarak dayanıklılığı ve ömrü artırılır[6]. İnce film güneş hücreleri iletken yüzey kaplı geçirgen bir yüzey üzerine ışığa duyarlı aktif bir katman ince film olarak kaplanır ve üzerine tekrar uygun bant aralığına sahip ince film iletken metal kaplanarak güneş hücresi oluşturulur[7]. Çok katmanlı güneş hücrelerinde 2.5 mikron ile 15 nm arasında uygun yarıiletken malzemeler 20 kata kadar üst üste kaplanarak alttan ve üstten kontak alınır. Bu tür güneş pillerinin verimleri yüksek olsada üretim süreci ve maliyetleri oldukça yüksektir[8]. Güneş hücrelerinin verimi uygulamada belirleyici olan en önemli parametrelerin başında gelmektedir. 1976 yılından günümüze kadar güneş hücrelerinin verimindeki gelişim Şekil 2.1 de verilmektedir[9]. Bu rapor Amerikan Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) tarafından yayınlanmıştır. Bu grafikte 2010-2020 yılları arasında verimi en çok artan güneş hücresi malzemelerinin QD temelli güneş hücreleri olduğu görülmektedir. Güney Kore Unist üniversitesinde 2020 yılında, PbS QDGH ile yapılan çalışmada, %18.1 verim elde edildiği bildirilmiştir[9]. QD'ler ile yapılan güneş hücrelerinde en çok araştırma konusu olan malzemeler Cd ve Pb kalkojen yapılar ile bu yapıların çekirdek kabuk bileşenleridir. QD'lerin sentezlenmesinde

kullanılan sıcak enjeksiyon yönteminin hızlı ve güvenilir bir yöntem olması, süreye bağlı olarak parçacık boyutlarının ayarlanabilmesi, sentezin tekrarlanabilir olması ve çekirdek kabuk yapıların oluşturulmasında Cd ve Pb kalkojen QD'lerin birbirleri üzerinde kabuk yapıların oluşturabildiği görülmüştür. QD'ler üzerindeki ligantların değiştirilebilir olması ile organik ve inorganik malzemelerle bağlanması sağlanmaktadır. QDGH'lerde yaygın olarak kullanılan TiO_2 lerin ligantları ile uyumlu hale getirilmesi için P bağlarının Tiyol bağları ile değiştirilmesi gerekmektedir. Bu sayede TiO_2 ve QD'ler arasında rahatlıkla kimyasal bağ oluşurabilmektedir. Ayrıca TiO_2 yapılar ile Cd ve Pb kalkojen QD'lerin enerji bant aralıklarının uyumluluğu sayesinde elektron boşluk geçişleri bir bariyere takılmadan sağlanabilmektedir. QDGH'lerde redoks tepkimesi için kullanılan iyonik sıvıların önemi büyüktür. Bu sıvılar sayesinde QD'lerin valans bantlarından uyarılarak iletkenlik bantlarına çıkan elektronların yerlerinde oluşan boşluklara serbest elektron kaynağından elektronlar taşınarak boşluklar doldurulur. Organik ve inorganik iyonik sıvıların yaptıkları redoks tepkimeleri değişiklik göstermektedir. Bu tepkimelerin güneş hücresi verimlerine olan etkileri farklılık göstermektedir. Farklı redoks tepkimelerinin bir arada kullanılması ile dolum faktörlerinin ve verimdeki değişimlerin incelenmesi bu tez çalışmasının temelini oluşturmaktadır.

2.2. Güneş Hücresinin Yapısı ve Çalışma Prensibi

Güneş hücreleri fotovoltaik sistemlerin temel elemanı olan güneş panellerinin kalbini oluştururken güneş hücrelerinin kalbini de yarıiletken malzemeler oluşturmaktadır. Günümüzde teknolojinin birçok alanında kullanılmakta olan diyot, transistör gibi devre elemanları, LED, fotodiyot, lazer diyot gibi optoelektronik cihazları gibi güneş pilleri de yarıiletken olarak sınıflandırılan malzemelerden yapılmaktadır. Yarıiletken özellik gösteren silisyum, galyum arsenit ve kadmiyum tellür güneş pili yapmak için en uygun malzemeler arasında bulunmaktadır. Güneş pillerinin yapıları kısaca bir p-n ekleminden oluşan diyotlara benzemektedir [10, 11]. p-n eklemlerinin yapılarını anlamak için katılarda enerji bantlarını bilmemiz gerekir.

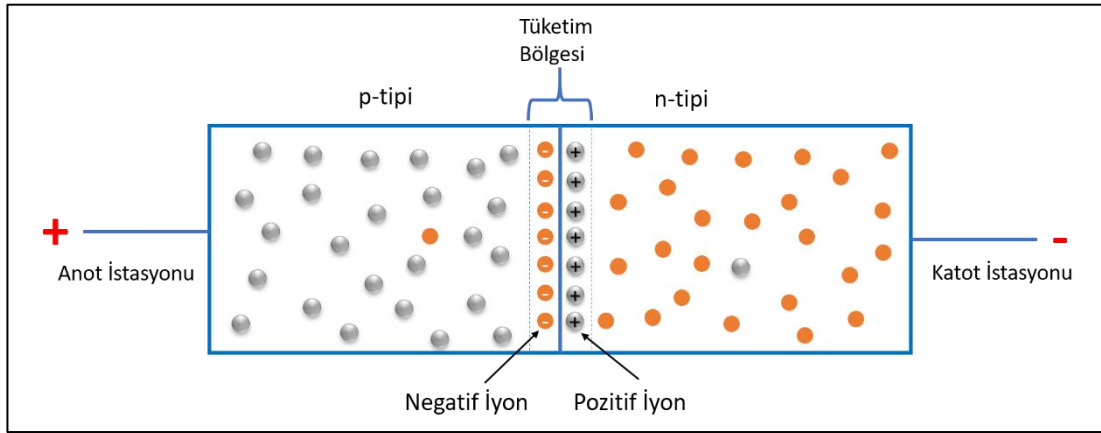
Katılarda elektronlar enerji bantları olarak adlandırılan ve birbirinden belli aralıklarla ayrılmış bantlarda bulunurlar. Elektronlara dışarıdan uygun bir enerji verildiğinde elektronlar bantlar arasında veya aynı bant içerisinde daha yüksek enerjili

farklı seviyelere geçebilmektedir. Benzer şekilde yüksek enerjili bir seviyeden daha düşük enerjili bir seviye geçiş yaptıklarında ise dışarıya aradaki enerji farkına eşit bir enerji yayarlar. Bu enerji örgüye ısı enerjisi olarak verilebileceği gibi dışarı ışık olarak ta verilebilmektedir. Taban durumunda dolu olan en yüksek enerjili banda değerlik (valans) bandı denir. Bu bandı izleyen ilk boş banda ise iletkenlik bandı adı verilir. Son kabuk elektronlarına iletkenlik bandı elektronları denir. Bu iki bant arasında kalan bölgeye ise yasak enerji aralığı denir.

İletken malzemelerin iletkenlik bandları tam dolu olmayıp boş olan diğer bantlarla çakışma durumu olabilmektedir. Dolayısıyla iletkenlerde yasak enerji aralığı yoktur. Yarıiletken malzemelerin iletkenlikleri iletkenlerle yalıtkanlar arasında bir değere sahip olup katkılama, sıcaklık basınç gibi etkilerle kontrol edilebilmektedir. Uygulamada sıkça kullanılmakta olan bazı elementel ve bileşik yarıiletken malzemelerin oda sıcaklığındaki yasak enerji aralıkları Ge için 0,66 eV, GaAs için 1,43 eV, Si için 1,12 eV ve GaN için 3,5 eV'dir [12]. Literatürde tam bir uzlaşma olmasa da yasak enerji aralığı 4 eV un üzerinde olan malzemeler genellikle yalıtkan olarak sınıflandırılmaktadırlar. Güneş spektrumu dikkate alındığında fotovoltaiik çevrime en uygun malzemelerin yasak enerji aralıkları 1.4 eV ile 1.6 eV arasında enerjiye sahip yarıiletken malzemeler olduğu görülmektedir[13, 14].

Yarıiletken malzemeler iletkenlik türüne göre *n*-tipi ve *p*-tipi olarak sınıflandırılmaktadırlar. *n*-tipi malzemelerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar olup ana yarıiletken malzemenin elektron verici (donor) atomları ile katkılanmaları sonucu (örneğin silisyumun 5 değerlikli fosfor atomlarıyla katkılanması) elde edilmektedir. *p*-tipi yarıiletkenlerde ise çoğunluk taşıyıcıları pozitif yüklü boşluklar olup ana yarıiletken malzemenin elektron alıcı (akseptör) atomları ile katkılanmaları sonucu (örneğin silisyumun bor atomları ile katkılanması) elde edilmektedir. *P* ve *n*-tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilişiyle ise *p-n* eklemi oluşur. *p*-tipi ve *n*-tipi malzemeler bir araya getirildiğinde denge durumu oluşana değin her iki taraftaki fazlalık taşıyıcılarının (*n*-tipi bölgede elektronlar, *p*-tipi bölgede boşluklar) diğer taraflara difüzyonu sonucu *n* taraf pozitif *p* taraf ise negatif olarak yüklenir. Böylece *n* den *p* ye doğru bir iç alan oluşur ve denge durumunda daha fazla yük akışını engeller. Bu durum şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmektedir[15]. Böylece eklem bölgesinde serbest yüklerin bulunmadığı bir tüketilmiş bölge veya uzay yükü bölgesi oluşur. Denge durumundaki bir *p-n* ekleminin Fermi enerjisi malzeme boyunca sabittir. Eklem

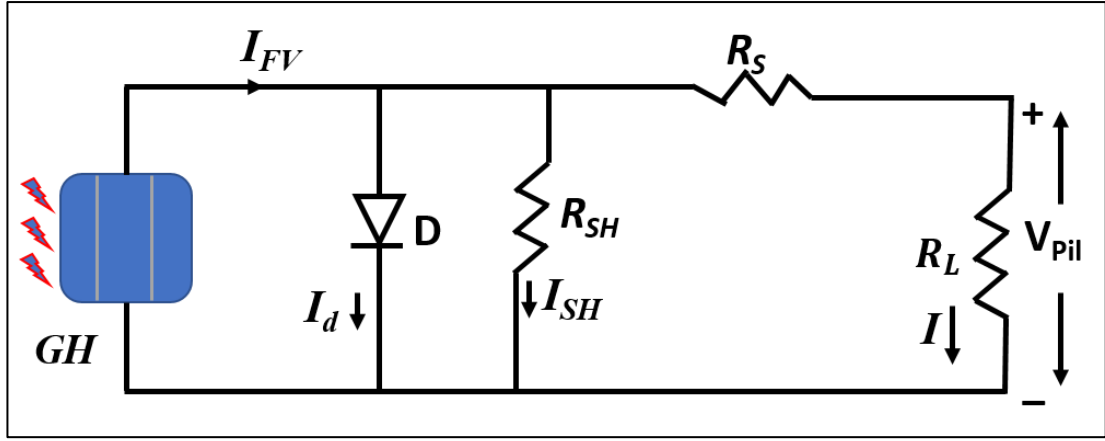
üzerine radyasyon gibi bir dış etki uygulandığında artık eklem denge durumunda olmaz.



Şekil 2.2: P-N eklemi şematik gösterimi.

QD temelli güneş hücrelerinde p-n ekleminin oluşumu şöyle gerçekleşmektedir. QD'ler ile TiO_2 nanoparçacıklar arasında enerji geçişlerini sağlamak için bir bağ kurmaları gerekmektedir. Bu bağı sağlamak için ara bir ligant ile kimyasal bağ kurulmalıdır. P-tipi QD'lerin ligantları değiştirilerek n-tipi TiO_2 yüzeyine bağlanmaları sağlanır. Böylece iki yarıiletken malzeme arasında p-n ekleminin oluşması sağlanır. p-n eklemi üzerine uygun enerjili fotonlar düşürüldüğünde fotonların enerjisi p tipi yarı iletkenin valans bandındaki elektronlar tarafından soğurularak uyarılırlar. Soğurulan enerjinin uygun olması durumunda elektronlar iletkenlik bandına çıkarlar ve valans bandında boşluklar oluşur. İletkenlik bandında bulunan yüksek enerjili elektron n tipi yarı iletkenin iletkenlik bandında hareket eder. Buradan iletken malzeme üzerine geçer. Güneş hücresinin serbest elektron kaynağı olan karşıt elektrot, iyonik sıvılar aracılığı ile elektronları valans bandındaki boşlukları doldurmak için taşır. Eklem üzerine fotonlar çarpmaya devam ettiği sürece elektronlar hareket etmeye devam ederler ve böylece akım elde edilmiş olur[16, 17].

Bir güneş pili, üzerine uygun dalgaboyuna sahip radyasyon düştüğünde uçları arasında bir potansiyel farkı oluşan p-n eklemi içerir. Şekil 2.3'de üzerine ışık düşen tek diyotlu bir güneş hücresinin eşdeğer devresi şematik olarak gösterilmektedir[18].



Şekil 2.3: Güneş hücresi eşdeğer devresinin şematik gösterimi.

Güneş hücresinin eklem bölgesine kullanılan yarıiletkenine uygun ışık düşürülmesi durumunda bu bölgede elektron-boşluk çifti oluşur. p - n eklemine arayüzeyinde var olan iç elektrik alan etkisiyle bu bölgede oluşan elektron-boşluk çiftleri birbirlerinden ayrılarak sırasıyla elektronlar n ve boşluklar ise p taraflarına itilirler. Böylece güneş hücresinin uçları arasında bir potansiyel farkı oluşur. Hücre üzerine uygun enerjili ışık düştüğü sürece bu potansiyel farkı olacaktır. Yukarıdaki şematik olarak verilen devrede devreye bağlanan yük direnci üzerinden geçen akım aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$I = I_{FV} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{\eta k_B T}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{SH}} \quad (2.1)$$

Burada I_0 doyum akımını, I_{FV} güneş hücresi üzerine düşen ışık tarafından üretilen fotovoltajik akımı, R_{SH} shunt direncini, R_s seri direnci, R_L yük direncini, η diyot ideallık faktörü, q elektronik yükü, T mutlak sıcaklığı, k_B Boltzmann sabitini ve I ise yük akımını göstermektedir. Güneş hücresi karakterizasyonunda bir başka önemli parametre ise V_{OC} açık devre voltajı olup şöyle verilir:

$$V_{oc} = \eta \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_{oc}} \right) \quad (2.2)$$

Burada I_{sc} ve I_{oc} sırasıyla kısa devre akımı ve açık devre akımıdır[19, 20].

2.3. Kuantum Noktalar (QDs)

En yaygın tanımı ile QD'ler yarıiletken nano parçacıklar olarak tanımlanırlar. Boyutları 1 nm nin altından 20 nm ye kadar değişebilir. QD'nin çeşidine göre şekil ve boyutları değişim gösterebilir. Bir QD'nin boyutu küçüldükçe yasak enerji aralığı artmaktadır. Farklı büyüklükteki QD'ler bu yapılara uygun aynı dalga boyunda radyasyon ile uyarıldıklarında farklı dalga boylarında yayınım yaparlar. Bunun nedeni valans bandından uyarılan elektronların iletkenlik bandının daha yüksek enerjili seviyelerine çıkarak birden çok eksiton oluşturabilmesidir. Elektron valans bandına geri dönerken enerjisini bırakır ve bu enerji fotoluminesans ışıması şeklinde olur. Bu yayınının dalga boyu, enerji bant aralığına bağlı olarak değişmektedir[21, 22].

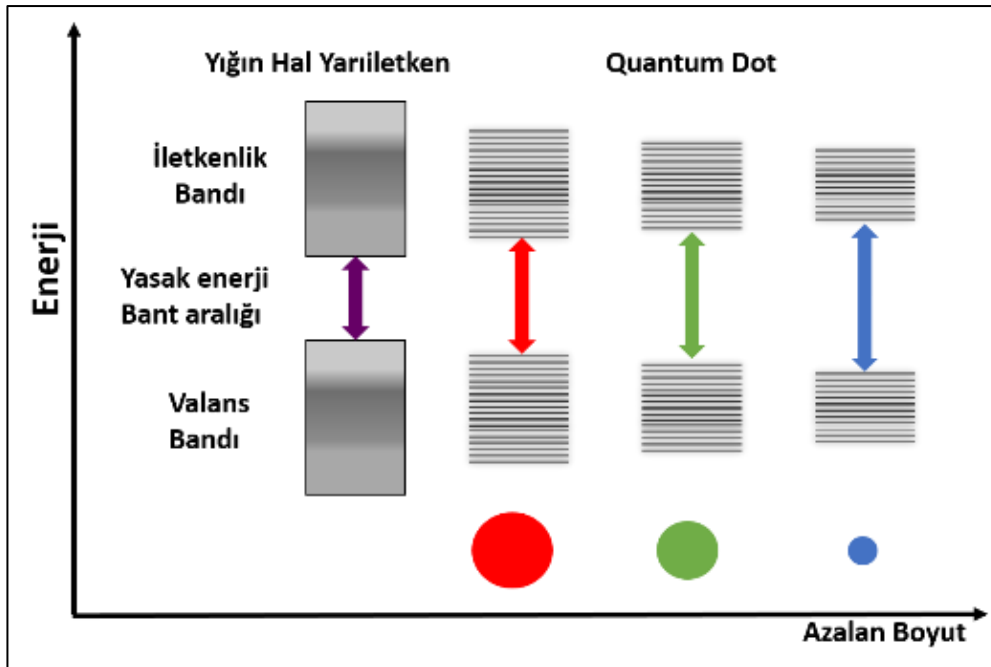
QD'ler yapay atomlar olarak tanımlanırlar. Bunun sebebi atom ve moleküllerde olduğu gibi birbirinden ayrılmış farklı enerji seviyelerinde valans ve iletkenlik bant aralıklarının bulunmasıdır. Elektronlar ve boşluklar bu enerji seviyelerinde hapis olmaktadır. Bu durum kuantum hapisleme etkisi olarak bilinmektedir ve QD'lerin isimleri buradan gelmektedir[23-25]. Birkaç tane QD'nin birleşmesi ile yapay moleküller oluşturulabilir. Bu birleşme oda sıcaklığında ve uygun pH değerlerinde gerçekleşebilir.[26] Dahası QD'ler kolaylıkla ligant değişikliği yapılabilmeleri sayesinde bir, iki ve üç boyutlu yapılarla p-n eklemleri oluşturabilmekte, organik polimerlerle ve boyalarla kolayca birleşebilmektedir.

QD'ler sahip oldukları optoelektronik özellikler sayesinde yarıiletkenlerin özel bir sınıfında yer almaktadır. Biyolojik görüntüleme[27, 28], display cihazları[29], LED, lazer ve güneş hücreleri gibi birçok teknolojik uygulamada sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır[30-32].

2.4. Kuantum Hapisleme (Confinement) Etkisi

Güneş hücresi endüstrisinin en önemli zorluklarından biri maliyet/watt oranını düşürmektir. Geleneksel Si tabanlı güneş hücrelerinde uyarılan elektronlar iletkenlik bandının üst seviyelerine çıksa da fazla enerjilerini ısı olarak boşa harcarlar. Bu nedenle güneş spektrumunun dağılımına uyacak şekilde ayarlanabilir bant aralığına sahip yeni malzemeler güneş hücrelerinin verimlerinin artırılması için hayati önem taşımaktadır. QD'ler kontrol edilebilir boyutlarının bir sonucu olarak ayarlanabilir

bant aralığına ve ara bant oluşumlarına sahiptir. QD'ler periyodik tablonun II-VI, III-V ve IV-VI gruplarına ait elementlerle oluşturulan nanokristallerdir[33, 34]. Bir QD'nin boyutu malzemenin eksiton Bohr yarıçapına yaklaştığında quantum hapisleme etkisi belirginleşir ve elektron enerji seviyeleri ayrılmaya başlayarak sayıları artar. Dolayısıyla QD'ler enerji boşlukları ve enerji seviyelerine bağlı olarak yapay atomlar olarak kabul edilebilirler. QD'ler yüklerinin hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlayan geniş içsel dipol momentlere sahiplerdir[35-37]. QD'lerin boyutları arttıkça yasak enerji bandı aralığında azalma meydana gelmektedir. Bu artış soğurma seviyesinin kırmızıya kaymasına ve güneş spektrumundan daha fazla fotonu tutabilen nano yapıllı güneş hücrelerinin yapılmasına olanak sağlamaktadır[38, 39]. Kuantum noktaların boyutlarının azalmasıyla yasak enerji aralığının artması şematik olarak Şekil 2.4'te verilmiştir. Katıhal yapıdaki yarıiletken malzemelerde bant aralıkları sabit enerji seviyesine sahiptir, QD'lerin boyutları azaldıkça bant aralıkları artmakta, valans ve iletkenlik bantları arasında ara enerji seviyeleri oluşmaktadır.



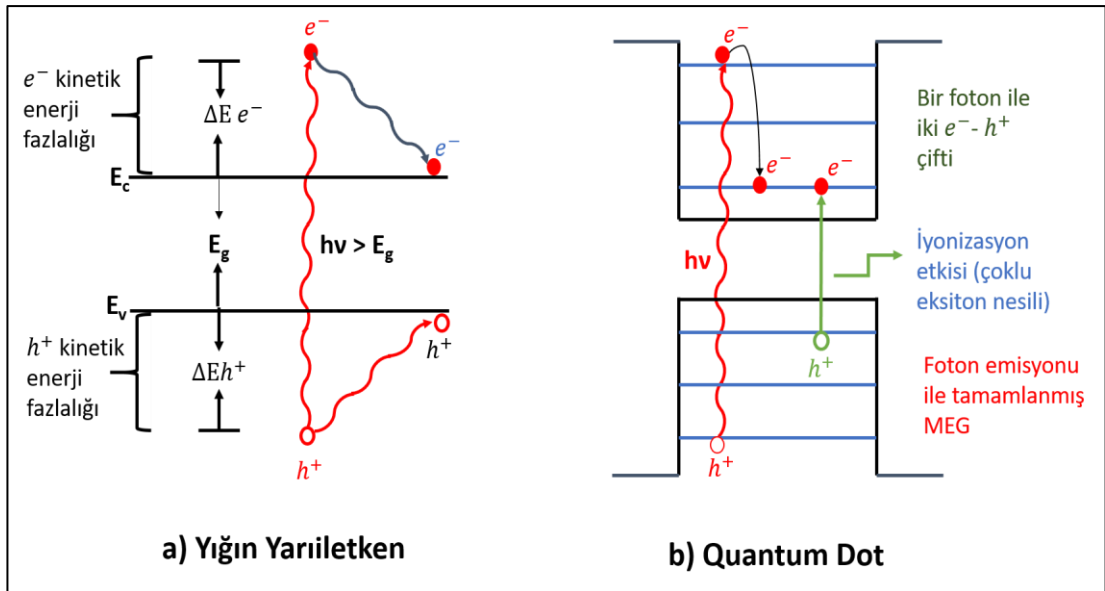
Şekil 2.4: Kuantum Confinement (hapisleme) etkisi şematik gösterimi.

2.5. Çoklu Eksiton Üretimi

Çoklu eksiton üretiminden (Multiple exciton generation, MEG) dolayı QD güneş hücreleri büyük bir ilgi toplamıştır. QD üzerine düşen uygun enerjili tek bir foton

valans bandından bir elektronu iletkenlik bandının üst seviyelerine taşır ve burada bir e^-h^+ çifti oluşturmaya yetecek kadarlık enerjisini harcar, geriye kalan enerjisiyle iletkenlik bandının daha aşağısındaki elektronları uyararak ikinci bir e^-h^+ çifti oluşturur[40-42]. Bu olay, yüksek verimli güneş hücreleri oluşturmakta kullanılabilir. QD güneş hücrelerinin geleneksel Si tabanlı güneş hücrelerine göre Shockley ve Queisser limiti olan %32'lik verimin üzerinde enerji dönüşümüne imkan vereceği öngörülmüştür.[43] Son yıllarda verimli MEG uygulamalarında PbS[44], PbSe[45], PbTe[46], CdSe[47], CdS[48], CdTe[49] ve Si QD'ler [50] kullanılarak yapılan güneş hücreleri rapor edilmiştir. Bununla birlikte bu uygulamalar güneş hücreleri için hala yeterli değildir. QD temelli güneş hücrelerinin standart silisyum güneş hücrelerine göre çoklu eksiton üretimi ile foton başına 3 taneye kadar elektron yayılımı yaptığı bulunmuştur.

Bu nedenle güneş hücrelerinin verimleri Shockley-Queisser limiti olan %32 lerden %65 lere kadar yükseltilebileceği öngörülmektedir[40, 51].



Şekil 2.5: Çoklu eksiton üretiminin (MEG) şematik gösterimi. a) Yığın yarıiletkenlerde elektron bant geçişi b) Quantum dot elektron bant geçişleri.

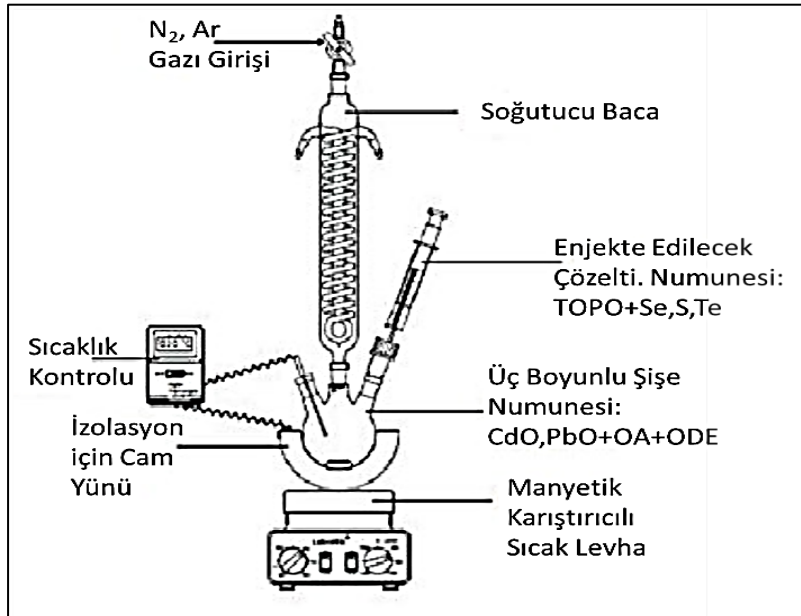
MEG mekanizması şematik olarak Şekil 2.5'te verilmektedir[32]. Yığın yarıiletkenlerde valans bandından iletkenlik bandına geçen elektronlar enerjilerinin çoğunu burada ısı enerjisi olarak kaybederler, QD'lerin valans ve iletkenlik bantlarında oluşan ara enerji seviyeleri sayesinde uyarılmış elektronlar bu ara seviyelerde enerjilerini yeni eksiton oluşturmak için kullanabilmektedirler[52].

2.6. QD Sentezi

QD'lerin sentezi için kullanılan silar[53-55] ve hidrothermal method[56] gibi değişik yöntemlerinin yanında Sıcak Enjeksiyon Metodu (Hot Enjection Metod)[57, 58] hızlı ve güvenilir bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında QD'lerin sentezlenmesinde Sıcak Enjeksiyon Metodu kullanılmıştır.

2.6.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu

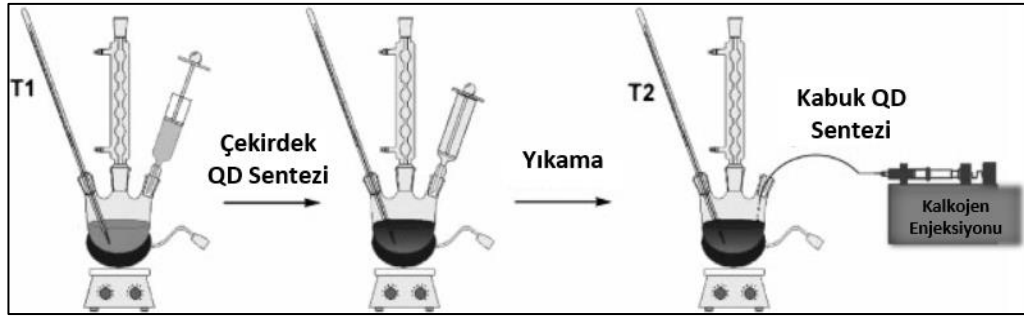
Yüksek oranda homojen boyut dağılımına sahip kuantum noktaları sentezlemek için reaksiyon koşulları optimize edilmelidir. En önemli optimizasyon olarak reaksiyon sırasında oksijenden arındırılmış ortamda sentezlemenin gerçekleştirilmesidir. QD'lerin sentezlenmesinde üç boyunlu joje kullanılmalıdır. Bunun amacı birinci boyundan termometre, ikinci boyundan Ar ya da N₂ gazı girişı ve üçüncü boyundan soğutuculu baca çıkışı yapılarak uygun ortam oluşturmaktır. Optimizasyondaki temel amaç reaksiyona giren malzeme miktarını azaltarak, ilk etaptaki çekirdeklenme süresini mümkün mertebede düşürmek ve yüksek oranda homojen boyut dağılımına sahip QD'ler elde etmektir[59]. Sıcak Enjeksiyon metodu ile QD'lerin sentezlenmesi şematik olarak Şekil 2.6'da verilmektedir[60].



Şekil 2.6: Sıcak enjeksiyon metodu ile çekirdek QD sentezi.

2.6.2. Çekirdek / Kabuk QD Sentezi

Güneş hücreleri için seçilen çekirdek kabuk yapıya sahip QD'ler için kabuk görevi yapacak yarıiletkenin iletkenlik bandı çekirdek yarıiletkeninkinden daha yüksek bir enerji seviyesinde olması gerekirken, valans bandının enerji seviyesi daha düşük olmalıdır. Bu durum göz önüne alındığında CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'ler güneş hücreleri uygulamalarında ideal bir yapı olarak görülmektedir[61, 62]. Kabuk oluşturmak için önceden sentezlenen ve kloroform içerisine alınmış QD'ler kabuk oluşturulacak malzeme için hazırlanmış uygun sentez sıcaklığına getirilmiş OA+ODE+(CdO,PbO) içerisine TOPO+(Se,S,Te) ile birlikte hızlıca enjekte edilir. Kabuk kalınlığı reaksiyon süresine bağlı olarak artabilmektedir. Bu süreç şematik olarak Şekil 2.7'de verilmektedir[63].



Şekil 2.7: Sıcak Enjeksiyon metodu ile çekirdek-kabuk QD sentezi.

Çekirdek kabuk ve çekirdek çoklu kabuk QD yapı çalışmalarında II-IV ve IV-VI gurubundaki element kombinasyonları kullanılarak tip-I ve tip-II çekirdek kabuk yapıları üretilmiştir. Tip-II olarak sentezlenen yapıların güneş hücresi için uygun bant düzeylerine sahip olduğu gösterilmiştir[63].

2.7. Doktor Blade Tekniği ile TiO₂ Macun Hazırlanması ve TiCl₄ ile Şoklama

Quantum Dot sentezli güneş Hücreleri (QDSGH) ile sıklıkla kullanılan TiO₂ nanoporoslu yapıların, cadmiyum kalkojen QD'ler ile bant uyumluluğu bilinmektedir[64]. FTO kaplı camlar üzerine TiO₂ macun hazırlamada Doctor Blade tekniği kullanılmıştır. Dr. Blade tekniği kısaca 1x1.5 cm kesilen FTO camları iz

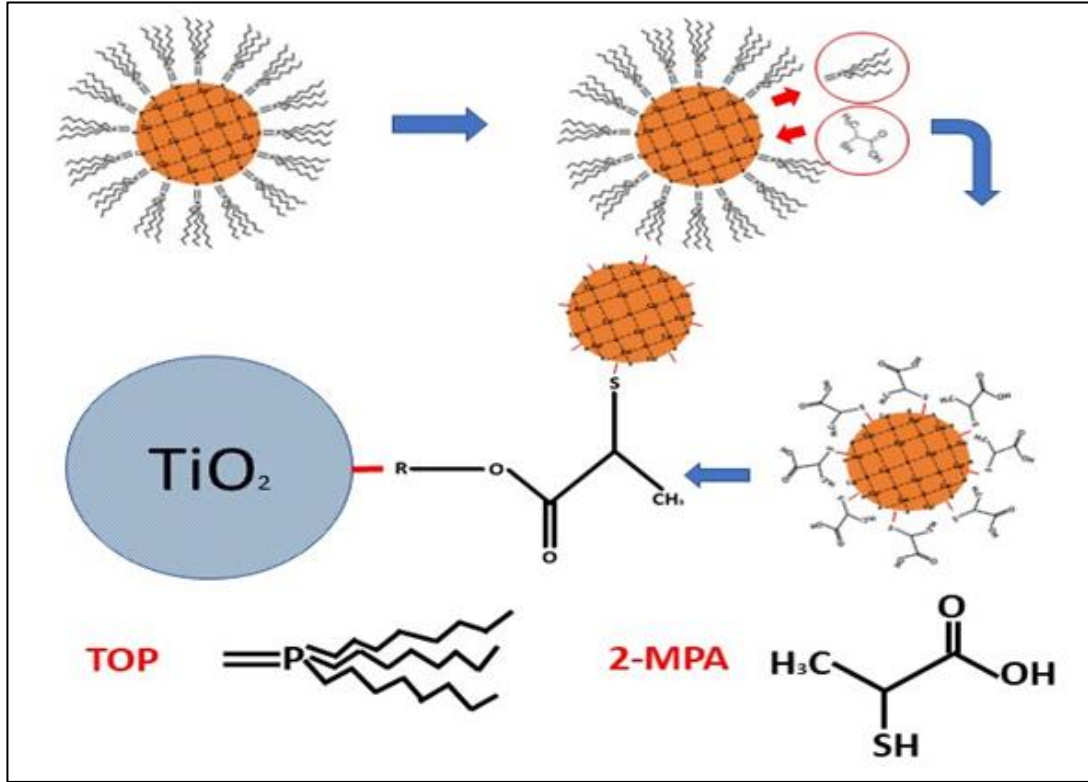
bırakmayan bant ile yüzeyinde 0,5 x 0,5 cm lik bir açıklık bırakarak 3 tarafı kapatılır. Bu açıklığa TiO_2 macun sürülerek temiz ve düzgün bir cam çubuk ile macun dağıtılır ve açıklığın en üstünden aşağıya doğru bastırılarak çekilir. Yapıştırılan bantlar sökülerek macunun oda sıcaklığında kuruması beklenir. Ancak bu teknikle hazırlanan TiO_2 macunun FTO üzerine iyi tutunmaması ve tavlandıktan sonra yüzeyinde vadiye benzer çatlaklar oluşması sorunları bulunmaktadır. Bu sorunu aşmak için TiO_2 macun uygulaması yapmadan önce FTO katmanının üzerine sulu TiCl_4 ile ince film kaplanmalıdır. Doctor Blade tekniği ile macun uygulanıp 500 °C’de tavlandıktan sonra etanol TiCl_4 ile şoklama yapılarak TiO_2 yüzeyindeki boşluklar doldurularak, toluen, kloroform gibi çözücülere dayanıklı ve akım kaçaklarını engelleyici bir yüzey oluşturulur[65]. Yapılan çalışmaların bazıları elektrolit sıvıların, pürüzlü yapıdaki TiO_2 içerisinden geçerek şarj tutmasını engellediğini göstermiştir. TiCl_4 yaygın olarak boya tabanlı güneş hücrelerinde kullanılmaktadır. Ostapchenko ve arkadaşları TiO_2 macun altına TiCl_4 kaplayarak QDSGH’lerde bir modifikasyon yapmışlardır[66]. FTO kaplı cam elektrotu TiCl_4 sulu çözeltide şoklama ve 500 °C de tavlayarak şarj tutulmasında iyileşme gerçekleştirmişlerdir. TiCl_4 ile yapılan yüzey modifikasyonu TiO_2 ince film içerisindeki elektronların yaşam ömürlerini, QDSGH’lerin verimlerini ve ışık kararlılıklarını arttırmıştır[67-69]. CdSe QD sentezli güneş hücrelerinin TiO_2 ince film yüzeyine TiCl_4 uygulaması ile veriminin arttığı görülmüştür[70].

2.8. Quantum Dot Ligand Değiştirilmesi

QD’ler ile p-n eklemi oluşturmak için ligand uyumluluğu gerekmektedir. QD’ler yüzeyinde sensentez sonrası kalan oleic asid etanol ile yıkansa da TOPO yüzeyde fosfor bağları ile bağlanmış olarak kalır. Bu sorunu çözmek için acetonitril içerisinde 2-mercaptopropionic acid (MPA), QD’ler üzerine eklenerek karıştırılır, bu sırada QD’ler üzerindeki TOPO dan kalma P bağları ayrılarak 2-MPA nın ucundaki OH bağları ile birleşir ve ligand değişikliği gerçekleşir[3, 71].

2.9. Kimyasal Banyo Depolama Tekniği (KBT)

Ligandları değiştirilmiş QD'lerin içerisine TiCl_4 ile şoklanmış TiO_2 ile kaplı elektrotlar konularak ligand uçlarındaki hidroksillerin iyonik bağ oluşturması sağlanır. Bu sayede QD'ler TiO_2 yüzeyine tutkalla yapıştırılmış malzemelere benzer sağlam bir yapı oluşturur. Kimyasal banyo tekniği kullanılarak TiO_2 yüzeyindeki ligandların ucundaki tiyol (R-OH) bağları ile ligandları değiştirilmiş QD'lerin ucundaki hidroksil (OH) bağları birleşirler[72, 73]. KBT ile ligand değişiminin gerçekleştirilmesi şematik olarak Şekil 2.8'de verilmektedir.



Şekil 2.8: Ligand değişikliği ve kimyasal banyo depolama tekniği.

2.10. İyonik Sıvıların Yükseltgenme ve İndirgenme Tepkimesi

Bir molekül içerisindeki atomlar enerji ile uyarıldığında elektronunu vererek yükseltgenir, diğer bir adı ile oksidasyona uğrar. Dışarıdan elektron aldığındaki indirgenir, diğer bir adı ile redüksiyona uğrar. Bu olaya redox tepkimesi denir. Yarıiletkenlerin ışık ile uyarılarak valans bantlarında kaybettikleri elektronların

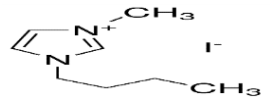
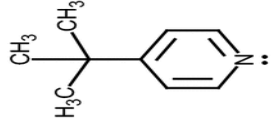
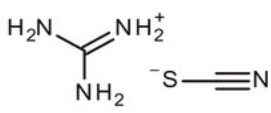
yerlerinde boşluklar oluşur, iyonik malzemeler serbest elektron kaynağından aldıkları elektronları taşıyarak valans bantlarındaki boşluklara ileterek bir köprü görevi üstlenirler[74].

Quantum dot sentezli güneş hücrelerinde (QDSGH) inorganik iyonik sıvı olarak kullanılan iyod/iyodin [75, 76], LiI[77, 78], NaI[79, 80] ve organik iyonik sıvı olarak kullanılan BMII[81-83], tBP[79, 81, 84], GuSCN[81, 85] gibi malzemelerin yaptıkları redoks tepkimelerine göre güneş hücrelerinin verimlerini etkiledikleri bilinmektedir[86]. Ayrıca birden çok indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin bir arada gerçekleşmesi farklı enerji seviyelerindeki elektronların taşınmasını arttırmaktadır[87, 88].

Boya tabanlı güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılan I_2 , I^-/I_3^- redoks tepkimesi ile yarıiletkenlerin valans bantlarında oluşan boşluklara elektron taşınmaktadır[75]. Li^+ iyonlarının TiO_2 yapılarda elektron transferi uyumluluğu görülmüştür. TiO_2 tabanlı QDSGH'lerinde LiI içerikli iyonik sıvılar hem verimi hem de uzun dalga boylarındaki duyarlılığı arttırmıştır[89]. NaI'nın redoks sistemine ilavesi, I^- iyonlarının artması ile yük taşıma kapasitesini de arttırmıştır[79]. BMII'nin inorganik iyonik sıvılar içerisine ilavesinin akım yoğunluğu ve açık devre voltajını arttırdığı görülmüştür. Yapmış olduğu I^-/N^+ redoks tepkimesi ile I_2 'nin yaptığı I^-/I_3^- redoks tepkimesine katkı sağlamaktadır[83]. İnorganik LiI ve I_2 iyonik sıvılara 0.1 M GuSCN katkısı ile V_{oc} ' de 20 mV artış olduğu görülmüştür. GuSCN'nin yapmış olduğu S^-/H^+ redoks tepkimesi güneş hücresi içerisindeki e^- transferine katkı sağlamaktadır[85]. LiI iyonik sıvısına 0.5 M'lık tBP katkısı ile tBP'nin yapmış olduğu N^+/N^- redoks tepkimesi akım yoğunluğunda %15 artışa neden olmuştur[84].

Güneş hücrelerinin üzerine düşen fotonlar QD'lerin valans bantlarındaki elektronları iletkenlik bantlarına çıkarttıklarında boşluklar oluşur. Bu boşlukları doldurmak için serbest elektron kaynağı olarak kullanılan Pt elektrottan elektron alması gerekmektedir. Bu elektronları valans bandının boşluklarına taşımak için taşıyıcı bir iyonik sıvı gerekmektedir. Sıvı olmasının amacı kaynak Pt ile QD'ler arasında boşluk bırakmadan iyonik bağ kurmasıdır. Pt elektrottan elektron alan iyonik sıvı indirgenir ve üzerinde taşıdığı fazla elektronu QD'lerin valans bantlarındaki boşluklara bırakarak yükseltgenerek tepkimeyi tamamlar. İyonik sıvılarda redoks reaksiyonları için kullanılan kimyasallar ve geometrik şekilleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: İyonik sıvılarda redox tepkimeleri için kullanılan kimyasalların kısaltmaları, tam isimleri ve geometrik şekilleri.

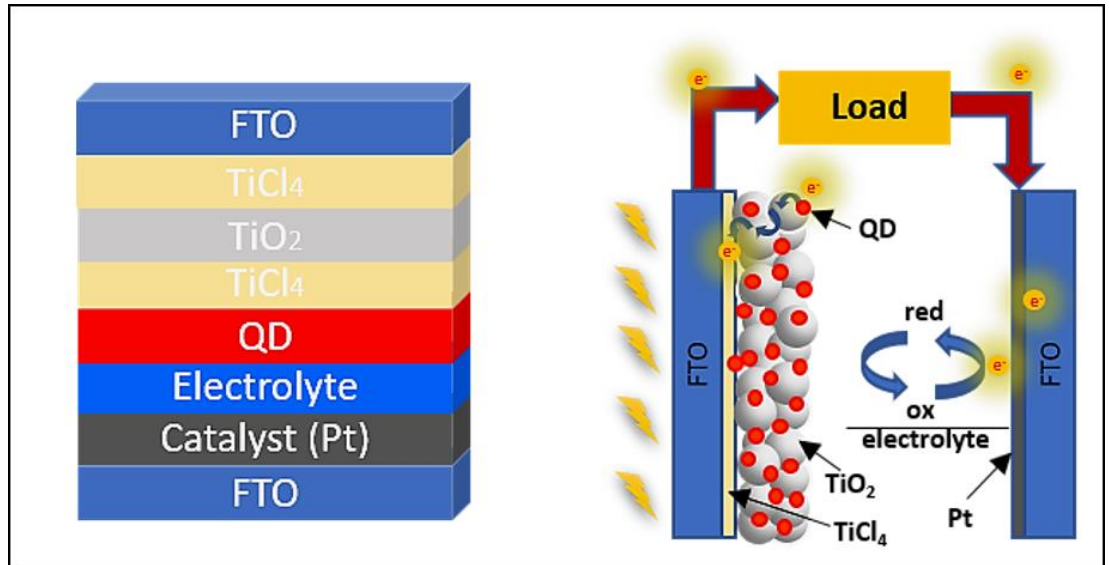
İyonik Malzeme	Tam Adı	Geometrik Yapısı
LiI	Lithium iodide	$Li^- = I^+$
I₂	Iodine	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$
NaI	Sodium iodide	$Na^+ = I^-$
BMII	1-butyl-3-methylimidazolium iodide	
tBP	4-tert-Butylpyridine	
GuSCN	Guanidine thiocyanate	

2.11. Platin Karşıt Elektrot

QDGH'larda iyonik sıvılar QD'lerin valans bantlarına sahip oldukları elektronları yükseltgenerek iletirler. İndirgenmeleri için gerekli olan elektronları serbest elektron kaynağı olan bir metalden almaları gerekmektedir. Kullanılan bu metalin Fermi enerji seviyesi iyonik sıvılarınkinden büyük, QD'lerin iletkenlik bandından küçük olmalıdır. Yapılan çalışmalarda CuS ve MoS₂ gibi karşıt elektrotlar kullanılsa da Pt elektrod ile karşılaştırıldığında güneş hücresi verimlerinin düşük olduğu görülmüştür[90, 91]. Pt elektrottan gelen serbest elektronlar ile iyonik sıvılar indirgenirler ve Fermi enerji seviyeleri Pt'den düşük olduğu için tekrar Pt üzerinden yükseltgenemeyeceklerdir. Fermi enerji seviyesi iyonik sıvılarınkinden düşük olan metallerde ise iyonik sıvılar indirgenmesi için yeterli enerjiye sahip olamayacaktır. QD'ler ile iyonik sıvıların yük taransferi için kullanılacak en uygun serbest elektron kaynağı olarak Pt tercih edilmiştir[92].

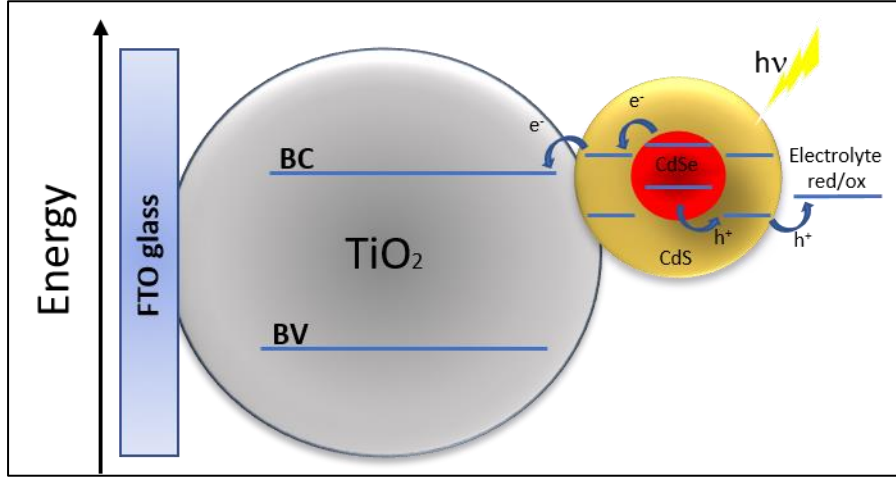
2.12. Quantum Dot Güneş Hücresi Yapısı ve Çalışma Prensibi

Kamat 2008 yılında quantum dot sentezli güneş hücresi QDSGH ile ilgili iki çalışma yapmıştır [30]. Aynı yıl Hodes[93] QDSGH'lerin çalışma prensibini ve boya bazlı güneş hücrelerinin karşılaştırmasını yaptı. Benzer şekilde Rühle[94] tarafından yapılan çalışmada süspansiyon QD'lerin katıhal çok eklemli güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanıldıkları bilinmektedir. QD'lerin çok geniş bir uygulama alanı olup tek boyutlu (1D) yapılarda nanotube, nanorod ve nanowire tabanlı güneş hücrelerinde colloidal nano parçacıkların entegre edilmesinde kullanılmalarının yanında fotodedektör, LED, lazer ve QD sentezli güneş hücresi gibi optoelektronik cihazların uygulamasında da geniş bir yer tutmaktadır[95].



Şekil 2.9: QD sentezli güneş hücrelerinin şematik gösterimi.

Şekil 2.9'da QD sentezli güneş hücresinin katmanları ve yapı içerisindeki işleyişi gösterilmektedir. QD'ler üzerine düşen güneş ışınları elektronları valans bandından iletkenlik bandına taşırlar. Buradan TiO_2 nanoparçacıkların iletkenlik bandı üzerinden FTO üzerine geçerler. QD'lerin valans bandlarından çıkan elektronlar burada boşluklar oluşturmaktadır. Platin üzerinden gelen serbest elektronlar kimyasal olarak yükseltgeme ve indirgeme tepkimesi yapan iyonik sıvılar üzerinden taşınarak bu boşlukları doldururlar. Böylece elektronlar çevrimi tamamlayarak devre üzerinde bir akım oluşturmuştur.



Şekil 2.10: CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD ile TiO_2 ve iyonik sıvıların bant uyumluluğu.

Şekil 2.10’da CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapılarıdaki enerji bant uyumu şematik olarak gösterilmektedir[96]. Çekirdek kabuk yapılı QD güneş hücrelerinin işleyişi çekirdek yapılı QD’lerle benzerlik göstermektedir. QD üzerine düşen fotonlar çekirdek yapının valans bandından elektronları iletkenlik bandına geçmesini sağlar ve burada çoklu eksiton oluşumu ile çekirdek yapının iletkenlik bandına geçerler. Burada tekrar çoklu eksiton oluşumuyla tek bir fotonla uyarılan QD’ler birden çok elektron üretmiş olur ve bu elektronlar TiO_2 nanoparçacığının iletkenlik bandına gönderirler ve buradan iletken FTO üzerine gelirler. Serbest elektron kaynağı olarak kullanılan Pt den gelen elektronlar, indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi yapan iyonik sıvılar üzerinden taşınarak QD’lerin valans bandlarındaki boşlukları doldururlar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Sıcak Enjeksiyon Metodu ile QD Sentezi

Yapılan deneysel çalışma sırasında CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdS çekirdek/kabuk, PbSe, PbS ve PbTe olmak üzere 7 farklı QD sentezleri yapılmıştır. QD sentezlerinde Sıcak Enjeksiyon metodu kullanılmıştır. Sentez sırasında üç boyunlu balonda karışan sıvının içerisine doğrudan çelik enjektör ucu ile Ar gazı verilerek köpürtüldüğünde sentezlenen QD'lerin daha parlak olduğu ve boyutlarının birbirlerine çok daha yakın olduğu tespit edilmiştir.

3.1.1. CdSe Quantum Dot Sentezi

Se Stok çözelti hazırlama: 30 mg toz Se, 5 ml 1-octadecene, 0.4 ml TOP Oda sıcaklığında, Ar gazı altında toz Se çözülerek şeffaflaşmaya kadar karıştırıldı.

Cd Çözeltisi Hazırlama: 13 mg CdO, 0.6 ml oleic Acid, 10 ml 1-octadecene 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı ve 225 °C ye çıkarıldı.

CdSe QD Sentezi: 225 °C ye çıkarılan Cd çözeltisi içersine önceden hazırlanmış oda sıcaklığındaki TOP-Se çözeltisinden 1 ml hızlıca ilave edildi. QD'lerin boyutlarında çok hızlı bir büyüme olmaktadır. Bu yüzden açık sarıdan koyu kırmızıya 3 dakikada hızlı bir renk değişimi gözlemlenir. 45 saniye sonra sonra çözelti buz banyosuna sokularak tepkime durduruldu. Oluşan CdSe QD'ler koyu turuncu ve parlak renkte olduğu gözlenmiştir.

Santrafuj: Oluşan CdSe QD'leri çözücülerden ayırmak için cam santrafuj tüpleri içersine az miktarlarda koyarak üzerlerine ethanol ilave edildi ve 5500 rpm de 5 dakika boyunda santrafuj edildi. bu işlem 3 kez tekrarlandı. Son santrafujden sonra dibe çöken CdSe'ler toplamda 6 ml toluen ile çözülerek temiz bir şişeye alındı[58].

3.1.2. CdS Quantum Dot Sentezi

S stok çözeltisi hazırlama: 6,4 mg Sulfur, 3 ml ODE, 1 ml TOP oda sıcaklığında S çözülünceye kadar Ar gazı altında şeffaf bir hal alana kadar yaklaşık 30 dk. karıştırıldı.

Cd çözeltisi hazırlama: 51,2 mg CdO, 1.274 ml Oleic Acid, 18,76 ml ODE eldivenli kutu içersinde üç boyunlu cam balon içersine konularak sentezin başlamasına hazır hale getirildi.

CdS QD sentezi: Yukarıda belirtilen oranlarda hazırlanan CdO içerikli malzemeler, Ar gazı altında ve yağ banyosunda 260 °C ye çıkarılarak önceden hazırlanan oda sıcaklığındaki 4 ml toluen içersindeki CdSe QD çözeltisi ve sülfür çözeltisi hızlıca enjekte edildi. 2 dakika hızlı bir şekilde karıştırılarak doğrudan buz banyosunun içersine daldırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı.

Santrifüj ve yıkama işlemleri: Çözelti önce aseton ile 5500 dev/dak ile 5 dakika santrifüj yapılarak dibe beyaz yağlı bir tabaka çöktürüldü. Ardında 1:3 toluene : methanol karışımı ile 5500 dev/dak ile 3 kez santrifüj yapılarak dibe sarımsı parçacıklar yapıştırıldı. Daha sonra bu parçacıklar toluene ile alınarak izole edildi. UV ışık altında parlak sarı ışıma yaptığı gözlemlendi[97].

3.1.3. CdTe Quantum Dot Sentezi

Te stok çözeltisi hazırlama: 25,5 mg Te, 0,08 ml TOPO, 2,5 ml 1-Octadecene oda sıcaklığında Te çözülünceye kadar Ar gazı altında şeffaf bir hal alana kadar yaklaşık 45 dk. karıştırıldı.

Cd çözeltisi hazırlama: 51,3 mg CdO, 0,507 ml Oleic Acid, 19,64 ml 1-Octadecene eldivenli kutu içersinde üç boyunlu cam balon içersine konularak sentezin başlamasına hazır hale getirildi.

CdTe QD sentezi: Cd çözeltisi 300°C ye çıkartılarak 20 dk bekletildi. Önceden çözülerek şeffaf hale gelmiş Te çözeltisi toplamda 2 ml olarak Cd çözeltisi içersine hızlıca enjekte edildi. 10 saniye içersinde karışım rengi koyu kırmızı oldu. Renk geçişlerinin saniyeler içersinde olduğu gözlemlendi. (Yeşil, sarı, turuncu, kırmızı, koyu kırmızı). Çözelti önceden hazırlanmış buz banyosuna daldırılarak reaksiyon durduruldu.

Ayıklama (extraction) ve santrifüj işlemleri: Extraction yönteminde 20 ml kloroform ve 20 ml Methanol extraction tüpünün içersine CdTe çözeltisi ile konularak elle 15-20 kez çalkalandı. 1 saat 30 dk bekledikten sonra altta kalan bulutumsu sıvı alınarak, üst kısmında kalan siyah çözelti tekrar 20 ml kloroform ve 20 ml methanol eklenerek çalkalandı. 1 saat bekledikten sonra siyah partiküller şeklinde nano

parçacıklar aşağıya indi. Bu partiküller alınarak aseton ile 5500 dev/dk da 7,5 dakikada iki kez santrifüj yapıldı. Dibe yapışan nano parçacıklar kloroform ile alınarak izole edildi ve -18°C’de muhafaza edildi. Kloroform uçucu olduğu için 15 günde bir üzerine ekleme yapılması gerektiği[98].

3.1.4. CdSe/CdS Çekirdek/Kabuk Quantum Dot Sentezi

S stok Çözeltisi hazırlama: 6,4 mg Sulfur, 3 ml ODE, 1 ml TOPO oda sıcaklığında S çözülünceye kadar Ar gazı altında şeffaf bir hal alana kadar yaklaşık 45 dk. karıştırıldı

Cd çözeltisi hazırlama: 51,2 mg CdO, 1.274ml Oleic Acid, 18,76 ml ODE eldivenli kutu içersinde üç boyunlu cam balon içersine konularak sentezin başlamasına hazır hale getirildi.

CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD sentezi: Yukarıda belirtilen oranlarda hazırlanan CdO içerikli malzemeler Ar gazı altında ve yağ banyosunda 260°C ye çıkarılarak önceden hazırlanan oda sıcaklığındaki 4 ml Toluen içersindeki CdSe QD çözeltisi ve sülfür çözeltisi hızlıca enjekte edildi. 2 dakika hızlı bir şekilde karıştırılarak doğrudan buz banyosunun içersine daldırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı.

Santrifüj ve yıkama işlemleri: Çözelti önce aseton ile 5500 dev/dak ile 5 dakika santrifüj yapılarak dibe beyaz yağlı bir tabaka çöktürüldü. Ardında 1:3 toluen: methanol karışımı ile 5500 dev/dak ile 3 kez santrifüj yapılarak dibe sarımsı parçacıklar yapıştırıldı. Daha sonra bu parçacıklar toluene ile alınarak izole edildi. UV ışık altında parlak sarı ışıma yaptığı gözlemlendi.

3.1.5. PbSe Quantum Dot Sentezi

TOP-Se stok çözeltisi hazırlama: 1 M lık TOP-Se için 4ml TOP içersine 316 mg toz Se eklenerek oda sıcaklığında Ar altında çözününceye kadar karıştırıldı.

Pb çözeltisi hazırlama: 0.45 gr PbO, 1.60 gr (1.804 ml) Oleic acid (OA) ,5.87 gr (7.44 ml) 1-Octadecene (ODE) 3 boyunlu balon içersinde Ar verilerek 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı ve sonrasında 193°C ye çıkartıldı.

PbSe QD Sentezi: Sıcaklığı 193 °C ye çıkartılan Pb çözeltisi içersine önceden hazırlanmış TOP-Se çözeltisinden 1.2 ml hızlı bir şekilde enjekte edildi. 1.5 ml TOP-

Se 4 dakika içerisinde damla damla ilave edilerek 2 dakika daha karıştırıldı, ardından buz banyosu içerisinde hızlı bir soğumaya maruz bırakıldı. Siyah parlak renkli bir görüntüsü oluştu.

Santrafüt ve yıkama işlemleri: Oluşan PbSe QD'leri çözücülerden ayırmak için cam santrafüt tüpleri içerisine az miktarlarda koyarak üzerlerine ethanol ilave edildi ve 5500 rpm de 5 dakika boyunca santrafüt edildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Son santrafütten sonra dibe çöken PbSe'ler Toluen ile çözülerek temiz bir şişeye alındı[46].

3.1.6. PbTe Quantum Dot Sentezi

TOP-Te stok çözeltisi hazırlama: 0.5 M lık TOP-Te için 4ml TOP içerisine 254 mg toz tellür eklenerek oda sıcaklığında Ar altında çözününceye kadar karıştırıldı. Te granül halde olduğu için havanda toz haline getirildi. Büyük parçacıkların TOP içerisinde çözülmesi uzun sürmektedir. Te çözünürken TOP yoğunlaşıp beyazlaşmaya başladığında sıcaklık 40-45 °C ye getirilerek bu sorunun üzerinden gelinmiştir.

Pb çözeltisi hazırlama: 0.45 gr PbO, 2.22 gr (2.5 ml) Oleic acid ($d=0.887$), 15 gr (19.01 ml) ODE (1-Octadecene) 3 boyunlu balon içerisinde Ar verilerek 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında sıcaklık 193°C ye çıkartıldı.

PbTe QD sentezi: 193°C deki Pb çözeltisi içerisine önceden hazırlanmış 4 ml TOP-Te çözeltisi hızlı bir şekilde enjekte edildi. 6 dakika karıştırılarak buz banyosu içerisinde hızlı bir soğumaya maruz bırakıldı. Siyah parlak renkli bir görüntüsü oluştu.

Santrafüt ve yıkama işlemi: Oluşan PbTe QD'leri çözücülerden ayırmak için cam santrafüt tüpleri içerisine az miktarlarda koyarak üzerlerine ethanol ilave edildi ve 5500 rpm de 5 dakika boyunca santrafüt edildi. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Son santrafütten sonra dibe çöken PbTe QD'ler Toluen ile çözülerek temiz bir şişeye alındı[46].

3.1.7. PbS Quantum Dot Sentezi

TOP-S stok çözeltisi hazırlama: 16 mg S, 5 ml TOP içinde oda sıcaklığında ve Ar gazı altında karıştırılarak stok çözelti hazırlandı.

Pb çözeltisi hazırlama: 0.45 gr PbO, 2,5 ml OA, 31.89 ml ODE oda sıcaklığında 1 saat şeffaf görünüme gelinceye kadar Ar gazı altında 3 boyunlu balonda karıştırıldı.

PbS QD sentezi: Sıcaklık 193°C ye gelince 2ml TOP-S hızlı bir şekilde enjekte edildi. 3ml TOP-S 2 dakika içerisinde damla damla eklendi ve 2 dakika daha karıştırıldı ve buz banyosuna daldırılarak reaksiyon sonlandırıldı.

Santrifüj ve yıkama işlemi: Karışım deney tüplerine yarısı dolacak kadar alındı, diğer yarısına etanol eklenerek çalkalandı. 4100 rpm de 5 dakika santrifüj edildi. Üste çıkan bulutsu sıvı atılarak işlem 2 kez daha tekrarlandı. Dibe çöken siyah parçacıklar tolüen ile alınarak -18 °C’de muhafaza edildi[99].

3.2. Dr. Blade Yöntemi ile TiO₂ Macun Yapımı

Çok katmanlı TiO₂ ince film hazırlamak için Opara Krasovec ve arkadaşlarının izlediği yol takip edilmiştir.[100] Boya bazlı güneş pillerinde en çok kullanılan TiO₂ macunun sentezi için polyester tabanlı titanyum solvent kullanılmaktadır. Bu yöntemde molar oran sırasıyla 1:6:24 [Ti(iOPr)₄:citric acid:ethylene glycol] olarak verilmektedir. Öncelikle ethylene glycol 60 °C ye getirilerek Ti-isopropoxide eklenmiştir. Son olarak citric acid eklenerek sıcaklık 90 °C ye yükseltilerek çözelti şeffaflaşmaya kadar karıştırılmıştır. Bu süre yaklaşık olarak 1 saattir. TiO₂ toz ve Ti(iOPr)₄ molar oranı 7:1 olacak şekilde TiO₂ toz çözücüye eklenmiş, 1 saatten fazla karıştırılarak macun kıvamına getirilmiştir. Malzeme enjektör içerisine alınarak daha önceden hazırlanmış TiCl₄ kaplı camlar üzerine Dr. Blade tekniği ile 0,5 x 0,5 cm lik bir alana uygulanmıştır. Numuneler 500 °C’de tavlansak içerdiği organik bileşiklerin yanarak yok olması ve fotovoltajik açıdan en verimli fazı olan anataz yapıya geçişini sağlayarak bir sonraki aşamaya hazır duruma getirilmiştir[101]. FTO kaplı cam üzerine hazırlanan TiO₂ örneklerin tavlama sonrası görüntüleri Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1: Doktor Blade tekniği ile FTO kaplı cam üzerine hazırlanmış TiO_2 nano parçacıkların 500°C 'de tavlama sonrası görüntüleri.

3.3 TiCl_4 Katman Hazırlama

FTO ($8 \Omega/\text{cm}$) kaplı camlar 70°C 'de 40 mM 'lık TiCl_4 sulu çözeltisi içerisinde 30 dk. bekletilmesi sonucu yüzeyde $25\text{-}27 \text{ nm}$ lik bir katman oluşmuştur. Bu katman elektron kaçaklarını önleyerek doctor blade tekniği ile yapılan TiO_2 macunun yüzeye tutunmasını da kolaylaştırmaktadır. TiO_2 katmanlı yüzey 500°C 'de oksijen altında tavlannmıştır. Son işlem olarak TiO_2 macun katmanının QD çözücüsü olan tolüen ile dağılmasını önlemek için 40 mM TiCl_4 ile şoklanmış ve Şekil 3.2'de gösterildiği gibi 500°C 'de, 30 dk oksijen altında tavlansarak hazır hale getirilmiştir[2].



Şekil 3.2: TiO₂ kaplamaların TiCl₄ ile şoklama yapılması.

3.4. QD Ligand Değişikliği

Hazırlanan QD'ler ile TiO₂ yapı arasındaki ligand uyumsuzluğundan dolayı kimyasal bağ kurulamamaktadır. Bu durumu giderebilmek için QD'lerin yüzeyine arabulucu bir ligand eklemek gerekmektedir. Asetonitril çözücüsü içerisinde 1M 2-mercaptopropionic acid + 0.1 M sulfuric acid hazırlanarak 1:1 oranında QD'ler ile karıştırılmış ve en az 12 saat bekletilmiştir.

3.5. Kimyasal Banyo Depolama Tekniği

Ligantları değiştirilmiş QD çözeltisi TiO₂ yapıların üzeri kaplanacak kadar dökülerek 3 gün boyunca bekletilmiştir. Bu süreçte QD'ler TiO₂ yüzeyine bağlanmıştır. QD'lerin TiO₂ macun içerisine yerleştirilmelerini gösteren fotoğraf şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3: Kimyasal banyo tekniği ile QD'lerin TiO_2 macun içerisine depolanması.

3.6. İyonik Sıvıların Hazırlanması

Boya bazlı güneş hücrelerinin çalışma mekanizmasında yükseltgenme-indirgenme tepkimesi için kullanılan iyonik sıvıların hazırlanmasında aşağıdaki tabloda belirtilen kütle ve hacimlerdeki iyonik moleküller 100 ml asetonitril içerisinde çözdürülmüştür. 5 farklı iyonik sıvı hazırlanarak farklı tiplerde yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin yapılması sağlanmıştır. Bu tez çalışmasında değerlendirilen inorganik ve organik iyonik sıvıların içerikleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1. İyonik sıvıların kütle ve hacim içerikleri.

IS list.	LiI	I ₂	NaI	BMII	tBP	GuSCN
AY1	669.35mg	-	-	-	-	-
AY2	133.85mg	126.90 mg	-	-	-	-
AY3	669.35mg	126.90 mg	748.45 mg	-	-	-
960	66.92 mg	76.14 mg	-	2.24 g	0.732 ml	118.16 mg
SB	133.85 mg	126.90 mg	-	1.596 g	0.732 ml	

3.7. Karşıt Elektrot Platin Kaplama

QD sentezli güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak Pt metali kullanılmıştır. Pt metalinin seçilmesinin nedeni QD'lerin Fermi enerji seviyeleri ile uyumlu olmasıdır. FTO kaplı camlar 1,2 cm-1,2 cm boyutlarında kesilerek sırasıyla deterjanlı su, aseton ve son olarak etanol ile ultrasonik banyoda 10'ar dakika yıkandıktan sonra Ar gazı ile yukarıdan aşağıya doğru kurutulmuştur. FTO üzerine Gebze Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan Laybold Univex 450 metal kaplama cihazı ile (Şekil 3.4) 5 nm platin kaplanmıştır.



Şekil 3.4: Laybold Univex 450 metal kaplama cihazı.

3.8. QD Güneş Hücrelerinin Üretilmesi

Üretim yapımında izlenen yol maddeler halinde aşağıda verilmektedir:

- i) QD'ler sentezlendi.
- ii) QD'lerin MPA ile ligantları değiştirildi.
- iii) FTO kaplı camlar üzerine TiCl_4 sulu çözeltisi ile ince film oluşturuldu ve 500°C de tavlandı.
- iv) TiCl_4 ince film üzerine Dr. Blade tekniği ile TiO_2 macun uygulandı ve 500°C de tüp fırında üzerlerinden O_2 gazı geçirilerek tavlandı.
- v) TiO_2 macun üzerine yapının sağlamlığını ve kimyasal aşındırıcı ve çözücülere dayanımını arttırmak için etanolde çözdürülmüş TiCl_4 ile şoklanarak 500°C de tavlandı.
- vi) FTO üzerine hazırlanan TiO_2 yapı, ligantları değiştirilmiş QD'ler içerisine konularak 3 gün kimyasal banyo tekniği uygulandı ve QD'ler TiO_2 yapı içerisine depolanarak p-n eklemleri oluşturuldu.
- vii) İyonik sıvılar Tablo 3.1 de belirtilen oranlarda asetonitril içerisinde çözülerek hazırlandı.
- viii) FTO üzerine metal kaplama cihazı ile 5 nm Pt metali kaplandı.
- ix) FTO kaplı cam üzerinde QD depolanmış TiO_2 üzerine iyonik sıvı damlatılarak üzerine önceden hazırlanmış Pt kaplı FTO cam koyularak sandviç yapı QD güneş hücresi oluşturuldu.

3.9. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

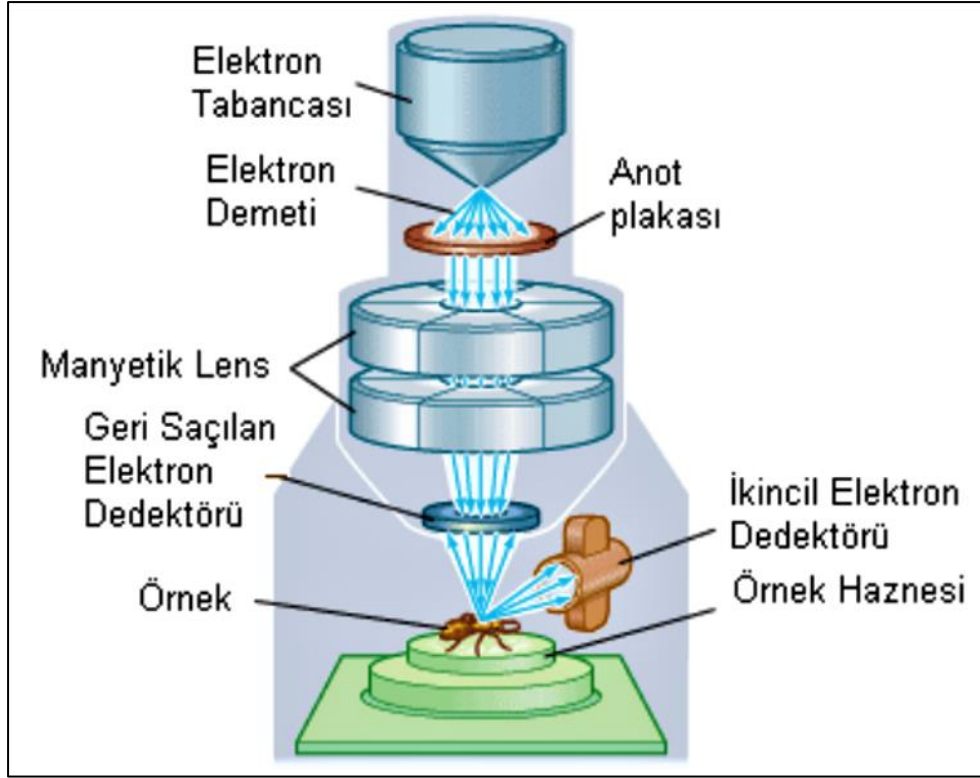
Tez kapsamında yukarıda maddeler halinde verilen adımlarda sentezlenen yapıların yüzey morfolojik, yapısal, optik, lüminesans ve akım-voltaj karakteristikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier Dönüşümlü - Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR), Fotolüminesans ve I-V ölçümleri ile gerçekleştirildi. Bu kısımda bu yöntemler kısaca tanıtılacaktır.

3.9.1. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu odaklanmış bir elektron demetinin incelenecek örnek üzerine gönderilmesi ve yüzeyin taranması sonucu görüntü elde edildiği ve örneğin yüzey morfolojisi ve içeriği hakkında bilgiler veren, malzeme biliminde sıkça kullanılan bir yöntemdir. SEM cihazı, optik kolon, örnek haznesi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Optik kolonda alan emisyonlu elektron tabancasından kopartılan elektronlar anot plakasının ortasından geçerken yüksek voltajla hızlandırılırlar. Elektron demetini yoğunlaştırmak için elektromanyetik lensler, odaklamak için objektif elektromagnetik lensler, bu lenslere bağlı sınırlandırıcılar ve görüntü elde etmek için tarama bobinleri kullanılır. Tüm sistem vakum altında tutulmaktadır. SEM sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmektedir[102].

Örnek haznesinde, incelenecek örnekler karbon bant üzerine yapıştırılarak gerek duyulduğunda üzerleri altın ya da karbon ile kaplanmalıdır. Düşük vakum dedektörleri kullanıldığında bu kaplama işlemine gerek duyulmaz.

Elektron tabancasından çıkan birincil elektronlar örnek üzerine çarparlar ve enerjilerinin bir kısmını kaybederek örnek üzerinden saçılırlar. Bu elektronlara ikincil elektronlar denilmektedir. Hazne bölümünde yer alan ikincil elektron dedektörü sayesinde görüntü elde edilir. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm'den daha düşük derinliklerinden geldikleri için çözünürlüğü yüksek topografik bir görüntü elde edilir. Birincil elektronlar örnek üzerine düştüklerinde x ışınları da açığa çıkarılırlar. Birincil elektronlar numune üzerine geldiklerinde etkileşmeye geçmeden yüzeydeki atomların etrafından dolanarak geri saçılırlar ve geri saçılan elektron dedektörü sayesinde bu elektronlar görüntüye çevrilir. Değişik malzemelerden katmanları olan örnekleri incelemek için kullanılırlar[103, 104].



Şekil 3.5: Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi.

3.9.2. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ve Elementel Haritalandırma

Enerji Dağılım Spektroskopisi EDS (Energy Dispersive Spectroscopy veya Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), bir örneğin element analizinin veya kimyasal karakterizasyonunun yapıldığı analitik bir tekniktir. Enerji dağılım spektrumu ve elementel haritalandırma görüntüsü almak için SEM veya TEM cihazına dışarıdan bir dedektör takılarak, örneğin birincil elektronlarla etkileşiminden çıkan karakteristik X-ışınları sayesinde örneklerin kimyasal içerikleri yani elementlerin miktarları belirlenir. Çalışma prensibi yüksek enerjili elektronlar atomların iç yörüngesinde bulunan elektronlara çarparak koparırsa dış yörüngedeki elektronlar buradaki boşlukları doldurarak kararlı hale gelecektir. Dış yörüngede yer alan elektronların enerjileri daha fazla olduğu için bu geçiş sırasında fazla olan enerjisini x ışını olarak açığa çıkaracaktır. Her atomdan çıkan x ışını enerjisi karakteristik değerde olduğu için dedektörler bu enerjiyi algılayarak atomların türlerini belirler[105].

EDS dedektörü örnek üzerinden seçilen elementlerden çıkan karakteristik X-ışınlarını algılayarak değişik renklerde noktasal işaretlemeler yapar. Alan üzerindeki

seçilen her bir elementin yerleri işaretlenerek iki boyutlu ve renklendirilmiş haritasını çıkartır. Bu incelenmek istenilen elementin örnek üzerindeki dağılımı hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır[106, 107].

3.9.3. UV-vis Spektrometresi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektroskopisinin temeli, mor altından başlayarak görünür bölge ve yakın kırmızı üstü bölgeye kadar farklı dalga boylarında radyasyonun incelenecek örneğin üzerine gönderilmesi ve malzemeye etkileşimine bakılmasına dayanır. Örnek üzerine düşen ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı geçer ve bir kısmı da soğurulur. Örnek tarafından soğurulan miktarı cihaz absorbans olarak ölçer ve dalaboyuna karşılık değerlerini verir[108].

Tez kapsamında sentezlediğimiz CdX ve PbX QD'lerin UV-vis ölçümleri Şekil 3.5 te verilen Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazı kullanılarak Bahçeşehir Üniversitesi nano malzeme üretim laboratuvarında alınmıştır. QD'lerin UV absorbans ölçümleri alınmadan önce bir kenarı 1 cm olan quarz cam küvetlerin içerisine, QD'leri izole etmek için kullanılan toluen koyularak arka plan ölçümleri alınmıştır. Daha sonra sentezlenerek toluen içerisinde izole edilen QD'ler quarz cam küvetler içerisine konularak cihaza yerleştirildi ve 190 nm- 1100 nm dalgaboyu aralığında ışık gönderilerek soğurma spektrumları elde edildi. CdX ve PbX QD'lerin UV-vis soğurma spektrumları elde edildikten sonra kısım 3.9.3.1. de açıklanan Tauc Plot yöntemiyle yasak enerji aralıkları hesaplandı. Hesaplamalarda kullanılan grafikler Orgin 9 programı ile oluşturuldu.



Şekil 3.6: Shimadzu UV-Vis spektrometre cihazı.

3.9.3.1. UV-vis soğurma spektrumlarından Tauc Yöntemi ile Yasak Enerji Aralıklarının Hesaplanması

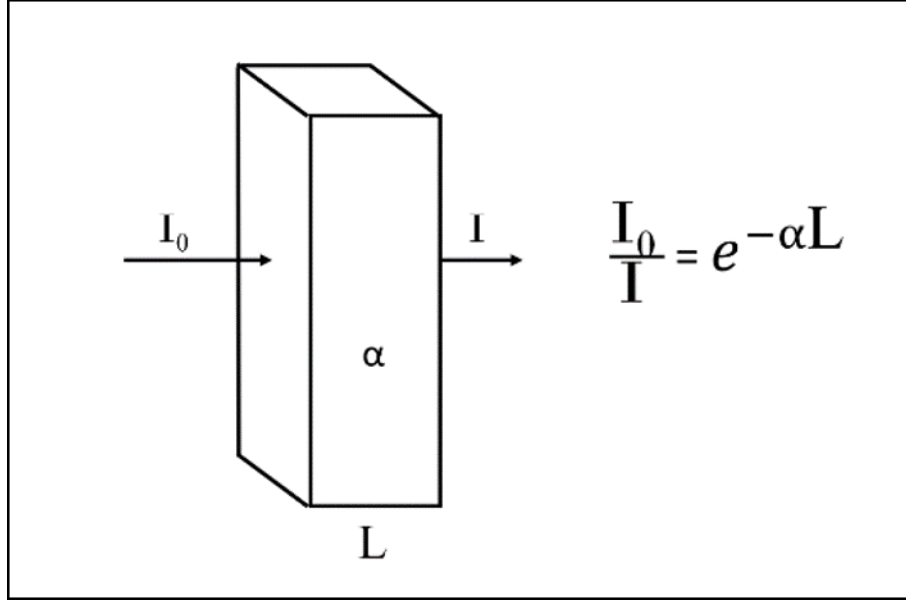
PbX ve CdX QD’lerin yasak enerji aralıkları UV-vis spektrumları kullanılarak Tauc Yöntemi ile hesaplandı. Bu yöntemde Tauc ve Davis-Mott eşitliği olarak bilinen;

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

formülü kullanılarak nano parçacıkların UV-vis soğurma spektrumlarından optik bant aralıkları hesaplanabilmektedir. Bu eşitlikteki α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi K enerjiden bağımsız bir sabit ve E_g ise nano malzemenin optik bant aralığı enerjisidir. Eşitlikte üs olarak gelen “ n ” hal geçişlerinin doğal bir göstergesidir. Doğrusal bant aralığı olan malzemelerde $n = 2$ alınırken doğrusal olmayan band aralığına sahip malzemelerde ise $n = 1/2$ olarak alınmaktadır.

Tauc grafiğinde, enerjiye karşı çizilen $(\alpha h\nu)^n$ eğrisine çizilen teğet doğrusunun enerji eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığını vermektedir.

Tauc grafiğinin y-ekseninde verilen $(\alpha h\nu)^n$ ifadesindeki α soğurma katsayısı olup Beer Lambert kanunu kullanılarak absorbans verilerinden hesaplanabilmektedir. [109, 110] Soğurma katsayısının belirlenmesinde kullanılan geometrik Şekil 3.7’de verilmektedir.



Şekil 3.7: Beer Lambert kanunun şematik gösterimi.

Bu şekilde gösterilen I incelenen örnekten geçen ışığın şiddetini, I_0 örnek üzerine düşen ışığın şiddetini, α soğurma katsayısını ve L soğurucu örneğin kalınlığıdır. Şekil 3.7'deki geometri dikkate alınarak soğurma katsayısı deneysel absorbans verisi kullanılarak şöyle elde edilir:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (3.2)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha L}$$

Her iki tarafın Logaritması alınırsa

$$\log \frac{I}{I_0} = \log e^{-\alpha L}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\alpha L \log e \quad (3.3)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha L \log e$$

Absorbans = $A = \log \frac{I_0}{I}$ ise eşitlik (3.3) ten

$$A = \alpha L \log e \quad \text{ya da} \quad \alpha = A \frac{1}{\log e L}$$

Burada $\log e = 0,4343$ alırsak

$$\alpha = A \frac{1}{0,4343 L} \quad \text{ya da} \quad \alpha = 2,303 \frac{A}{L} \quad \text{olacaktır.}$$

Bu tez çalışmasında sentezlenen QD'lerin UV-vis ölçümleri spektrofotometre için kullanılan standart kare kuvvetler kullanılarak gerçekleştirildiğinden ve bu kuvvetlerin

kenar uzunluğu 1 cm olduğundan hesaplamalarımızda $\alpha = 2,303A$ olarak kullanabiliriz.

3.9.4. Fotolüminesans Spektrometresi

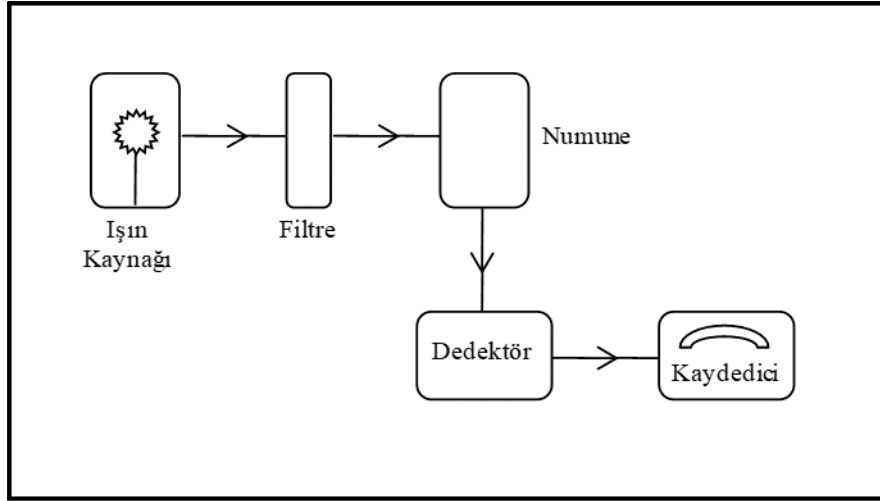
Floresans spektroskopisinde, atom veya moleküller üzerine belirlenen dalga boylarında fotonların gönderilmesi ile temel enerji seviyelerinden üst seviyelere uyarılma gerçekleşir. Üst seviyelere yükselen bu atom veya moleküller kararsız halde olup fazla enerjisini vererek temel enerji seviyesine geri dönme eğilimindedirler. Bu fazla enerji atom veya molekülden ışık emisyonu olarak çıkar. Bu olaya genel olarak lüminesans olayı denir ve malzemelerin lüminesans gerçekleştirip gerçekleştirmediği bu sayede karakterize edilir[111].

3.9.4.1. Floresans Ölçüm Cihazları

Her floresans ölçüm cihazında güç kaynaklarındaki dalgalanmaları engellemek için çift ışık kaynağı kullanılır. Atom veya molekülden saçılan floresans her yöne doğru olur. En uygun ölçüm uyarılma ışınına dik olarak saçılan ışınların yaptığı floresans ışınlarının ölçümüdür. Bu yüzden ölçümü alınacak malzeme ince film ya da kuarz küvet içerisindeki çözelti ışık kaynağı ile dedektör arasına 90° açıyla yerleştirilmelidir.

3.9.4.2. Florimetreler

Ölçüm alınacak malzemenin uyarılma dalga boyu ışık kaynağının önüne koyulan bir filitre ile ayarlanabilmektedir. Genel florimetre sistemi şematik olarak Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8: Floresans spektroskopisi çalışma diyagramı.

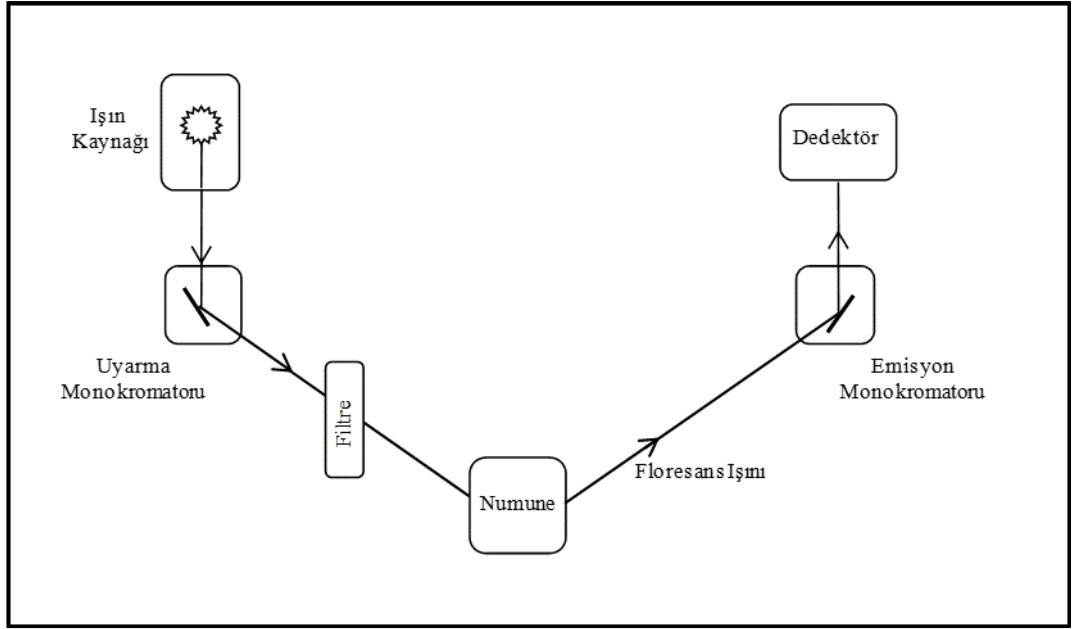
3.9.4.3. Spektroflorimetreler

Florimetreli cihazlardan farklı olarak spektroflorimetrelerde 2 tane monokromatör bulunur. Bunlardan birincisi uyarılma ışınının dalgaboyunu, ikincisi emisyon saçılmasını filitreleyen monokromatördür. Spektrofotometre sistemi şematik olarak Şekil 3.9’da gösterilmektedir.

Monokromator : Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde etmek için kullanılan filtredir.

Uyarılma Monokromatoru: Uyarılma dalgaboyunu sınırlandırarak floresans ışınları için gerekli ışınları geçirerek diğer dalga boyundaki ışınları filitreleyen monokromatördür.

Emisyon Monokromatoru: Malzemeden gelen ışığın dalgaboylarını ayırmak için kullanılır. Emisyon ışığı, uyarılma ışınının dalga boyundan daha uzun ve düşük enerjilidir. Floresans şiddeti soğurma şiddetine göre çok düşüktür ve uyarılma ışığın şiddetinin yaklaşık %1’i kadardır. Bu sebepten dolayı uyarılma ışının şiddeti, azaltıcı filtre kullanılsa da uyarılma şiddeti ile floresans şiddeti oranı bilinmediğinden dolayı standart bir maddenin floresans değeri ile karşılaştırılarak okunur. Bağlı frekans değeri olarak bilinen bu değer birimsizdir. Ölçüm sistemleri monokromator içermiyorsa Fotometre, içeriyorsa Spektrofotometre olarak adlandırılır.



Şekil 3.9: Fotolüminesans Cihazının Yerleşim diyagramı.

Tez kapsamında sentezlediğimiz CdX ve PbX QD’lerin fotolüminesans ölçümleri Şekil 3.10’da verilen Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazı kullanılarak Bahçeşehir Üniversitesi nano malzeme üretim laboratuvarında alınmıştır. QD’ler farklı dalga boylarında uyarılarak her bir QD’ye ait fotolüminesans şiddetinin uyarılma dalgaboyu ile değişimi incelendi. Bu sayede QD’lerin en fazla fotolüminesans yaptığı dalga boyu tespit edilmiştir.



Şekil 3.10: Agilent Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazı.

3.9.5. Akım-Voltaj Ölçümlerinin Alınması

I-V ölçümleri Şekil 3.11’de verilen sistem kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde gerçekleştirildi. İzlenen adımlar maddeler halinde aşağıda verilmektedir:

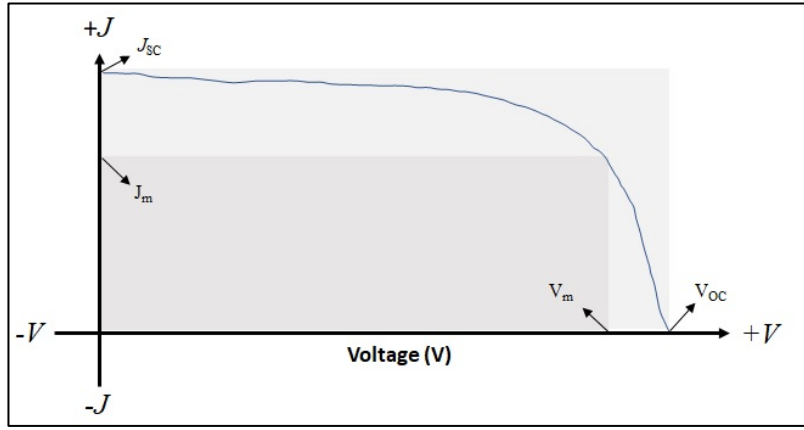
- i) I-V ölçümü almak için yarıiletken karakterizasyon cihazının anot (+) ucu serbest elektron kaynağı olarak kullanılan Pt kaplı FTO’ya, katot (-) ucu diğer uca bağlandı.
- ii) Yapay güneş ışığı altında, Keithley 4200-SCS yarıiletken parametreleri analiz cihazı ile 0.01 V aralıklarla akım değerleri ölçüldü.
- iii) Akım değerleri mA birimine çevrildi ve aktif alan değeri olan 0.25 cm^2 ye bölünerek akım yoğunluğu hesaplandı.
- iv) Akım yoğunluğu- voltaj garfıği çizilerek grafik altında kalan bölgeden verim hesapları yapıldı.



Şekil 3.11: Keithley 4200-SCS yarıiletken parametreleri analiz cihazı ve yapay güneş ışığı cihazı.

3.9.5.1. Güneş Hücrelerinin J-V Karakteristiği ve GH Parametreleri

Güneşten dünyamıza gelen ışınlar 1 m^2 alana ortalama 1000 W 'lık güç bırakmaktadır. Bu enerjiyi elektrik enerjisine çevirmek için yapılan güneş hücrelerinin verimleri güneş gücünün kalitesini belirlemede en büyük kriterdir. Verim hesaplaması yapılırken güneş ışığı altında akım-voltaj değişimlerinden yararlanılır. Verim hesaplamasında güneş hücresinin alanı önemlidir. Verim hesabı yapılırken akım mA 'ya, alan cm^2 'ye dönüştürülerek akım yoğunluğu voltaj grafiği çizilir. Bu grafik şematik olarak Şekil 3.12'de verilmektedir.



Şekil 3.12: Güneş hücresi voltaj- akım yoğunluğu diyagramı.

Şekil 3.12'de;

- V_m : Maksimum voltajı
- J_m : Maksimum akım yoğunluğunu
- V_{oc} : Açık devre gerilimini
- J_{sc} : Kısa devre akım yoğunluğunu göstermektedir.

Şekil 3.12'de verilen J-V eğrisi yardımıyla ölçülen J_m ve V_m değerlerinin çarpımı güneş hücresinin maksimum verim değerini verecektir.

Verim değerinin $J_{sc} \times V_{oc}$ 'ye oranı güneş hücresinin dolum faktörünü olan FF yi belirler. Hücre üzerinde seri direnç yüksek ise dolum faktörü azalır.

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3.4)$$

Dolum faktörü güneş hücresinin ideal yapıda olduğunu gösteren bir kriterdir. İdeal bir güneş hücresinin dolum faktörünün 1 olması öngürülsede günümüzde kullanılan malzemeler ile yapılan pillerde bu değerin altındadır.

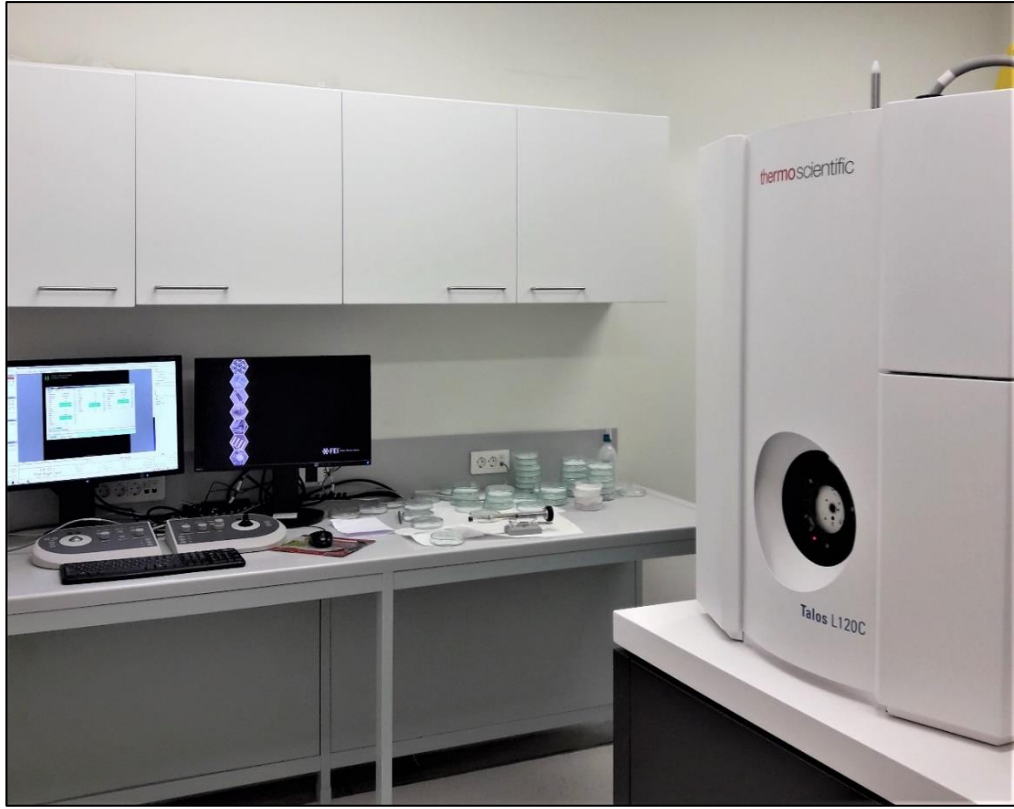
Bir güneş pilinin verimliliği olan η , P_i , giriş gücü ve A etkin alan olmak üzere pilden alınan maksimum gücün fotovoltaiik hücrenin üzerine düşen güneş ışıyım gücüne oranı olarak tanımlanır ve şu şekilde verilir:

$$\eta = FF \frac{I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_i \cdot A} \quad (3.5)$$

Bu tez çalışmasında 4 farklı CdX ve 3 farklı PbX olmak üzere toplam 7 farklı QD ile içerikleri Tablo 3.1’de verilen 5 farklı iyonik sıvı kullanılarak toplamda 35 farklı güneş hücresi yapılmış ve verimleri hesaplanmıştır.

3.9.6. Geçirimli Elektron Mikroskopisi

Bu tez kapsamında sentezlediğimiz PbXve CdX QD’leirn TEM görüntüleri Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi Elektron Mikroskopi laboratuvarında Şekil 3.13’te gösterilen Thermo Scientific TALOS L120C ile alınmıştır.



Şekil 3.13: Thermo Scintific TALOS L120C Geçirimli Elektron mikroskobu.

3.9.6.1. Geçirimli Elektron Mikroskobunun Çalışma Prensibi

Geçirimli elektron mikroskopisi görüntü alma ve kırılma tekniğini birlikte kullanılması ile malzemelerin nanoyapısal hatta pikoyapısal özelliklerini incelemek için kullanılan bir cihazdır. İncelenmek istenilen malzemenin üzerine gönderilen yüksek voltajda hızlandırılmış elektronların bir kısmı malzemenin boşluklu yapısından geçerken bir kısmı üzerinden yansır ya da soğrulur. Boşluklardan geçen elektronlar malzemenin altında bulunan ceta kamera sayesinde algılanarak beyaz olarak görünür, geçemeyen yerler siyah olarak görüntülenir. Görüntü almak için elektron demetini ayarlamak için elektromagnetik lensler, lensleri odaklamak için akım düzenleyiciler, görüntüdeki siyah beyaz zıtlığını arttırmak için yoğunlaştırıcı diyafram, saçılmalardan kaynaklı bulanıklığı azaltmak için objektif diyafram kullanılır. Net bir görgntü elde edilebilmesi için tüm ayarların birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir. FFT (Fast Fourier Transform) kameradan alınan görüntüler ile incelenen malzemelerin kristal yapıları tespit edilebilir[112-114].

3.9.6.2. Yüksek Kontrastlı TEM

Lantan hekzaborür (LaB6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka TALOS L120C model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile uygun diyaframlar kullanılarak atomik çözünürlükte görüntü almak mümkün olmuştur. Ayrıca tomografi opsiyonu yardımıyla numuneden farklı eğme (tilt) açılarıyla alınan görüntüler VELOX programı ile birleştirilerek numunenin yüksek çözünürlüklü görüntüleri elde edilebilmektedir.

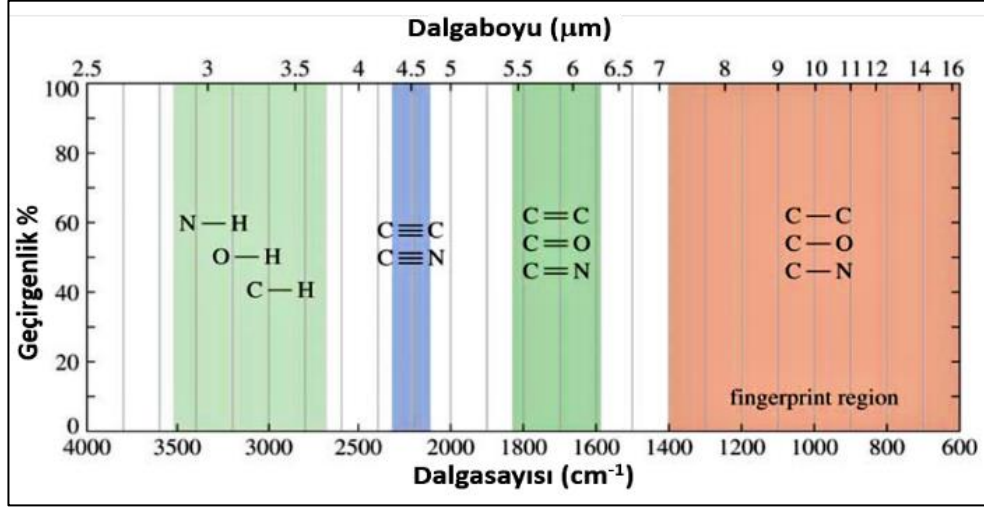
3.9.7. Fourier Dönüşümlü - Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

Kızıl ötesi spektrum alınırken, malzemelerin kendi aralarında bir bağ oluşturduğunu kanıtlamak için sırasıyla QD'ler, ligand değişikliği için kullanılan MPA, ligandları değiştirilmiş QD'ler, TiO_2 ve ligandları değiştirilerek KBT ile TiO_2 yapıya depolanmış QD'ler olarak 5'er farklı ölçüm alınmıştır. Ölçümler Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Araştırma laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.14'e gösterilen Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR Spectrometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil. 3.14: Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR Spectrometer cihazı.

3.9.7.1. Kızıl Ötesi Spektrometre Teorisi



Şekil 3.15: IR Spektrumunda dalga sayısı ve dalga boyuna karşılık geçirgenliğini gösteren şema grafiği.

Işık spektrumunda kızıl ötesi bölge 0.77-1000 μm dalga boyunu, dalga sayısı olarak 12800-10 cm^{-1} aralığındaki ışınları içerir. Kızıl ötesi spektrumu 3 grupta incelenir. Tablo 3.2’de bu grupların dalga boyları, dalga sayıları ve frekansları gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Kızılötesi spektrumun bölümlerine göre dalga boyu, dalga sayısı ve frekans değerleri tablosu.

IR Spektrumu	Dalga boyu (μm)	Dalga Sayısı (cm^{-1})
Yakın IR	0.78–2.5	12800-4000
Orta IR	2.5–50	4000–200
Uzak IR	50–1000	200–10

IR spektroskopisinde en çok kullanılan bölüm orta IR ışınımının olduğu 4000-670 cm^{-1} bölgesidir. Bu bölgede organik bileşikler tanımlıdır. Organik bileşiklerin yaptıkları soğurmanın pik ve dip değerleri atomlar arası yaptıkları kimyasal bağların türüne göre değişir. Her bir bileşiğin bağlanma enerjisi farklı olduğu için görülen pik ve dip değerleri atomların ve moleküllerin birbirleri ile hangi bağı

yaptığını tanımlamaya olanak sağlamaktadır. Şekil 3.15'te IR spektrumunun bölgeleri tanımlanmıştır.[115].

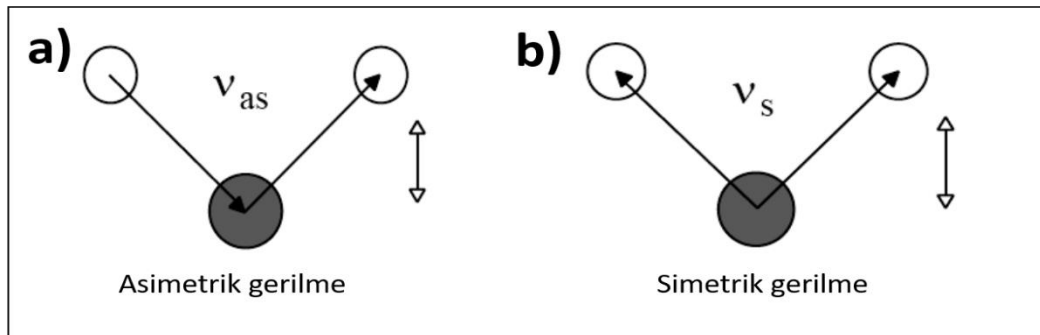
3.9.7.2. Titreşim ve Dönme Sırasında Dipol Değişimleri

İnfrared soğurması moleküllerin ışık ile uyarılma sonucunda kimyasal bağları arasındaki titreşim ve dönme hareketlerinden kaynaklanan enerji farklılıklarının bir sonucudur. Bu soğurma molekülün titreşim ya da dönme hareketi ile dipol momentinin artması sonucu gelen ışığın elektrik alanında değişikliğe neden olur ve molekül içerisindeki bağların eylmesine ya da gerilmesine sebep olur. Her bir kimyasal bağın eğilme ve gerilme titreşim pik ve dip değerleri spektrumun karakteristik bir dalga boyunda gerçekleştiğinden molekül yapısına kimyasal tepkimeler sonucu bağlanan ya da ayrılan atomları tayin etmek için kullanılmaktadır.

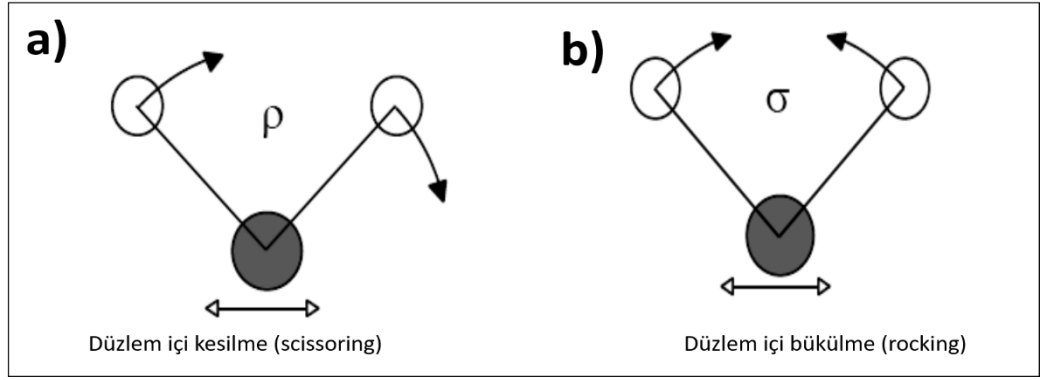
Gerilme (stretching) titreşimleri: Gerilme titreşimleri atomlar arası mesafenin uyarılma ile artıp azalmasından kaynaklanır. İki çeşit gerilme vardır. Bunlar Asimetrik gerilme ve Simetrik gerilmedir.

Eğilme (bending) titreşimleri: Eğilme titreşimleri moleküldeli farklı atomların arasındaki mesafenin değişmeden, açıların değişmesi sonucu oluşurlar. Dört çeşit eğilme titreşimi vardır. Bunlar kesilme (scissoring), bükülme (rocking), sallanma (wagging) ve burulma (twisting) titreşimleridir.

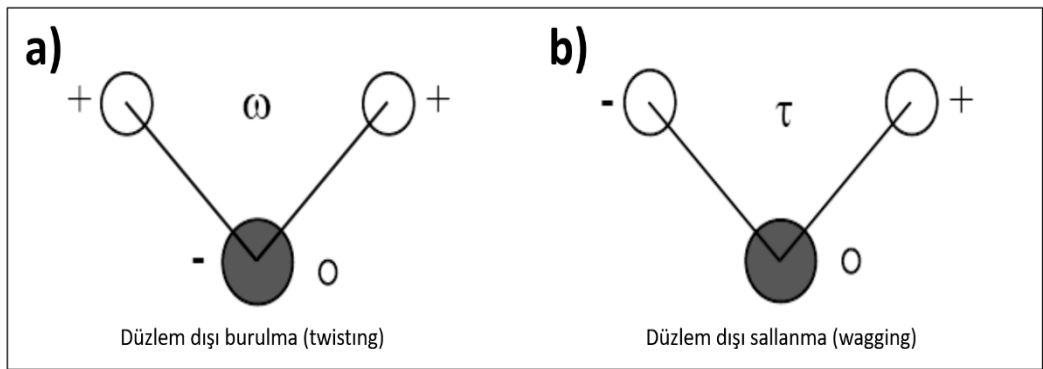
Titreşim çeşitleri şekil 3.16, 3.17 ve 3.18'de gösterilmiştir. Tüm titreşimler en az üç atomlu moleküller arasında görülen titreşimlerdir. Ek olarak merkez atomlu bir molekülün etrafındaki atomlarla yaptığı titreşimler birbirleri ile etkileşime girebilirler. Buna birleşme ya da kaplin olayı denir. Kaplin sonucu titreşimlerin tipleri değişir[116].



Şekil 3.16: Düzlem içi gerilme hareketleri a) asimetrik gerilme b) simetrik gerilme.



Şekil 3.17: Düzlem içi eğilme hareketleri a) kesilme, b) bükülme.



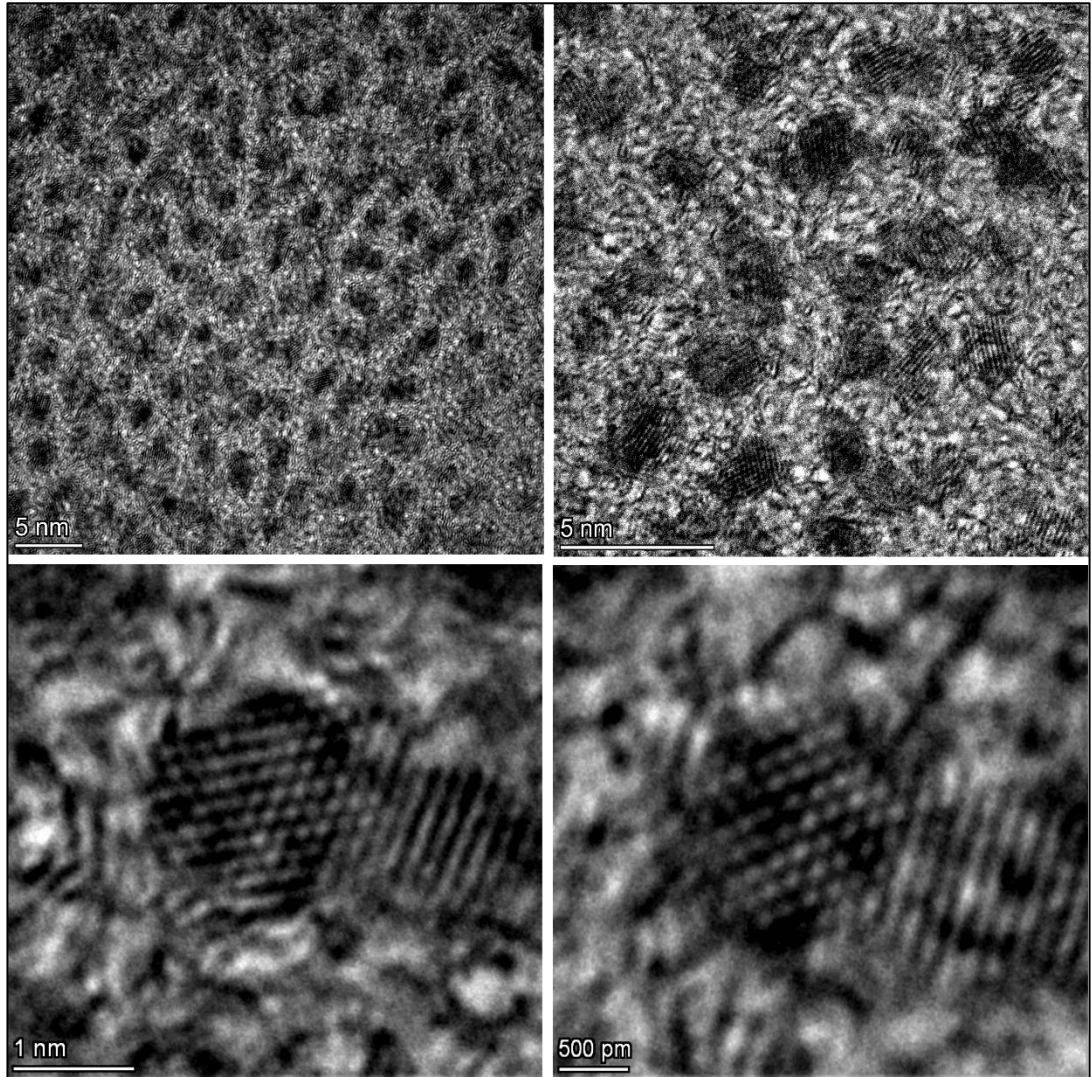
Şekil 3.18: Düzlem dışı eğilme hareketleri a) burulma, b) sallanma.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

Üçüncü bölümde anlatıldığı şekilde sentezlenen ve toluen içersinde izole edilen QD'ler TEM ölçümleri için karbon kaplı bakır gridlerin mat yüzeylerine damlatılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Gridler tutucuya koyularak 120 kV voltaj değerinde incelendi.

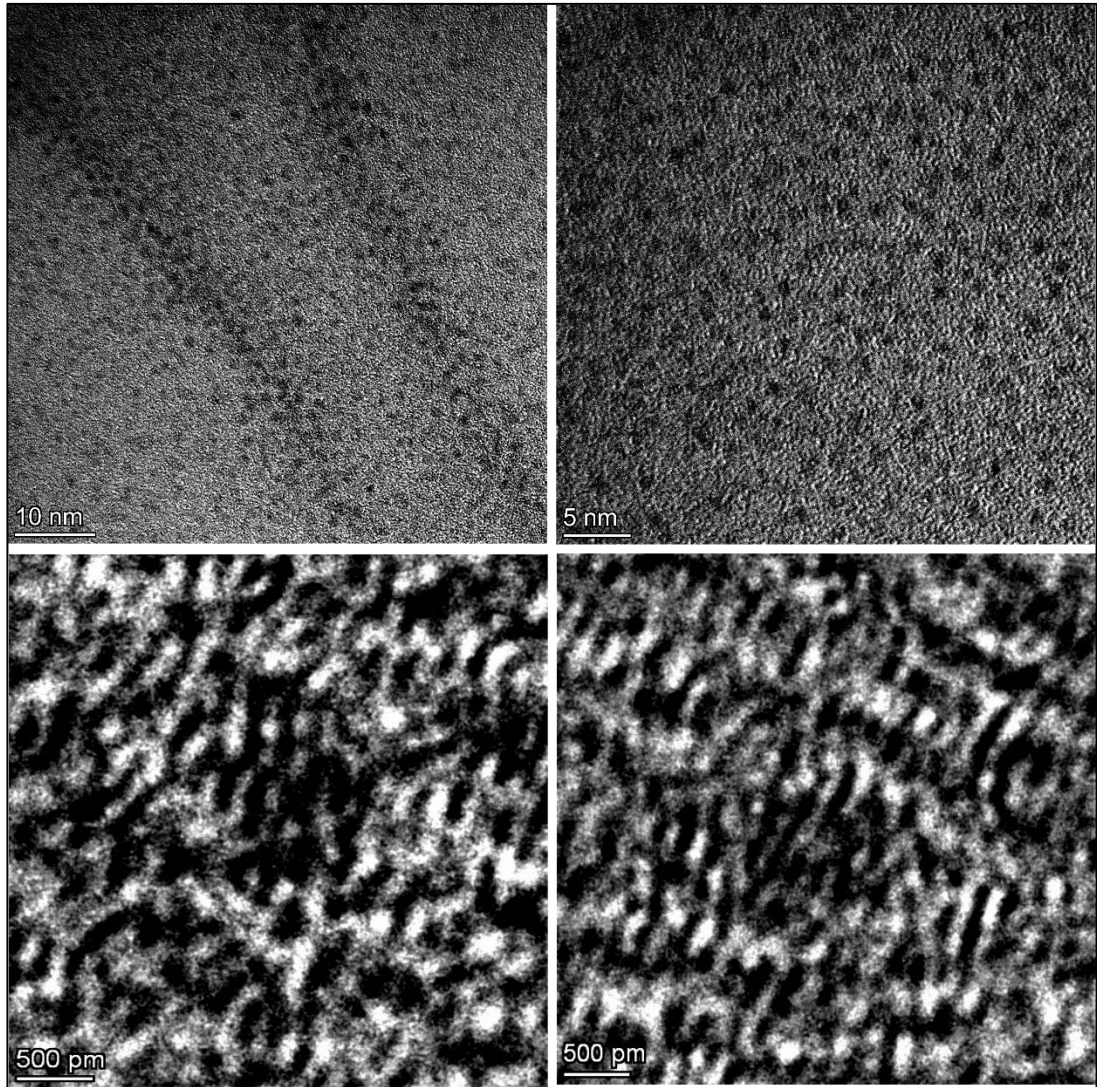
4.1.1. CdSe QD'lerin TEM Görüntüleri



Şekil 4.1: CdSe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.

Şekil 4.1’de CdSe QD’lerin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinin analizinden CdSe QD’lerin boyutları 1 nm ile 2 nm arasında değişen büyüklüklerde ölçülmüştür. Atomik çözünürlüklerinde kristal yönelimleri sol en alt görüntü için [111] ve sağ en alt görüntü için [100], [010] olarak görülmektedir[117].

4.1.2. CdS QD’lerin TEM Görüntüleri

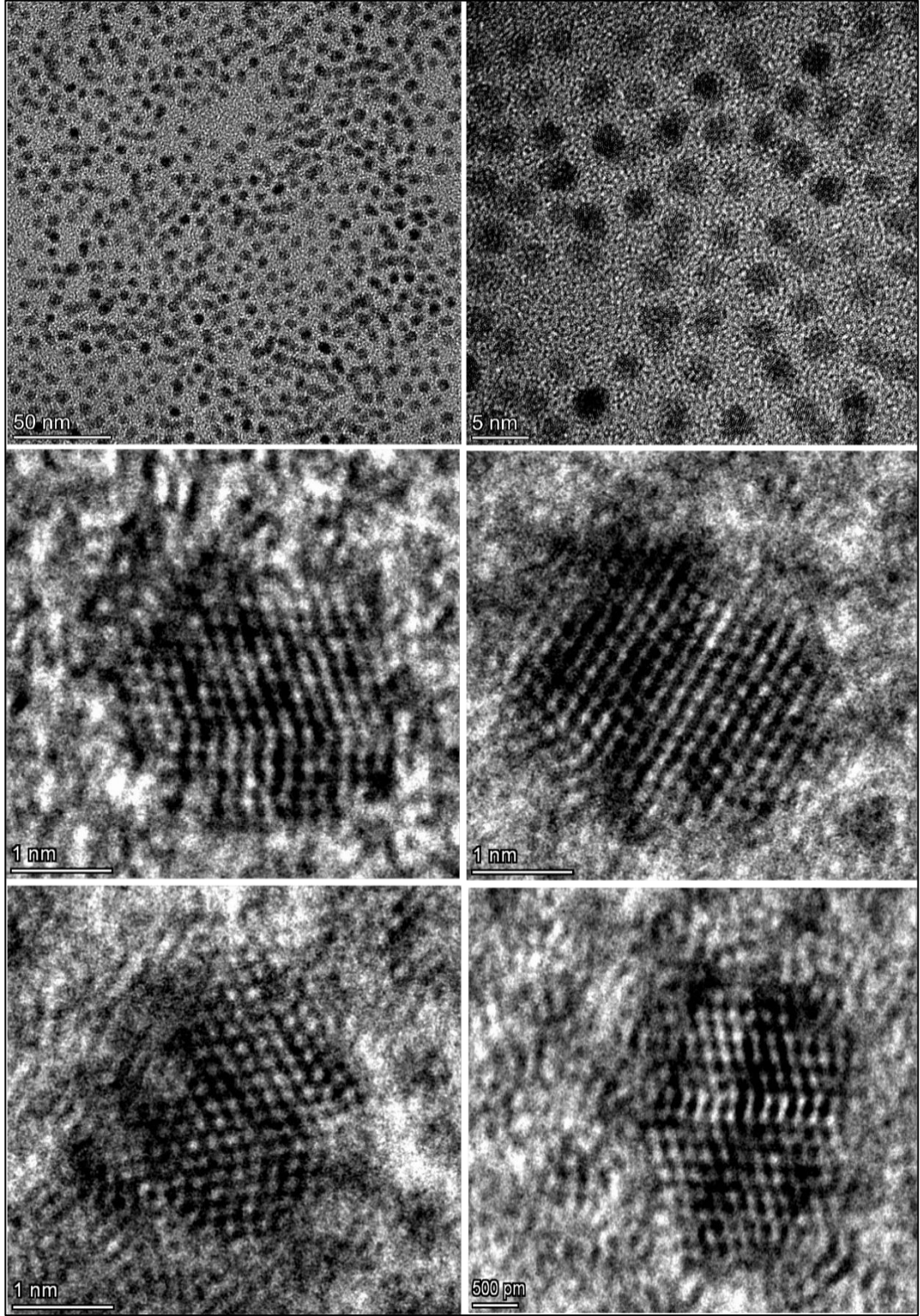


Şekil 4.2: CdS QD’lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.

Şekil 4.2’de CdS QD’lerin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinin analizinden CdS QD’lerin boyutları boyutları 1 nm

ve altında değişen büyüklüklerde ölçölmüřtür. Atomik çözünürlüklerinde kristal yönelimleri [010] olarak görölmüřtür[118].

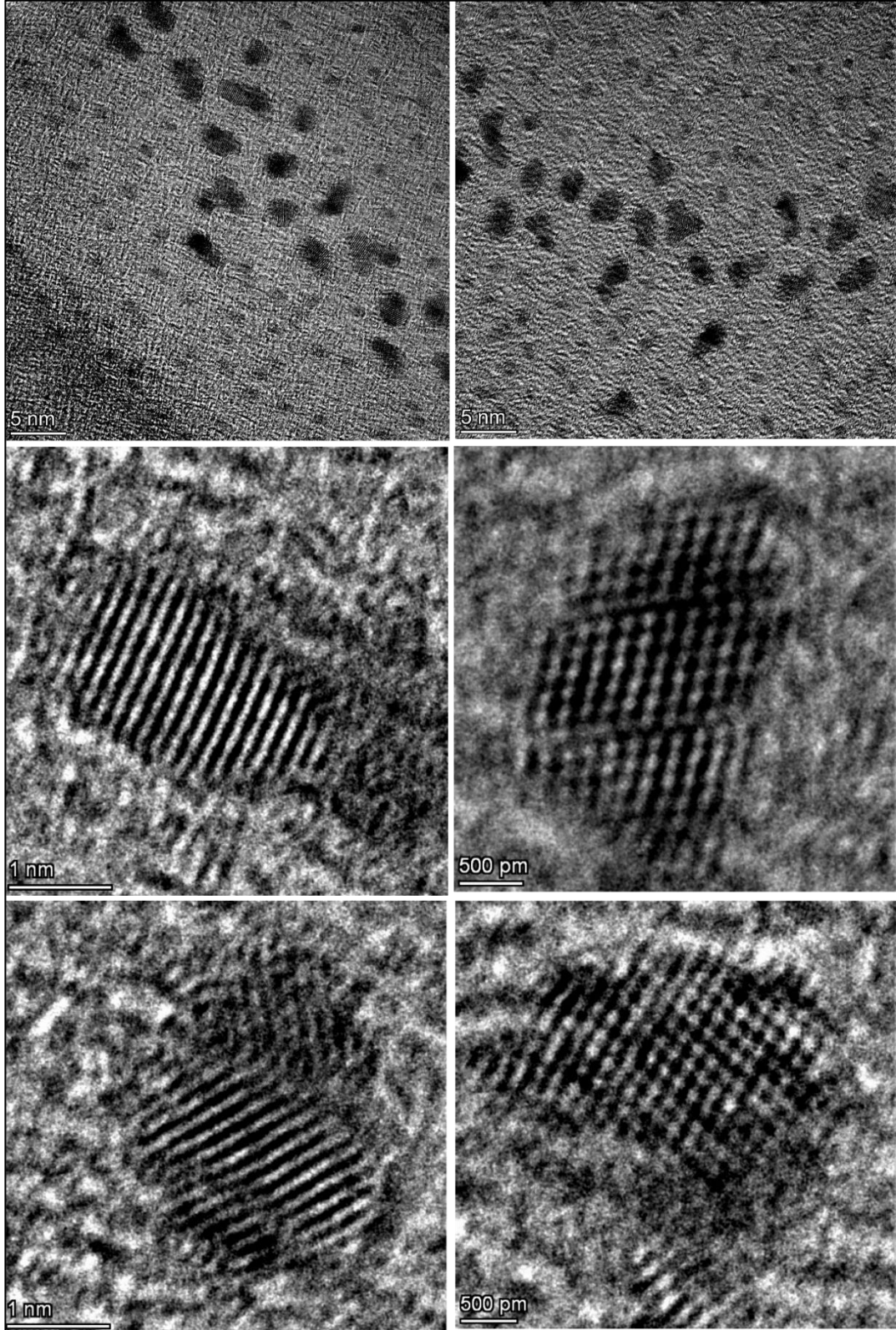
4.1.3. CdTe QD'lerin TEM Görüntüleri



Şekil 4.3: CdTe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.

Şekil 4.3'te CdTe QD'lerin farklı büyütmelemlerde alınmış TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinin analizinden CdTe QD'lerin boyutları 2 nm-2.5 nm aralığında ölçülmüştür. Şekil 4.3'te orta sağ [111], sol alt $[1\bar{1}\bar{1}]$ orta sol ve sağ alt [020] kristal düzlemleri daha fazladır[119].

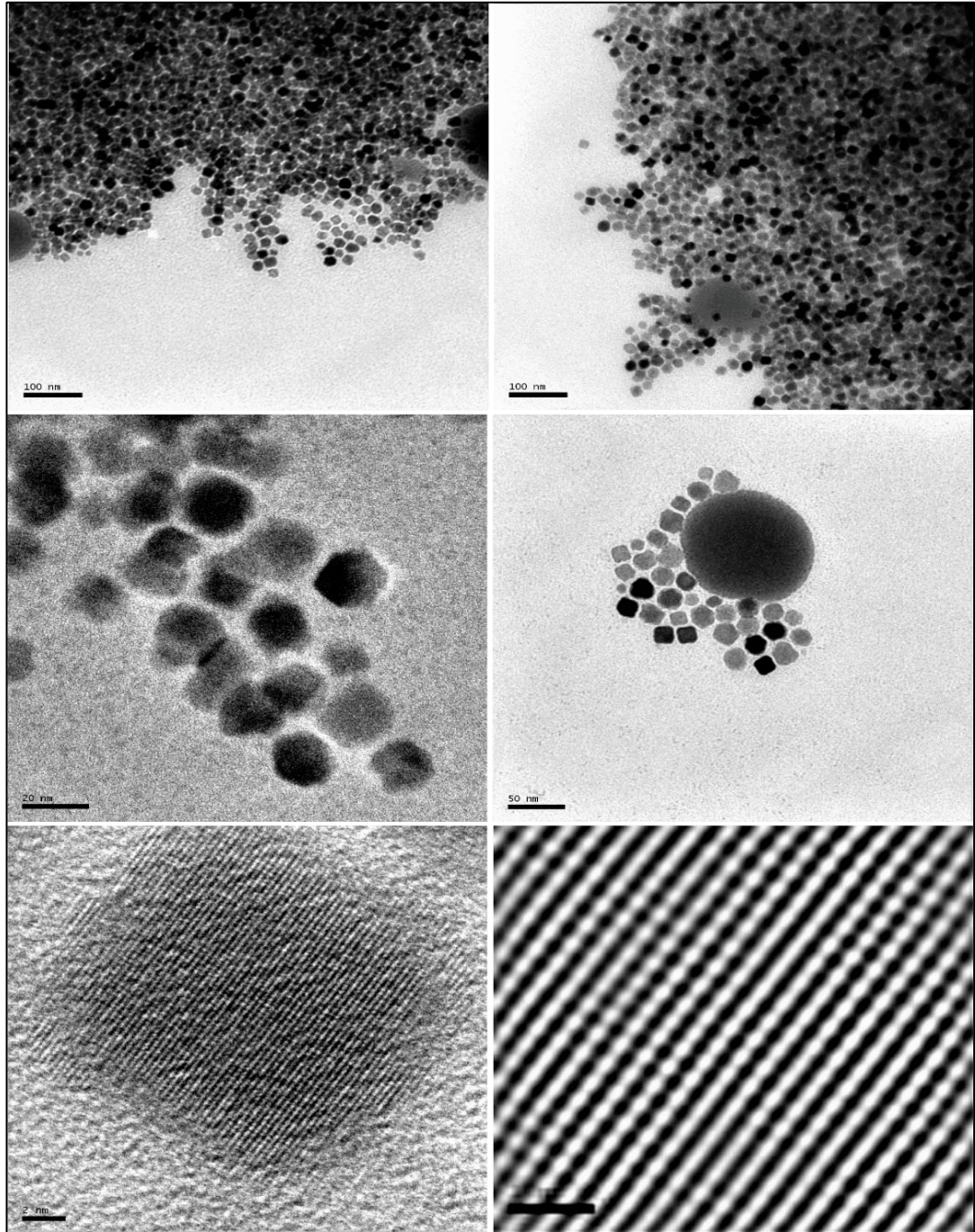
4.1.4. CdSe/CdS QD'lerin TEM Görüntüleri



Şekil 4.4: CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin farklı büyütmelerde çekilen TEM fotoğrafları.

Şekil 4.4'te CdSe/CdS farklı büyütmelede alınmış TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinin analizinden CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin boyutları Parçacık boyutları 1.5nm - 2.5nm arasında değişen büyüklüklerde ölçülmüştür. Buradan, CdSe QD'lerin boyutlarını 1-2 nm ve CdS QD'lerin boyutlarını 1 nm ve altında olduğu göz önüne alındığında, CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapının oluştuğunun bir kanıtı olarak görülmüştür. Atomik çözünürlüklerinde kristal yönelimleri sol orta [101], sağ orta [111], sol alt [$1\bar{1}\bar{1}$] ve sağ altta [$1\bar{1}1$] olarak görülmüştür.

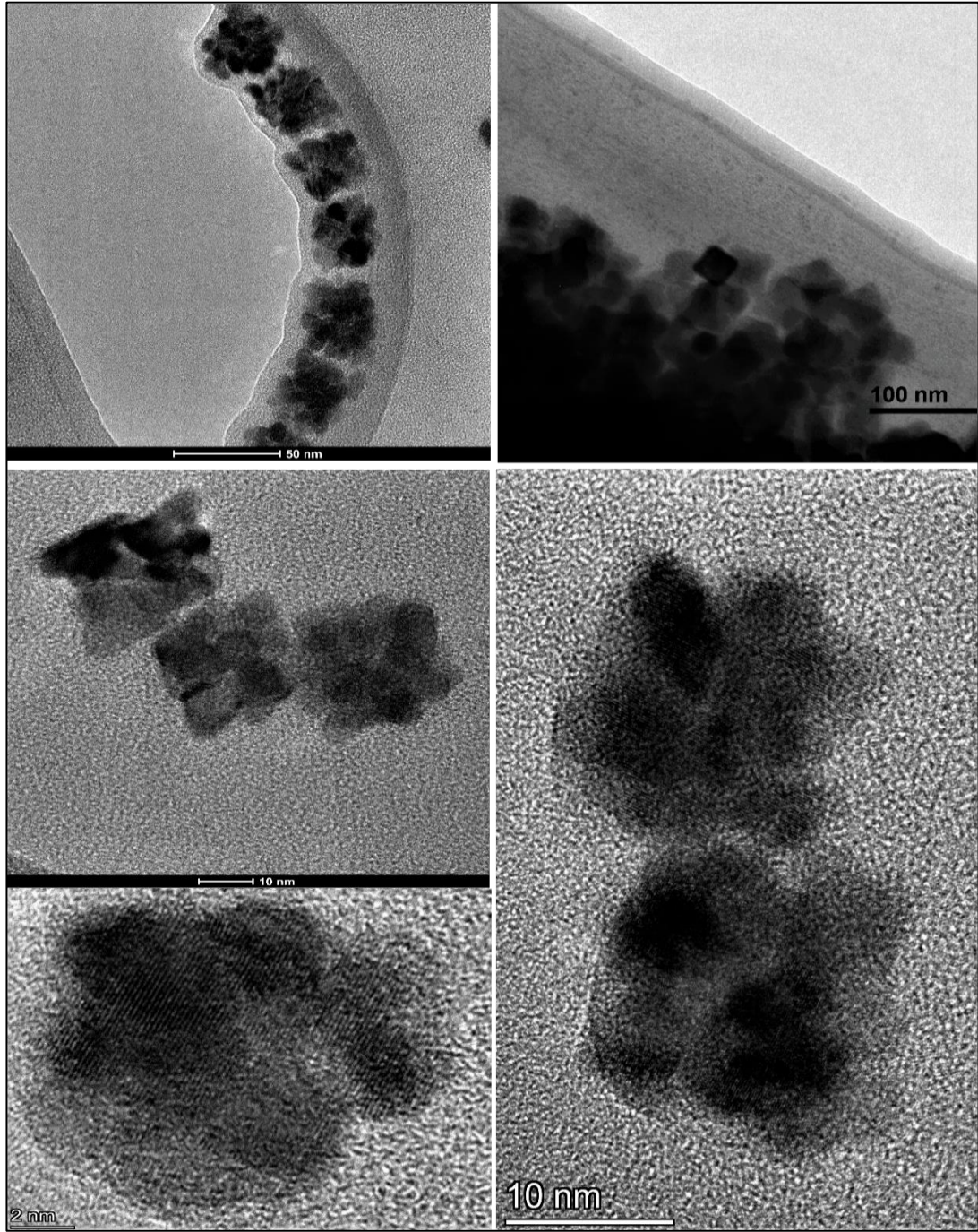
4.1.5. PbSe QD'lerin TEM Görüntüleri



Şekil 4.5: PbSe QD'lerin farklı büyütmelelerde çekilen TEM fotoğrafları.

Şekil 4.5'te PbSe QD'lerin farklı büyütmelelerde elde edilmiş TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerin analizinden PbSe QD'lerin boyutlarının 14-18 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Atomik çözünürlüklerinde düzgün kübik yüzey kristal yönelimleri [110] olarak görülmüştür[119].

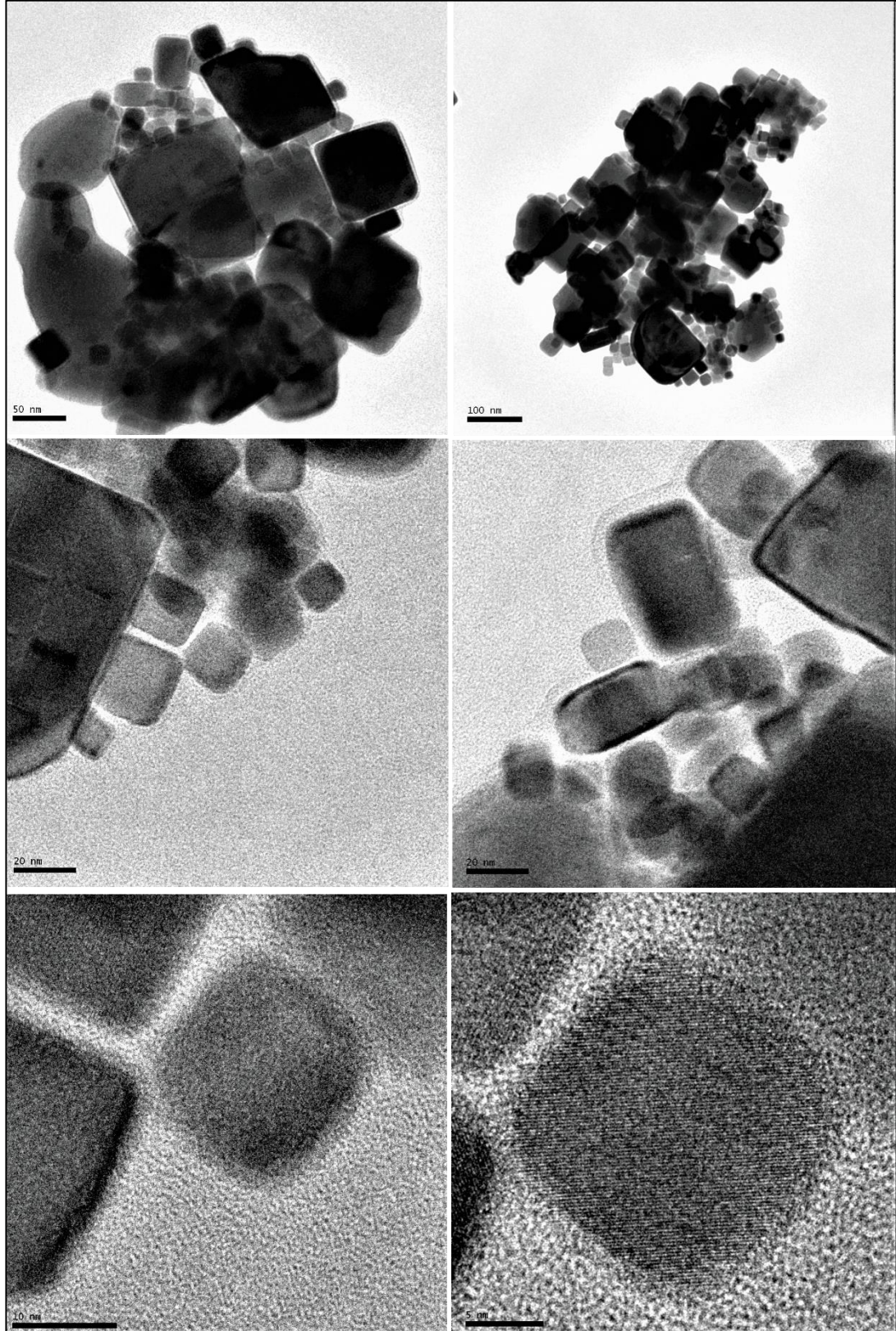
4.1.6. PbS QD'lerin TEM Görüntüleri



Şekil 4.6: PbS QD'lerin farklı büyütmelerde çekilen TEM Fotoğrafları.

Şekil 4.6'da PbS QD'lerin farklı büyütmelerde elde edilmiş TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerin analizinden PbS QD'lerin boyutları ortalama 12 nm olarak ölçülmüştür. Atomik çözünürlüklerinde kristal yönelimleri [101] olarak görülmüştür[120].

4.1.7. PbTe QD'lerin TEM Görüntüleri



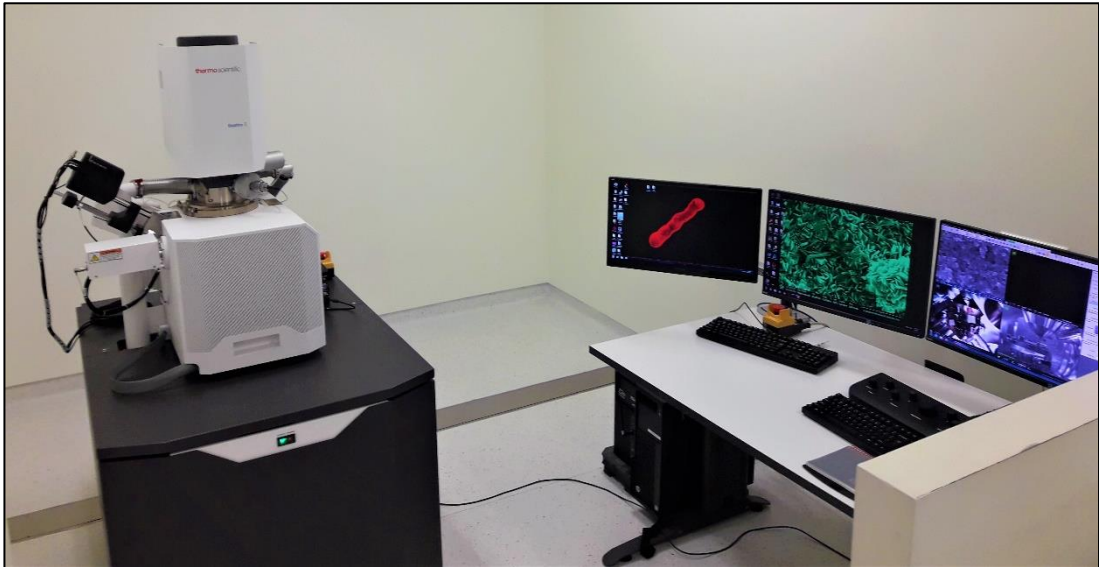
Şekil 4.7: PbTe QD'lerin farklı büyütme ölçeklerinde çekilen TEM fotoğrafları.

Şekil 4.7’de PbTe QD’lerin farklı büyüttmelerde elde edilmiş TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerin analizinden PbTe QD’lerin boyutlarının 9-17 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Dikdörtgen görünümlü ve 35 nm üzeri yapılar PbTe QD’lerin birleşik durması sebebiyle büyük ve farklı yapılarda görülmektedir. Atomik çözünürlüklerinde düzgün kübik yüzey kristal yönelimleri [110] olarak görülmüştür[119].

4.2. TiO₂ Macun ve TiCl₄ Katmanlarının SEM Görüntüleri

TiO₂ macun ve TiCl₄ katmanların taramalı elektron mikroskopi görüntülemeleri Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi Elektron mikroskopi laboratuvarında Şekil 4.8’de gösterilen sistem kullanılarak alınmıştır.

Ölçümler için örnekler şu şekilde hazırlanmıştır. TiO₂ ve TiCl₄ ile kaplanmış FTO camlar 1cm x 1 cm ebatlarında kesilerek alüminyum tutucuların üzerlerine karbon bant ile yapıştırılarak yüzey Layca EM ACE200 cihazı ile 35 nm altın kaplanmıştır. Kaplama sonrası numuneler Taramalı elektron mikroskobu Thermo Scientific Quattro S içerisine alınarak yüksek vakum (1.10^{-3} Pa) ve 30 kV luk voltaj altında ikincil elektron dedektörü ile görüntülenmiştir.

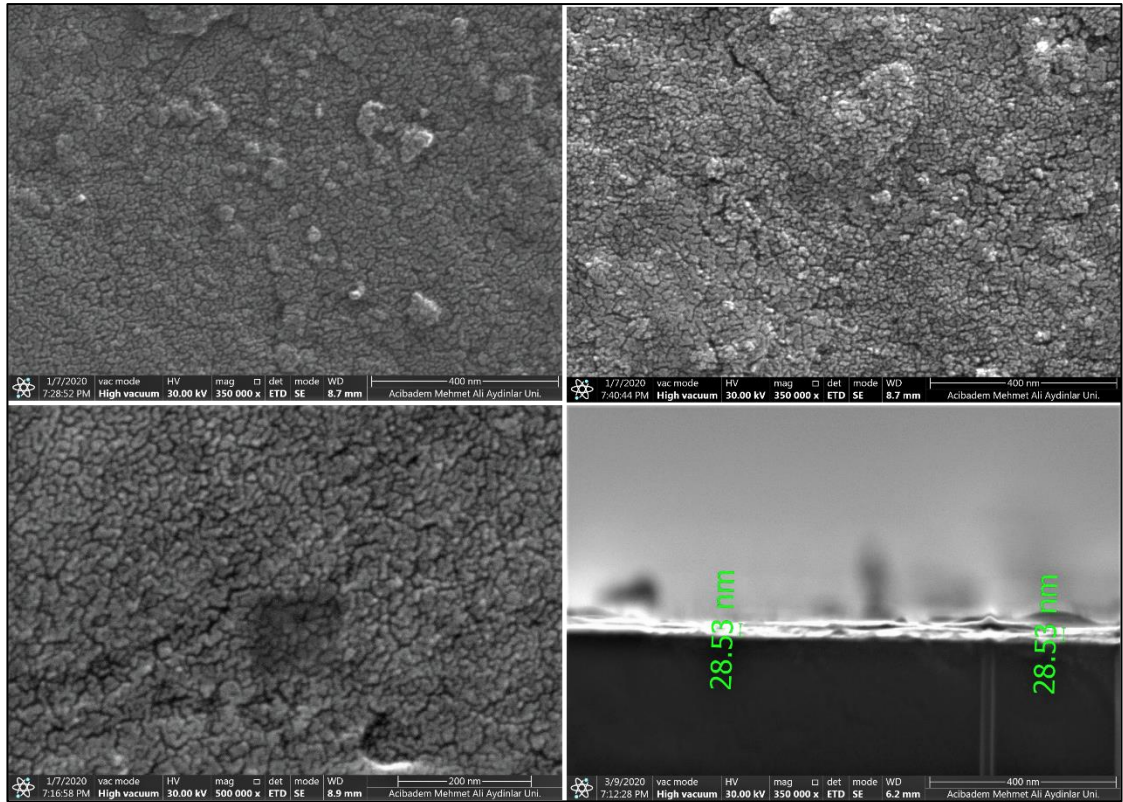


Şekil 4.8. Thermo Scientific Quattro S taramalı elektron mikroskobu.

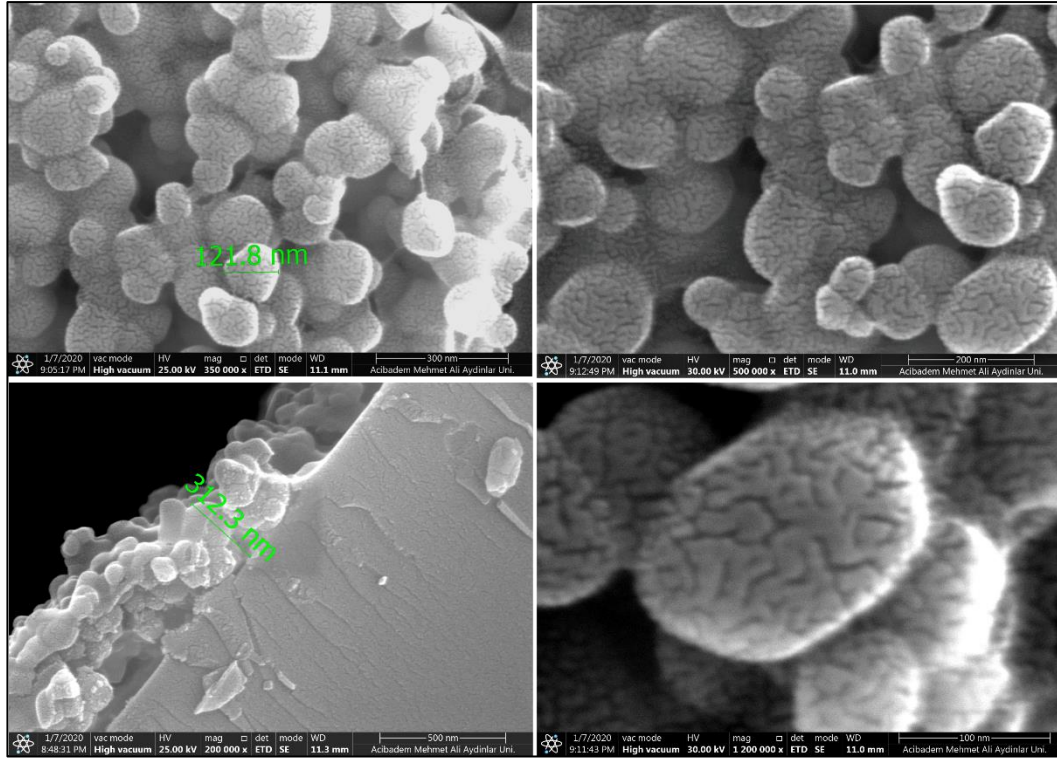
FTO üzerine sulu çözelti TiCl₄ kaplanması üzerine uygulanacak TiO₂ macunun daha iyi tutunmasına ve boşluklardan elektron kaçaklarının olmasını engellediği için

uygulanmaktadır. FTO kaplı cam üzerine büyütülen farklı TiCl_4 katmanlarına ait SEM görüntüleri ve kesit görüntüsü Şekil 4.9 de verilmektedir. SEM görüntülerinden yüzeyin tamamen kaplandığı gözlenirken kesit görüntüsünden ise kaplanan TiCl_4 katmanının 28.53 nm kalınlıkta olduğu ölçülmüştür.

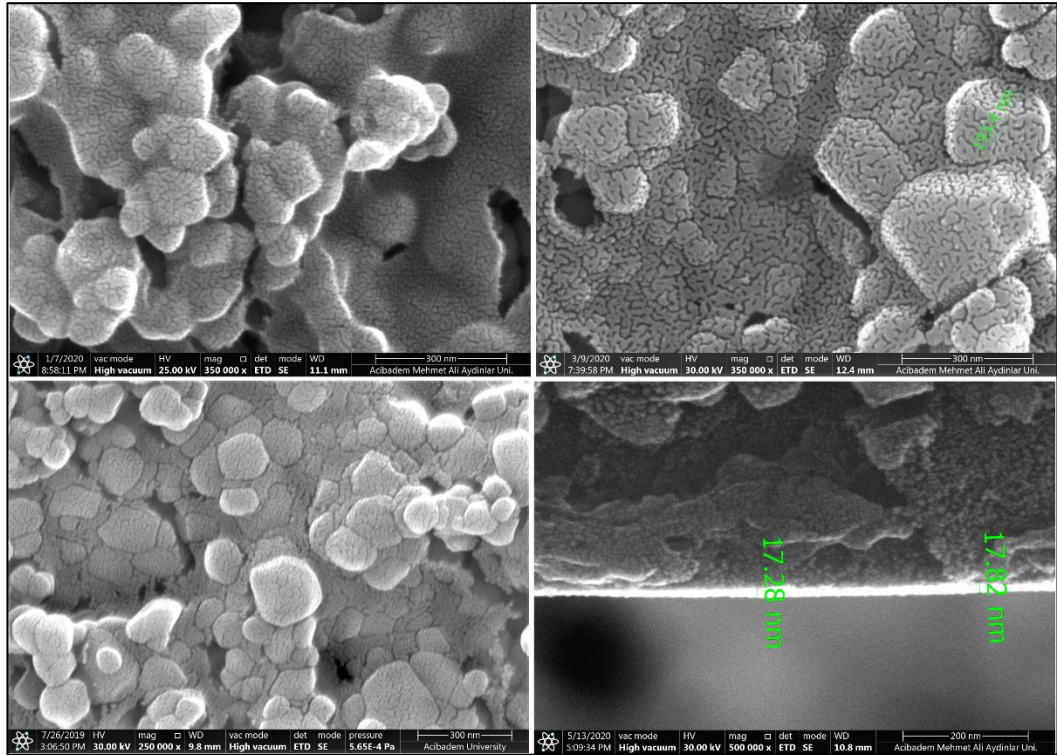
TiCl_4 katman üzerine Doctor Blade yöntemiyle uygulanan TiO_2 katmanının SEM görüntüleri ve kesit görüntüsü Şekil 4.10’da verilmektedir. SEM görüntülerinden TiCl_4 katmanı üzerinde büyütülen TiO_2 katmanındaki parçacık boyutlarının 50 nm ile 140 nm arasında değişiklik gösterdiği görülmüştür. Kesit üzerinden bakıldığında 312.3 nm TiO_2 katmanı oluştuğu, bunun 2-3 parçacığın kalınlığına denk geldiği görülmüştür.



Şekil 4.9: FTO üzerine TiCl_4 kaplamasının farklı büyütmelerde ve kesitinden çekilen SEM fotoğrafları.



Şekil 4.10: TiCl_4 ince film üzerine Dr. Blade tekniği ile oluşturulmuş TiO_2 macunun farklı büyütmelerde ve kesitinden çekilen SEM fotoğrafları.



Şekil 4.11: Dr. Blade tekniği ile oluşturulmuş TiO_2 macunun üzerine TiCl_4 şoklanmış yapının farklı büyütmelerde ve kesitinden çekilen SEM fotoğrafları.

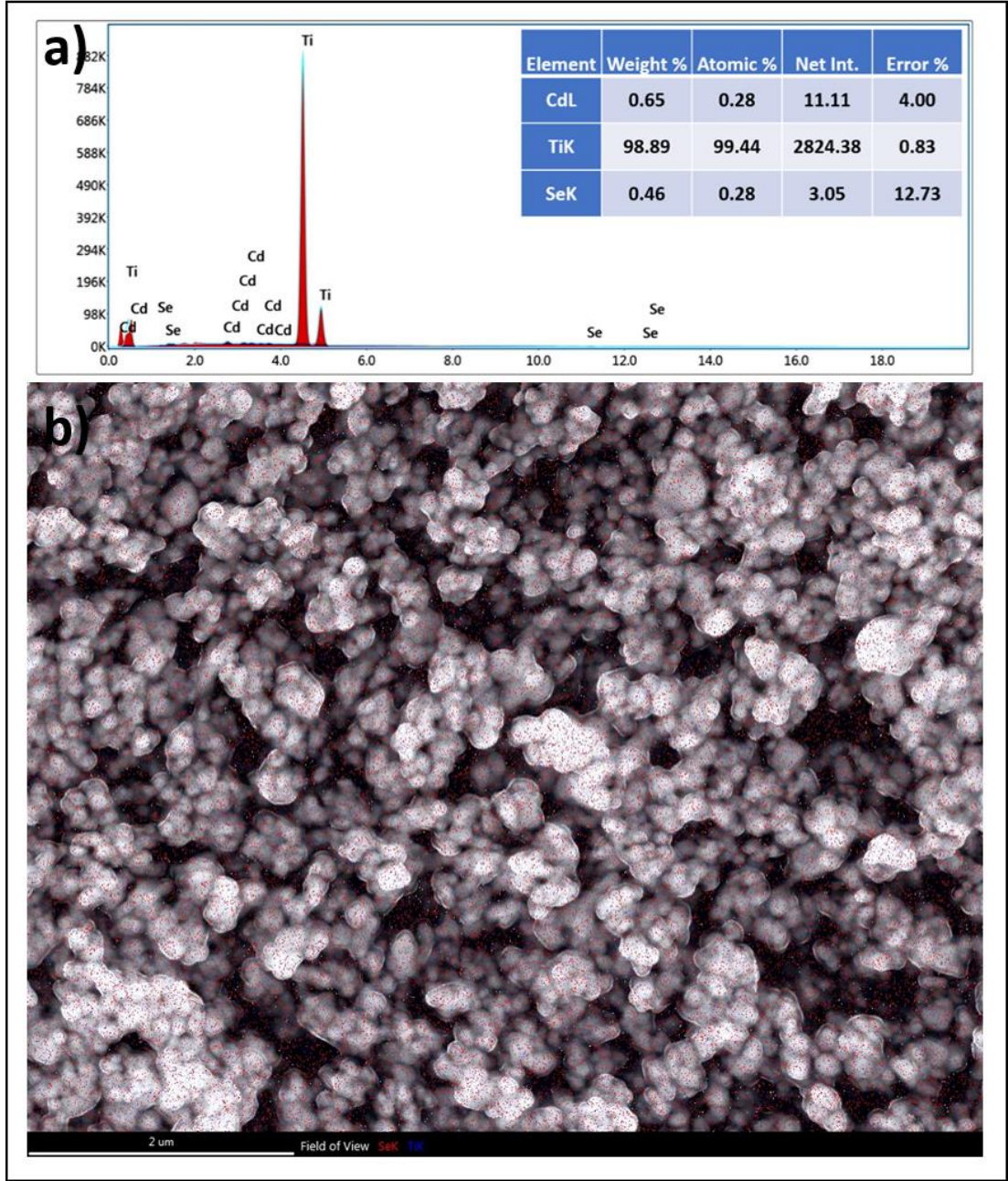
Doktor Blade tekniği ile oluşturulan yüzeyin asidik ve çözücülerden etkilenmemesi ve dağılmaması için uygulanan TiCl_4 ile şoklanmış yapının SEM görüntüleri Şekil 4.11’de verilmektedir. Bu SEM fotoğraflarından TiO_2 parçacıkların bir tutkal ile birbirine yapıştırılmış görüntüsü ortaya çıkmaktadır. Kesit görüntüsünden ise yaklaşık olarak 17.5 nm lik bir katman oluştuğu görülmektedir.

4.3. TiO_2 Macun Üzerine Depolanmış Ligantları Değiştirilmiş QD’lerin EDS Analizi ve Haritalandırılma Ölçümleri

Kimyasal banyo tekniği ile FTO kaplı cam üzerine, TiCl_4 ile şoklanarak, TiO_2 macuna depolanmış QD’ler 1cm’ye 1cm kesilerek SEM örnek tutucularına yerleştirilmiştir. Yeni nesil SEM cihazlarında kullanılan düşük vakum X ışını konisi, elektron tabancasının başına takılarak 100 Pa basınçta altın kaplama yapmadan EDS analizi ve haritalandırma yapmamıza olanak sağlamıştır. Bu şekilde ölçüm yapmaktaki amacımız altın kaplamadan gelecek olan yüksek enerjili elektronların analiz sonucunu etkilememesini sağlamak ve numune yüzeyinde elektron birikimini önleyerek görüntünün parlamamasını sağlamaktır. EDS ölçümleri Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi Elektron mikroskopi laboratuvarında Thermo Scientific Quattro S ile entegre edilmiş EDAX EDS analiz dedektörü ile alınmıştır.

TiO_2 macun üzerine depolanmış CdSe QD yapısına ait EDS spektrumu ve elementel haritası Şekil 4.5 te verilmektedir. EDS analizinde atomik yüzdelere Cd için % 0.28 ve Se için % 0.28 olarak ölçülmüştür. Bu eşit oran Cd ve Se elementlerinin birleşerek CdSe molekülünü oluşturduğunun ve tepkimeye girmeyen malzemenin kalmadığının bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır. Haritalandırma fotoğrafında CdSe QD’lerin TiO_2 yüzeye eşit bir şekilde dağılımını görülmüştür.

4.3.1. TiO₂ Macun ile CdSe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması

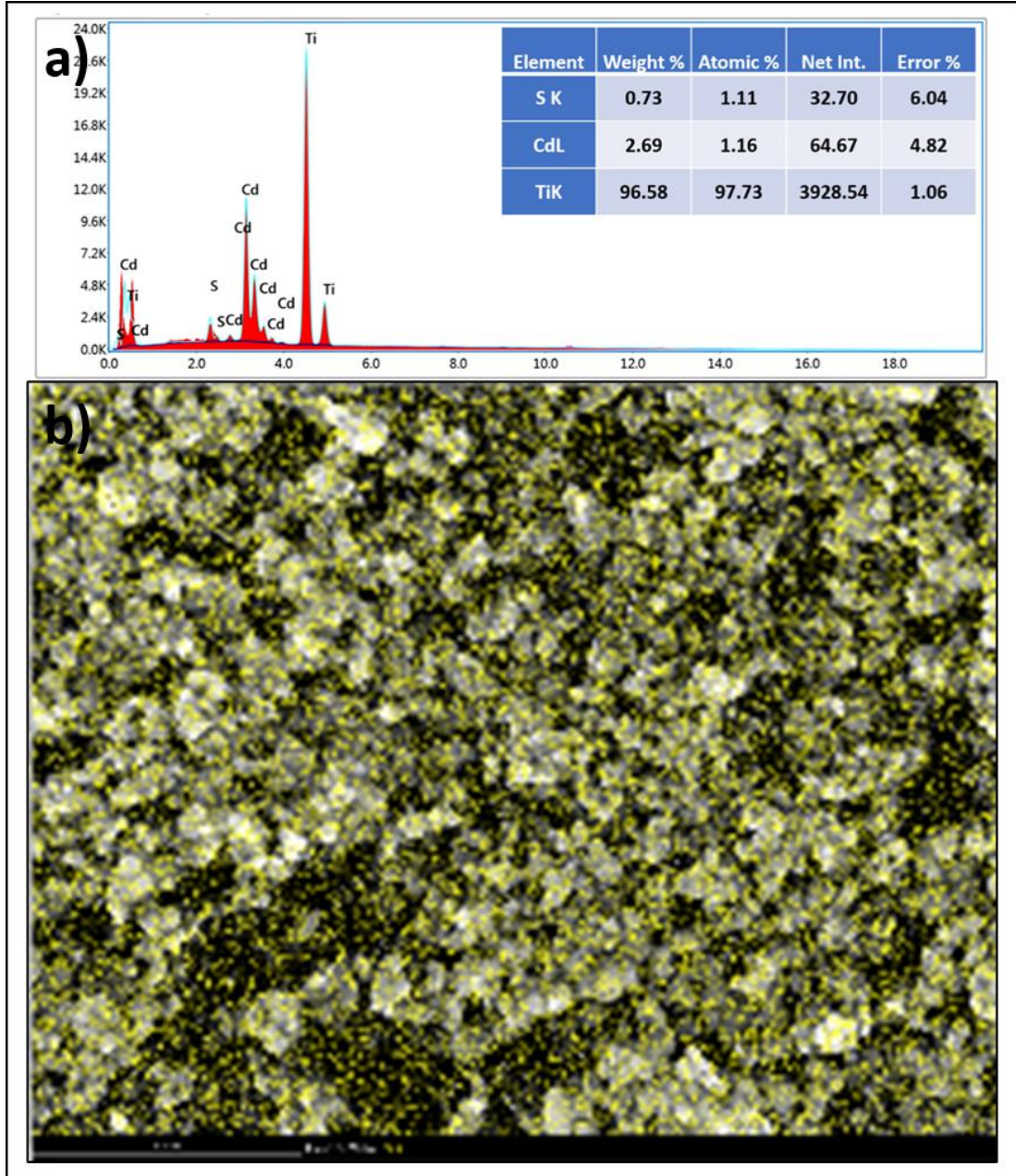


Şekil 4.12: TiO₂ üzerine KBT ile depolanmış CdSe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

TiO₂ macun üzerine depolanmış CdS QD yapısına ait EDS spektrumu ve elementel haritası Şekil 4.12'de verilmektedir. EDS analizinde atomik yüzdeler Cd için % 1.16 ve S için % 1.11 olarak ölçülmüştür. Oranlardaki % 0.05 lik farkın CdS QD'lerin boyutlarının çok küçük olmasından ve Cd ve S atomlarının elektron

yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanabilir ve ihmal edilebilir seviyededir. Haritalandırma fotoğrafında CdS QD'lerin TiO_2 üzerinde eşit olarak dağıldığı, çukur bölgelerde biriktiği görülmüştür.

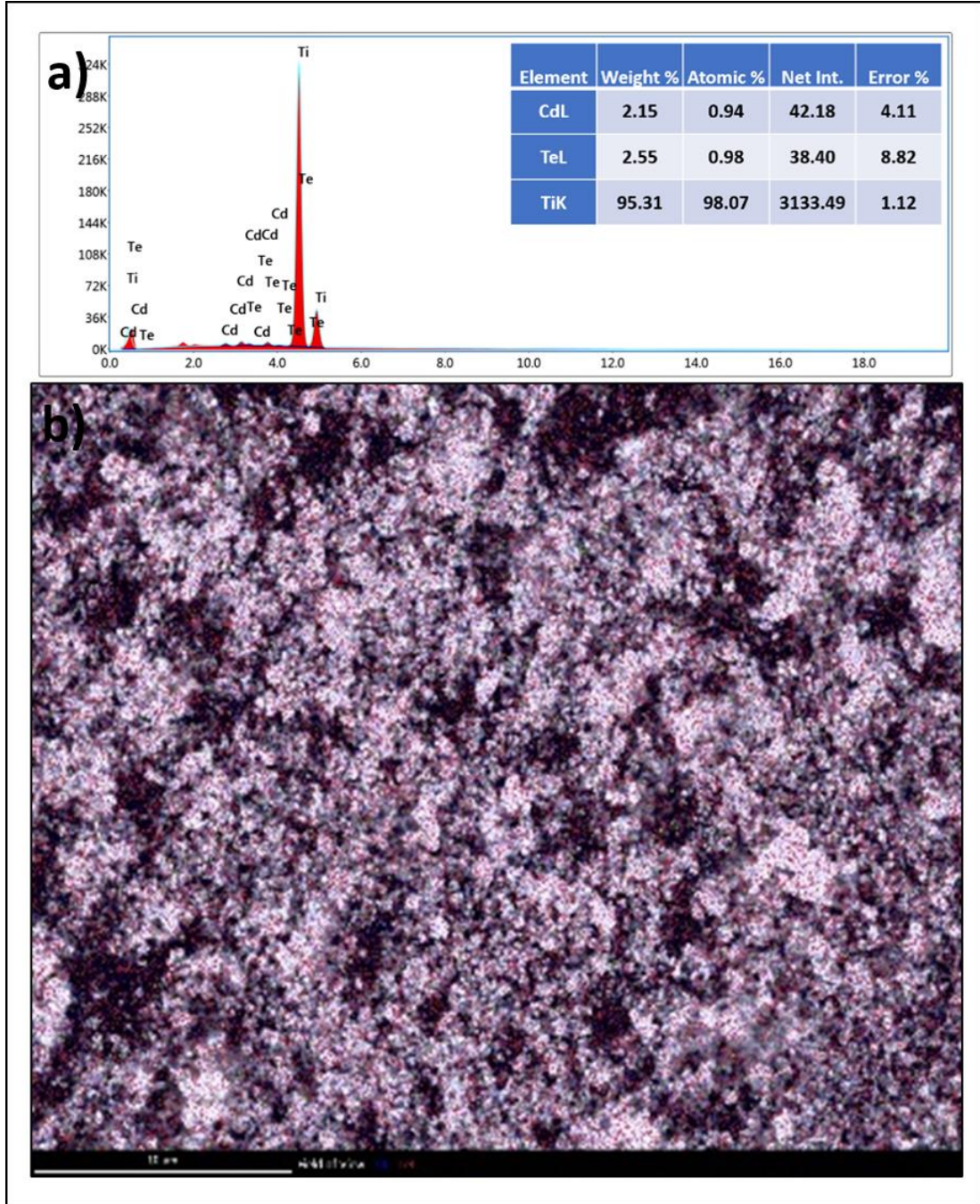
4.3.2. TiO_2 Macun ile CdS QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması



Şekil 4.13: TiO_2 üzerine KBT ile depolanmış CdS QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

TiO₂ macun üzerine depolanmış CdS QD yapısına ait EDS spektrumu ve elementel haritası Şekil 4.13 te verilmektedir. EDS analizinde atomik yüzdelere Cd atomu için % 0.94 ve Te atomu için % 0.98 olarak ölçüm alınmıştır. Atomik oranlarda çıkan % 0.04 lük fark ihmal edilebilir bir düzeydedir. Bu iki elementin öngörülen hata payları arasındaki oran yaklaşık olarak % 4 seviyelerinde olduğunu düşündüğümüzde CdTe QD'lerin dışında açıkta fazladan Cd veya Te atomlarının kalmadığı söylenebilir. Haritalandırma fotoğrafında CdTe QD'lerin TiO₂ yüzeyine eşit olarak dağıldığı, boşluklarda birikim yaptığı görülmüştür.

4.3.3. TiO₂ Macun ile CdTe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması

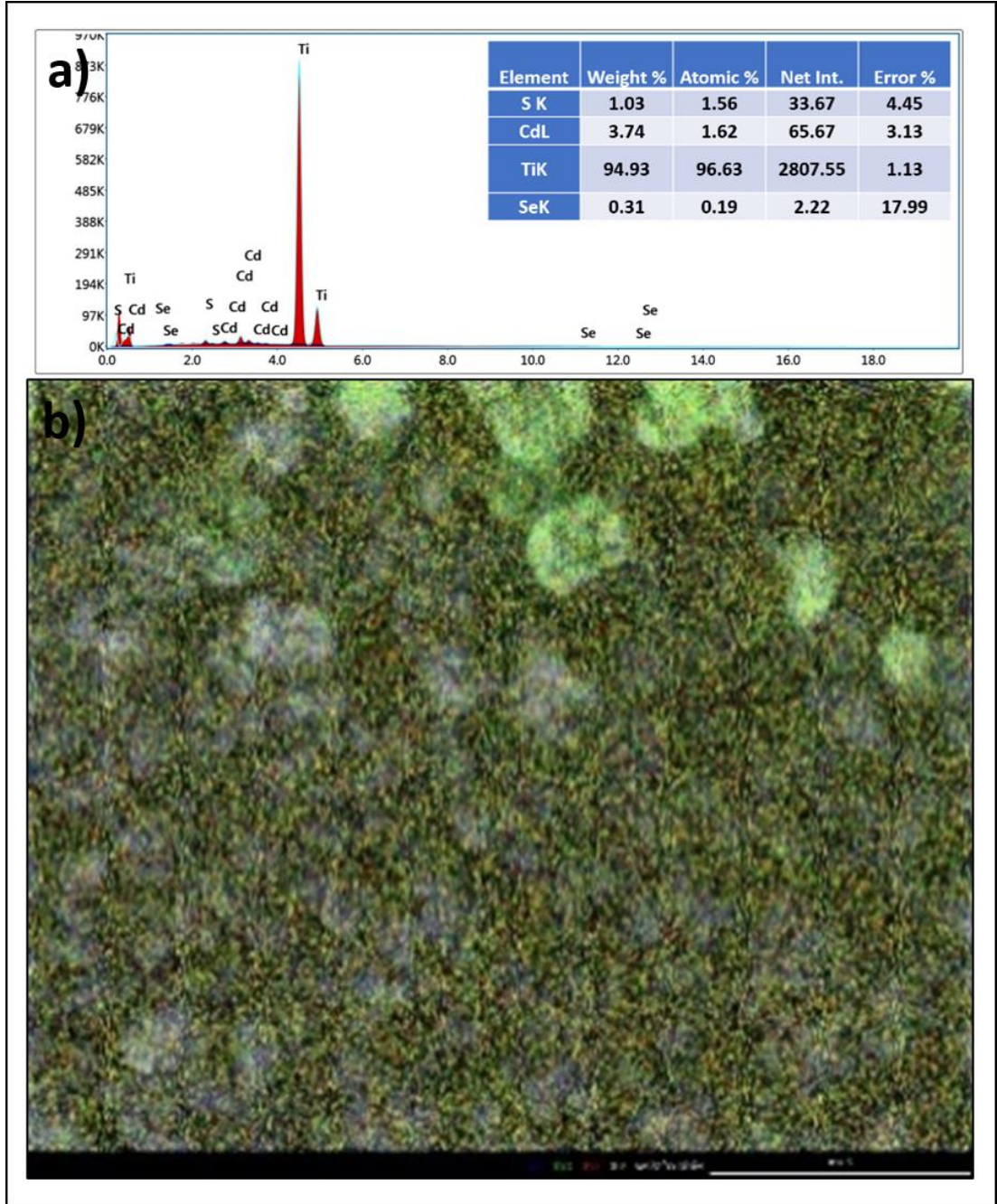


Şekil 4.14: TiO₂ üzerine KBT ile depolanmış CdTe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

TiO₂ macun üzerine depolanmış CdS QD yapısına ait EDS spektrumu ve elementel haritası Şekil 4.13'te verilmektedir. EDS analizinde atomik yüzdeler Cd atomu için % 0.94 ve Te atomu için % 0.98 olarak ölçüm alınmıştır. Atomik oranlarda çıkan % 0.04 lük fark ihmal edilebilir bir düzeydedir. Bu iki elementin öngörülen hata

payları arasındaki oran yaklaşık olarak % 4 seviyelerinde olduğunu düşündüğümüzde CdTe QD'lerin dışında açıkta fazladan Cd veya Te atomlarının kalmadığı söylenebilir. Haritalandırma fotoğrafında CdTe QD'lerin TiO₂ yüzeyine eşit olarak dağıldığı, boşluklarda birikim yaptığı görülmüştür.

4.3.4. TiO₂ Macun ile CdSe/CdS QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması

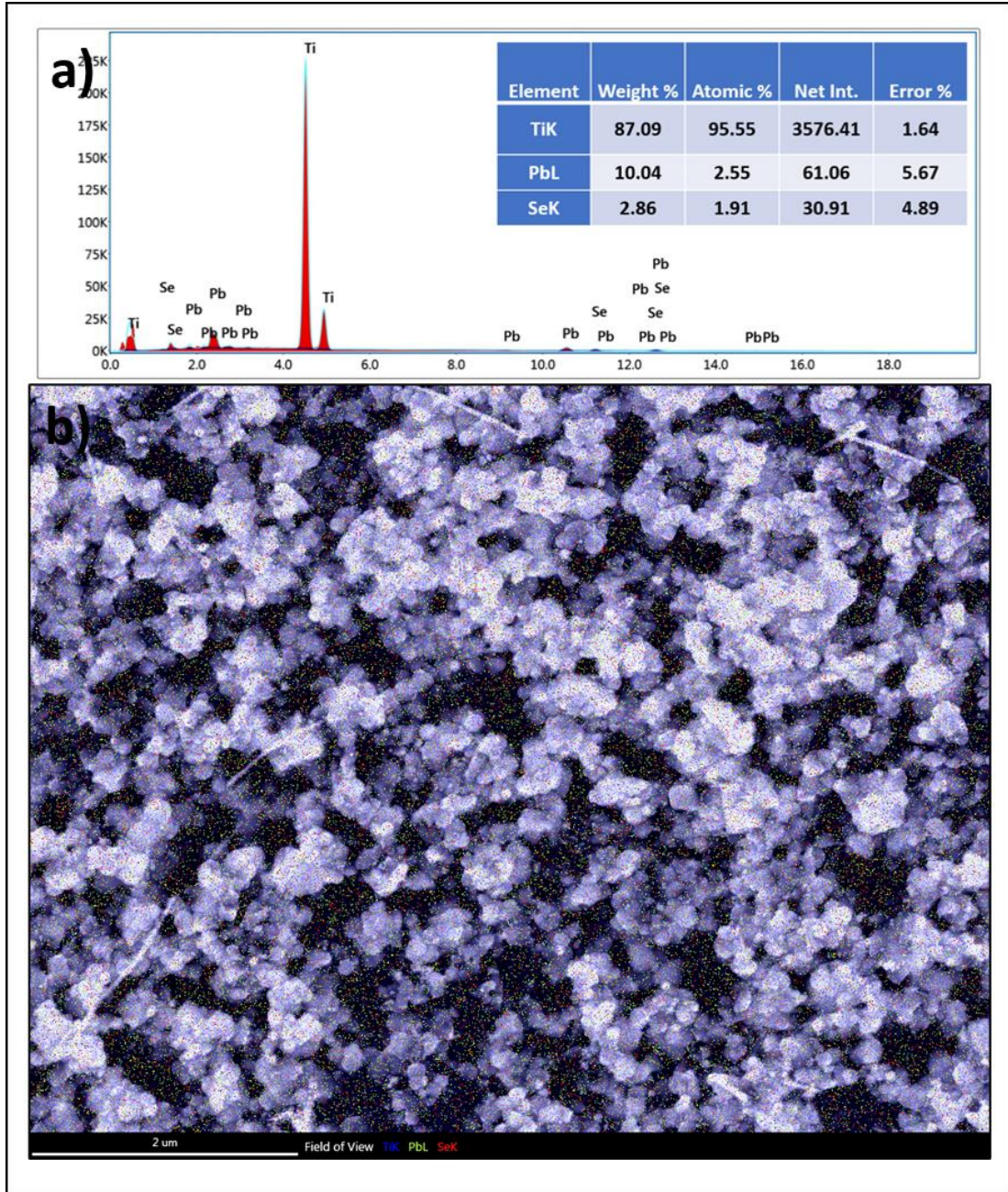


Şekil 4.15: TiO₂ üzerine KBT ile depolanmış CdSe/CdS QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

EDS analizinde atomik yüzdeler Cd atomu için % 1.62, S atomu için % 1.56 ve Se atomu için % 0.19 olarak hesaplanmıştır. Se atomunun yüzde olarak az gözükmesi CdSe QD'lerin üzerinin CdS QD'ler ile kaplanması sonucunda yeteri kadar x ışını

yayınlayamamasından kaynaklanmaktadır. EDS analizi çekirdek CdSe QD'ları kabuk CdS QD'lerin tamamen kapladığının bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır.

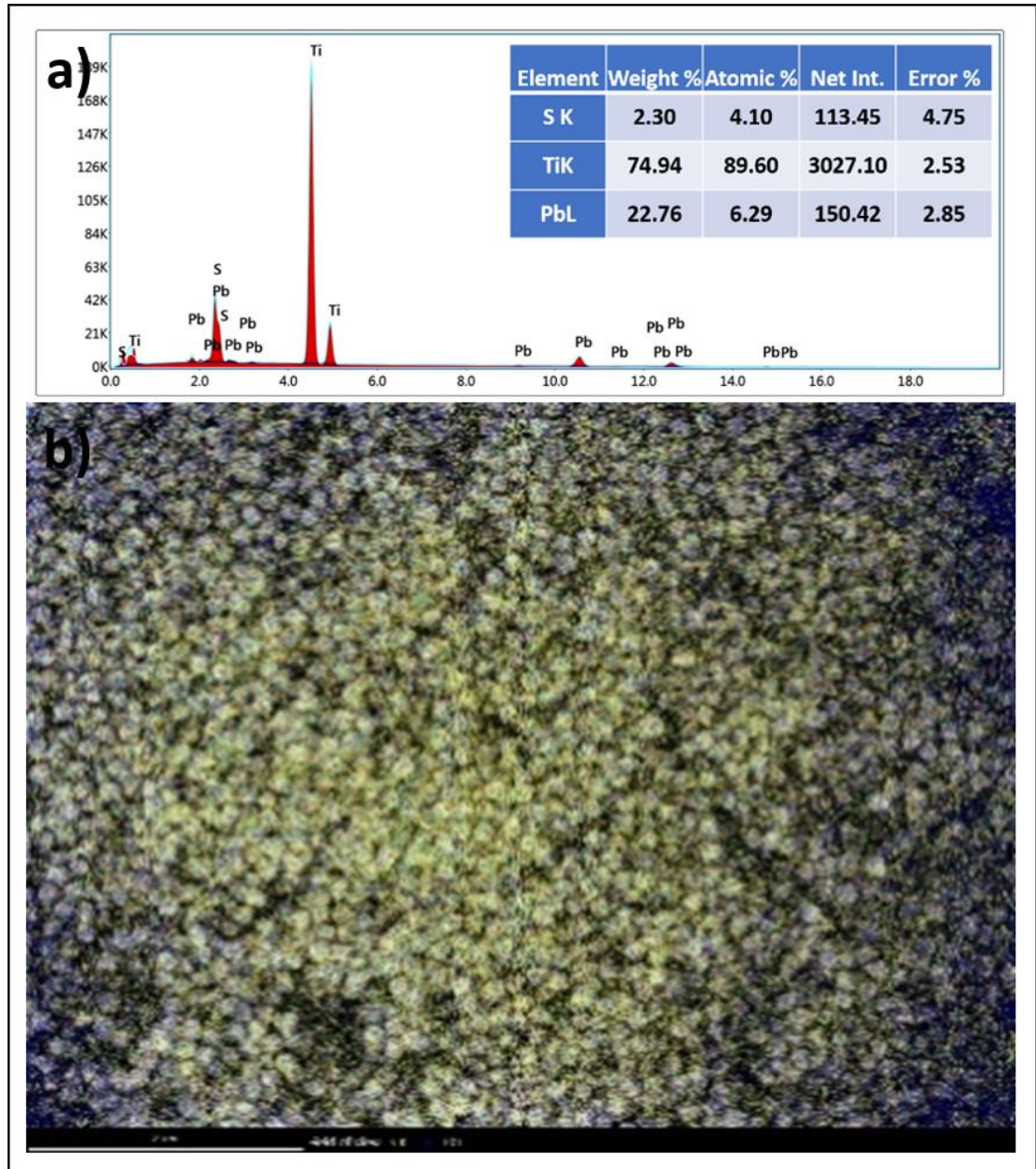
4.3.5. TiO₂ Macun ile PbSe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması



Şekil 4.16: TiO₂ üzerine KBT ile depolanmış PbSe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

EDS analizinde atomik yüzdelerde Pb atomu % 2.55 iken Se atomu % 1.91 olarak ölçülmüştür. Aradaki % 0.64 lük fark Pb ve Se atomlarının atomic boyutlarının ve elektron yoğunluklarının farkından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Haritalandırma fotoğrafında PbSe QD'lerin TiO_2 yüzeye eşit oranda dağıldığı görülmüştür.

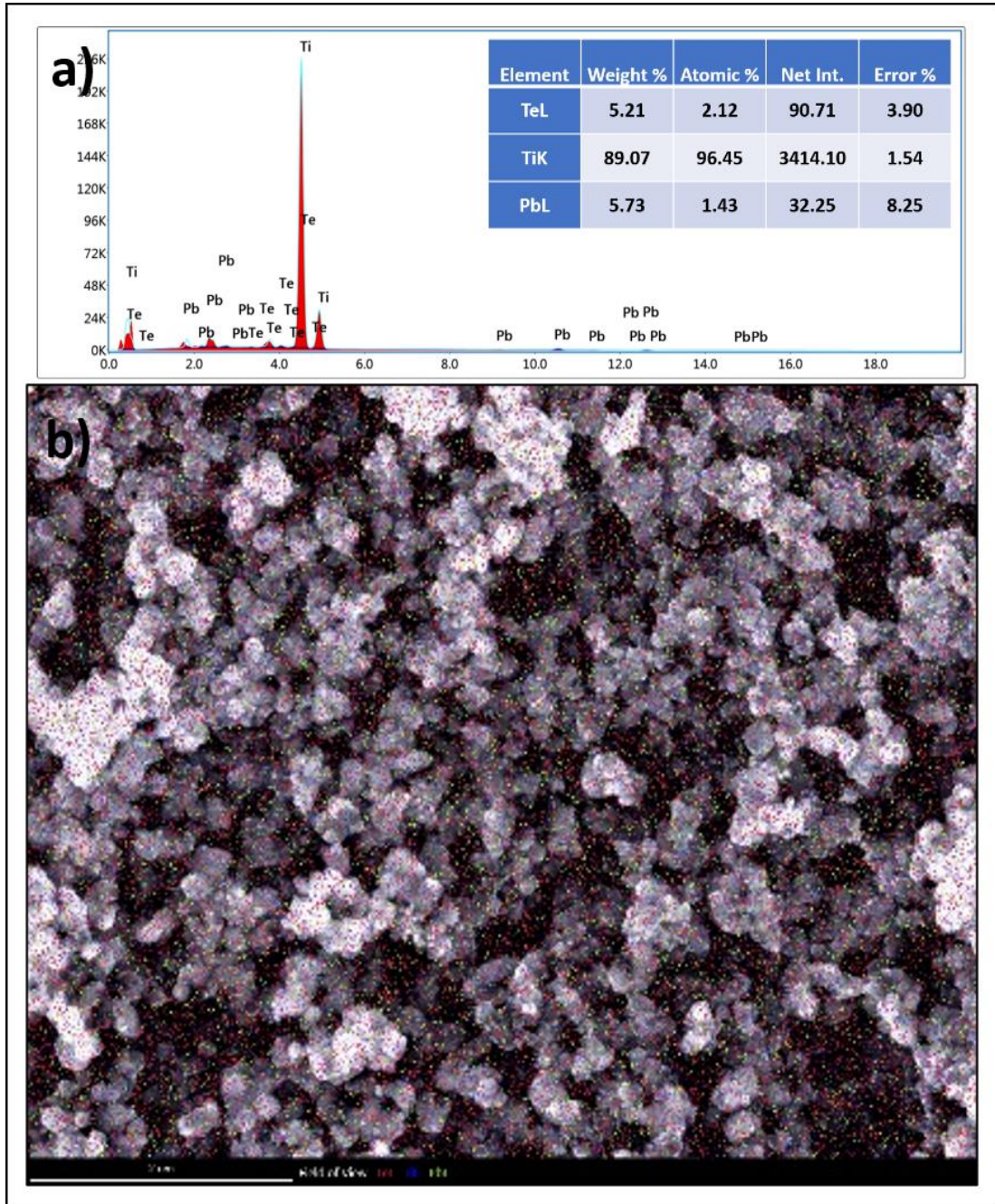
4.3.6. TiO_2 Macun ile PbS QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması



Şekil 4.17: TiO_2 üzerine KBT ile depolanmış PbS QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

EDS analizinde atomik y zdele Pb için % 6.29 ve S için % 4.10 olarak ölçülmüştür. Aradaki % 2.19 luk fark oldukça yüksektir. Bunun sebeplerinden biri Pb ve S atomlarının atomic boyutlarının ve elektron yoğunluklarının farklı olması olarak düşünülürken diğeri ise Pb atomlarının 15 keV enerji düzeyinde Xışınları saçması sonucudur. Ayrıca sentez sırasında yeterli S atomunun birle memesi ve PbS QD'lerin Oleic asitten arındırılması sırasında kaybedilmesinden kaynaklanabilmektedir. Haritalandırma fotoğrafında PbS QD'lerin yüzeyi tamamen kapladığı bir kısmının TiO₂ ile birle meden yukarıda kaldığı görülmüştür.

4.3.7. TiO₂ Macun ile PbTe QD'lerin EDS Ölçümü ve Haritalandırılması



Şekil 4.18: TiO₂ üzerine KBT ile depolanmış PbTe QD'lerin a) EDS grafiği ve element yüzdeleri tablosu, b) haritalandırma fotoğrafı.

EDS analizinde atomik yüzdelere Pb için %1.43 ve Te için % 2.12 olarak ölçülmüştür. Atomik olarak Te atomlarının % 0.69 fazla çıkması sentez sırasındaki tepkimeye sokulan Tellürün granül halinde TOPO içerisinde yeteri kadar çözülmemesi ve Pb ile tepkimeye girmeyen Te atomlarının yüzeye dağılarak x ışınlarını PbTe

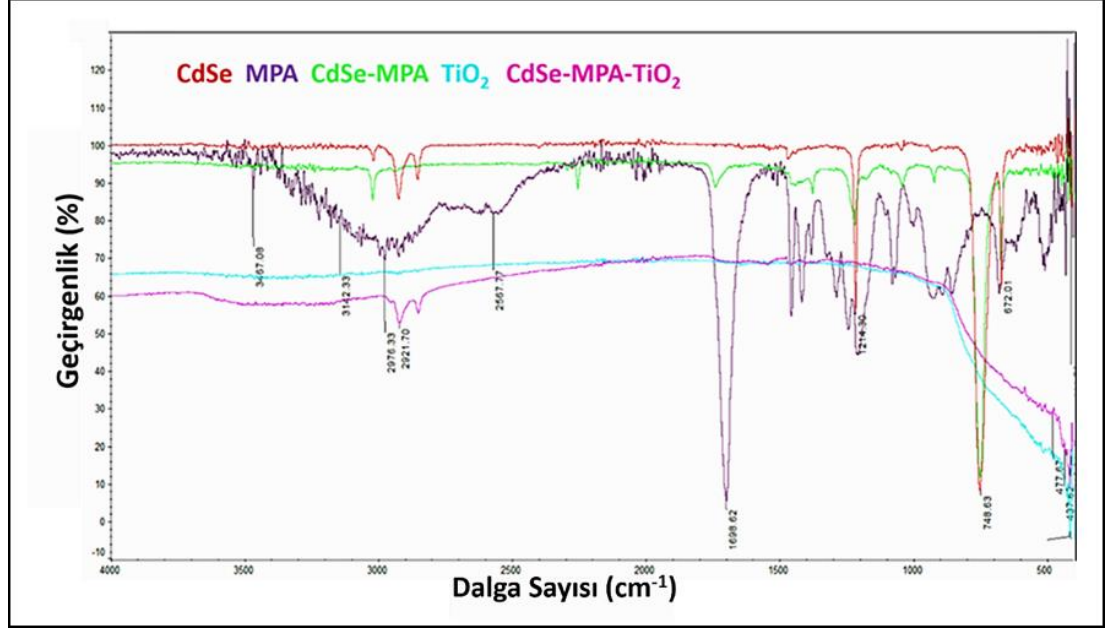
QD'ler yerine yoğun hal yapıdan çıkartması sonucudur. Haritalandırma fotoğrafında kırmızı noktalarla yerleri belirlenen Te atomlarının yeşil renk seçilen Pb atomlarından biraz daha fazla olduğu görülmüştür. PbTe QD'lerin TiO_2 yüzeyinde çıkıntılı yerlerde az çukur yerlerde birikmiş olduğu ve her yerine dağıldığı görülmüştür.

4.4. CdX ve PbX QD'lerin FT-IR Spektrum Ölçümleri

Bu tez kapsamında sentezlediğimiz PbX ve CdX QD'lerin FT-IR ölçümleri Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmakoloji laboratuvarında, Thermo Scientific Nicolet iS20 FTIR Spectrometer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir QD'nin ligand değişimleri ve kimyasal banyo sonucu TiO_2 ile kimyasal bağ kurduğunu kanıtlamak için ölçüm sırası ve yöntemi aşağıdaki gibidir.

- i) Ligand değişikliği öncesi tolüen içerisinde izole edilmiş QD'lerin dedektör üzerine damatılarak spektrumu alındı.
- ii) Ligand değişikliği için kullanılan 2-MPA dedektör üzerine damlatılarak spektrumu alındı.
- iii) Ligandları 2-MPA ile değiştirilmiş QD'leri dedektör üzerine damatılarak spektrumu alındı.
- iv) TiCl_4 ile şoklanmış TiO_2 yapı FTO üzerinden kazınarak dedektör üzerine koyuldu ve cihazın sıkıştırma kafası ile üzerine bastırılarak spektrumu alındı.
- v) Ligand değişikliği yapılmış QD'lerin kimyasal banyo tekniği kullanılarak TiCl_4 ile şoklanmış TiO_2 yapı ile birleştirilmiş yapı FTO üzerinden kazınarak dedektör üzerine koyuldu ve cihazın sıkıştırma kafası ile üzerine bastırılarak spektrumu alındı.

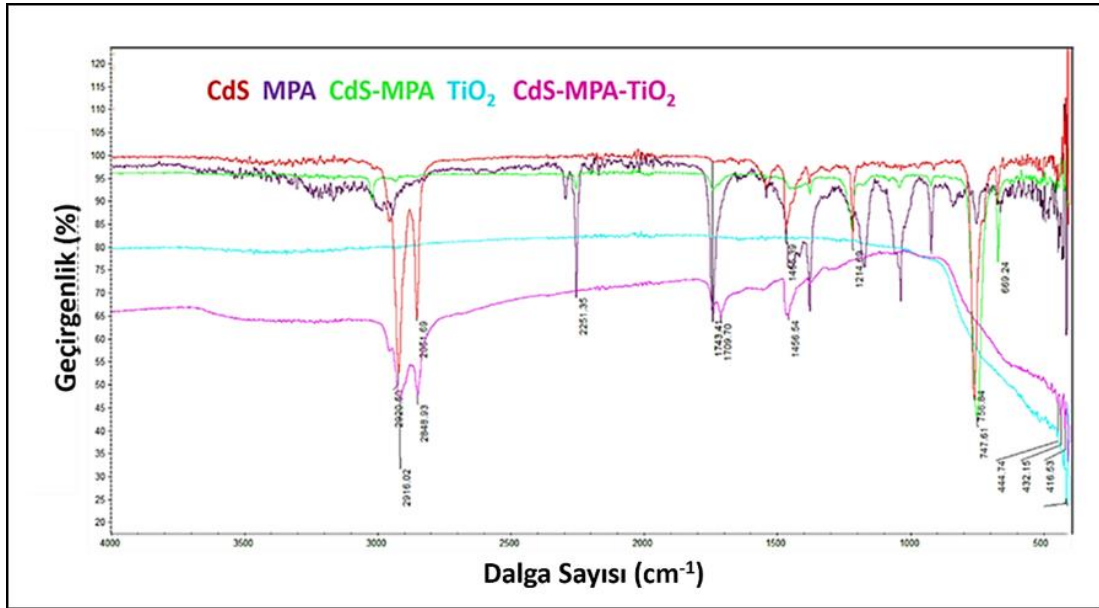
4.4.1. CdSe QD, MPA, CdSe-MPA, TiO₂, CdSe-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları



Şekil 4.19: CdSe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdSe QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdSe QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.19'da CdSe, MPA, CdSe + MPA, TiO₂ ve CdSe+MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada gösterilmektedir. Spektumlar incelendiğinde genel olarak CdTe QD'ler için elde edilen ve Şekil 4.21'de verilen spektrumlara benzer oldukları görülmektedir. CdTe QD'lerin FT-IR spektrumuna benzer olarak burada da MPA'nın FT-IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandı son ürünün FT-IR spektrumunda bulunmamaktadır. Ayrıca, son üründe 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandı gözlenmekte olup beraberce değerlendirildiğinde CdSe QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandığı anlaşılmaktadır.

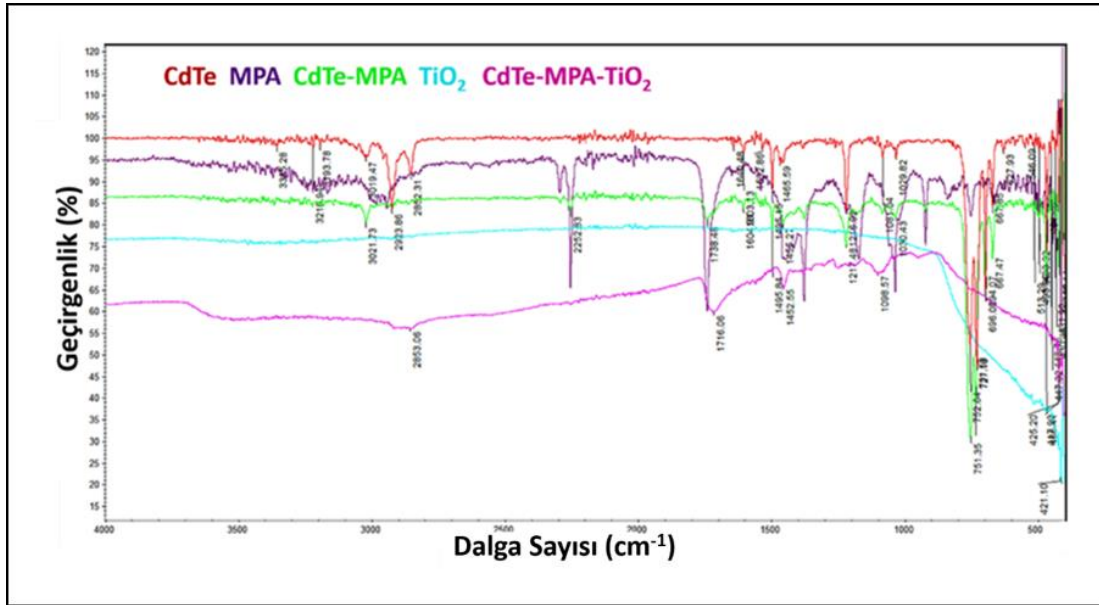
4.4.2. CdS QD, MPA, CdS-MPA, TiO₂, CdS-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları



Şekil 4.20: CdS QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdS QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdS QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.20'de CdS, MPA, CdS + MPA, TiO₂ ve CdS+MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada verilmektedir. Spektumlar incelendiğinde genel olarak CdS QD'lerin FT-IR spektrumlarının Şekil 4.21 ve Şekil 4.19'da verilen CdTe ve CdSe QD'lerin FT-IR spektrumlarına benzer oldukları görülmektedir. Burda da CdS QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandıkları MPA'nın FT-IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandının son ürünün FT-IR spektrumunda gözlenmemesi ve 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandının gözlemlenmesinden anlaşılmaktadır.

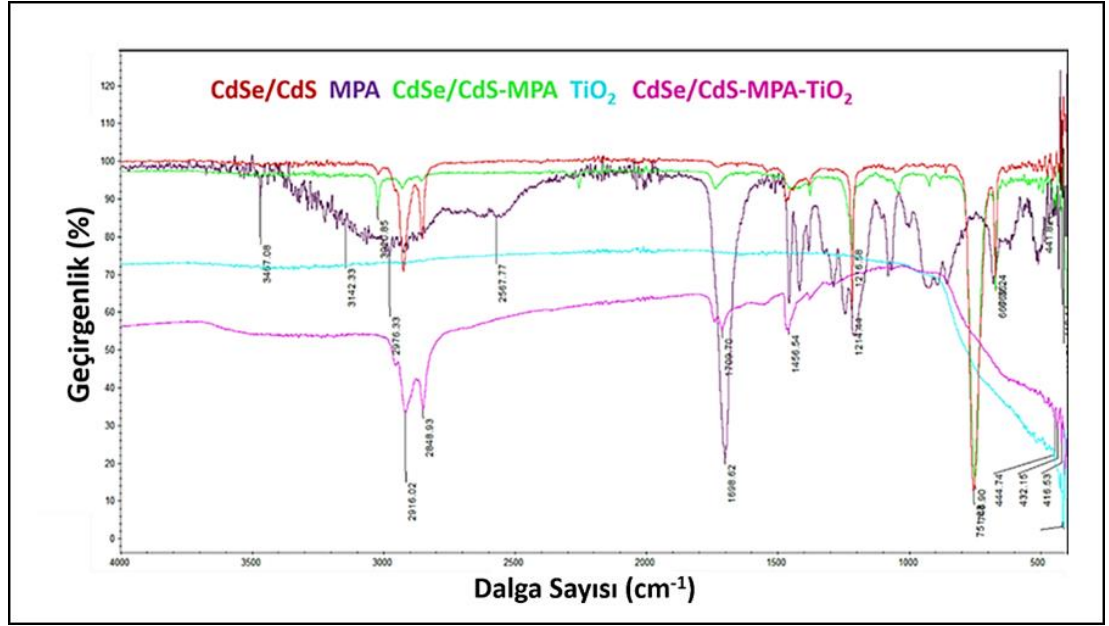
4.4.3. CdTe QD, MPA, CdTe-MPA, TiO₂, CdTe-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları



Şekil 4.21: CdTe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdTe QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdTe QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.21'de CdTe, MPA, CdTe + MPA, TiO₂ ve CdTe+MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada gösterilmektedir. Şekildeki FT-IR spektrumları beraber incelendiğinde MPA'nın 3345 cm⁻¹ -2850 cm⁻¹ aralığında görülen O-H gerilme bantlarının CdTe ile birleşmesi sonucu ortadan kaybolduğu görülmektedir. MPA karboksilat grubunun 1380 cm⁻¹ ve 1510 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde gözlenen simetrik ve asimetrik gerilme bantları ve MPA'nın 1699 cm⁻¹ de gözlenen karakteristik R-COOH dip noktası ligand değişimi sonrası azalmıştır. MPA'nın FT-IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandının son ürünün IR spektrumunda bulunmaması ve 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandının gözlenmesi CdTe QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandığını göstermektedir.

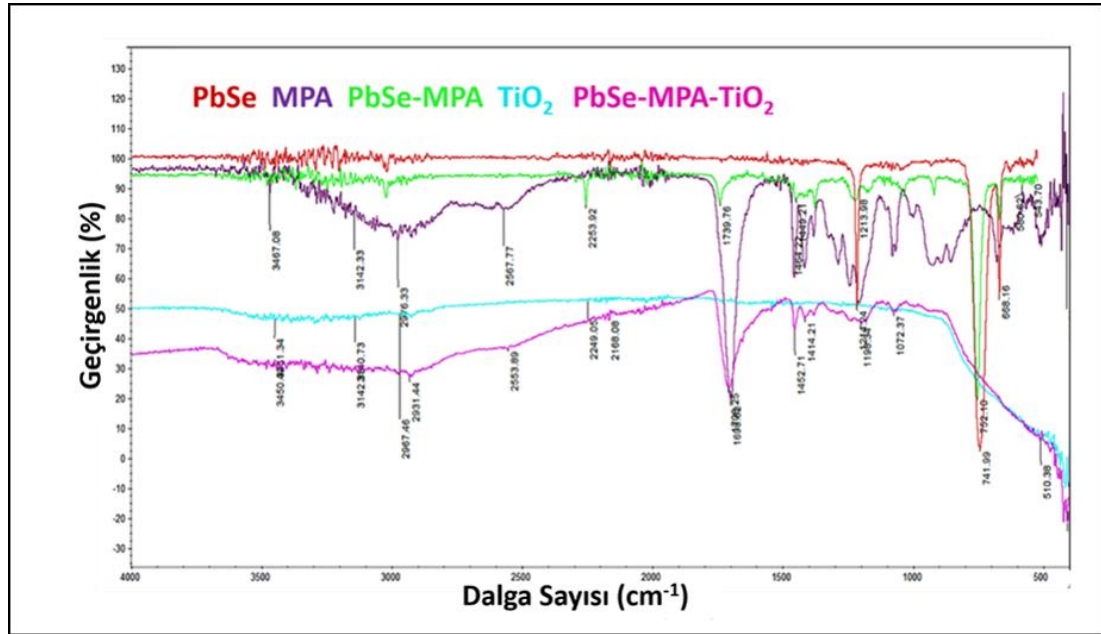
4.4.4. CdSe/CdS QD, MPA, CdSe/CdS -MPA, TiO₂, CdSe/CdS-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları



Şekil 4.22: CdSe/CdS QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş CdSe/CdS QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş CdSe/CdS QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.22'de CdSe/CdS, MPA, CdSe/CdS + MPA, TiO₂ ve CdSe/CdS +MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada verilmektedir. Spektumlar incelendiğinde genel olarak CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapıları QD'lerin FT-IR spektrumlarının Şekil 4.19-21'de CdTe, CdSe ve CdS için verilen FT-IR spektrumlarına benzer oldukları görülmektedir. MPA'nın FT-IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandı CdSe/CdS çekirdek yapı QD'lerin dahil olduğu son ürünün FT-IR spektrumunda gözlenmemiş, buna karşın 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandı gözlenmiştir. Buradan CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapıları QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandığı anlaşılmaktadır.

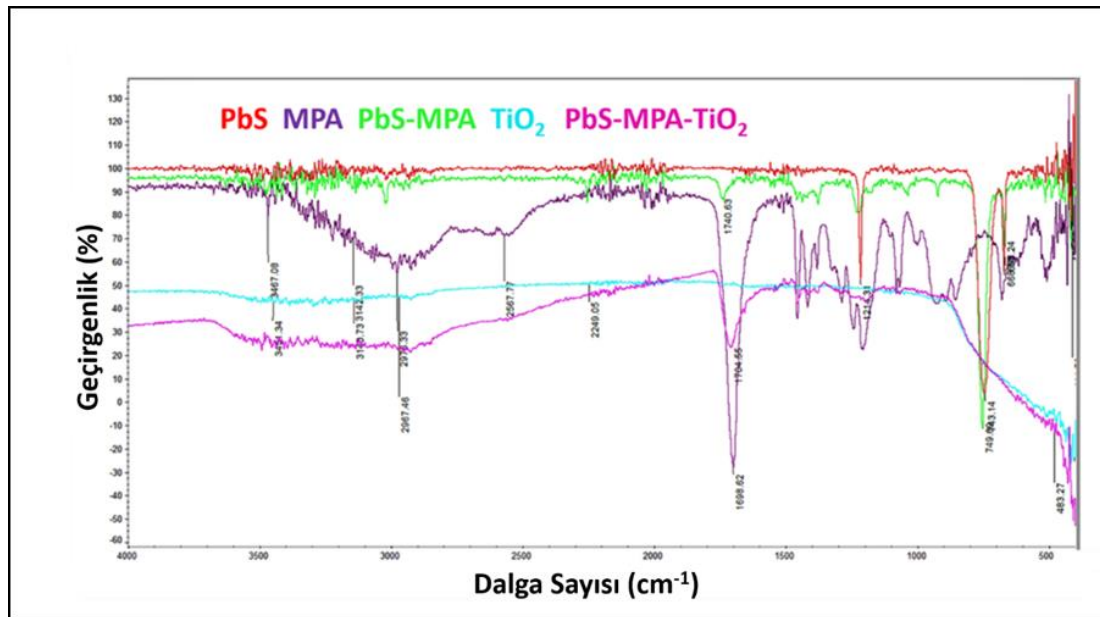
4.4.5. PbSe QD, MPA, PbSe-MPA, TiO₂, PbSe-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları



Şekil 4.23: PbSe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş PbSe QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş PbSe QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.23'te PbSe, MPA, PbSe + MPA, TiO₂ ve PbSe+MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada verilmiştir. Şekilde verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, ethyleneglycol içerikli TiO₂ macun yapısına MPA ile ligandları değiştirilmiş QD'ler eklendiğinde ethyleneglycol den kaynaklı O-H bağlarının H bağı yaptığı 3451cm⁻¹ - 3141 cm⁻¹ aralığında gözlenen banttan anlaşılmaktadır. Ayrıca, 1699 cm⁻¹ de görülen bandın yapıya giren ligantları değişmiş QD'lerden kaynaklı C=O gerilme bantlarından kaynaklandığı tespit edilmektedir. 900-500 cm⁻¹ arasındaki bölge TiO₂ nin parmak izi bölgesi olduğu ve son ürün (PbX MPA TiO₂) ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. MPA karboksilat grubunun 1380 cm⁻¹ ve 1510 cm⁻¹ deki simetrik ve asimetrik gerilme bantları ve MPA nin 1699 cm⁻¹ de gözükken karakteristik R-COOH dip noktasının ligand değişimi sonrası azaldığı görülmektedir. MPA'nın IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandının son ürünün IR spektrumunda bulunmaması ve 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandının gözlemlenmesi PbSe QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandığını göstermektedir.[121].

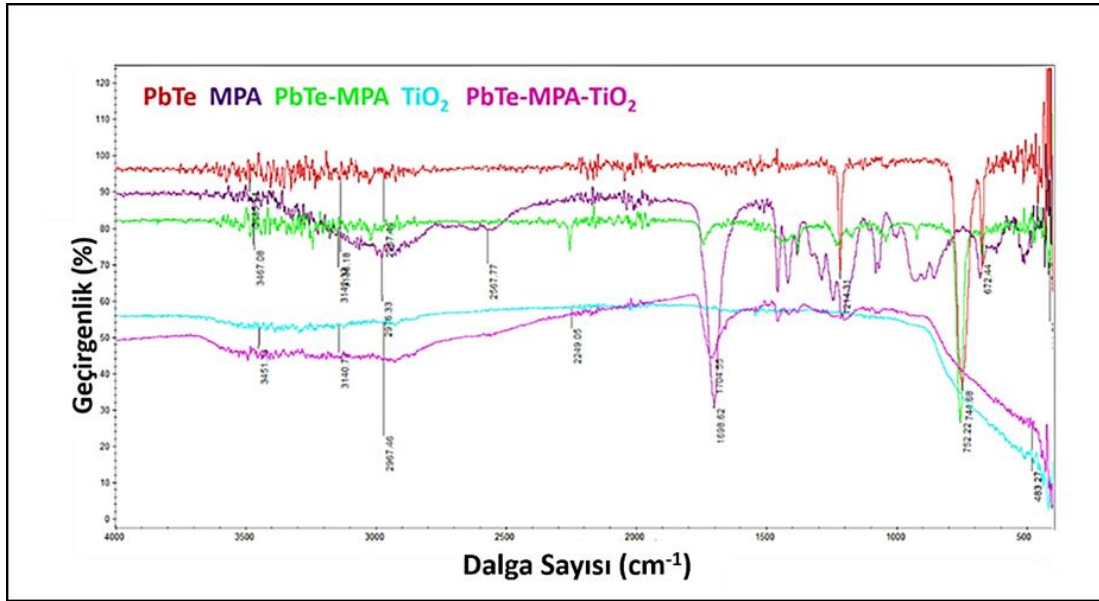
4.4.6. PbS QD, MPA, PbS-MPA, TiO₂, PbS-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları.



Şekil 4.24: PbS QD, MPA, MPA ile ligandı değiştirilmiş PbS QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligandı değiştirilmiş PbS QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.24'te PbS, MPA, PbS + MPA, TiO₂ ve PbS+MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada verilmektedir. Spektumların genel olarak PbSe QD'ler için elde edilen ve Şekil 4.23'te verilen spektrumlara benzer oldukları görülmektedir. PbS QD'lerin FT-IR spektrumu incelendiğinde MPA'nın FT-IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandının son ürünün FT-IR spektrumunda bulunmadığı ve 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandının gözlemlenmediği görülmektedir. Bu sonuç, PbS QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandığını göstermektedir.

4.4.7. PbTe QD, MPA, PbTe-MPA, TiO₂, PbTe-MPA-TiO₂ Yapıların FT-IR Spektrumları.

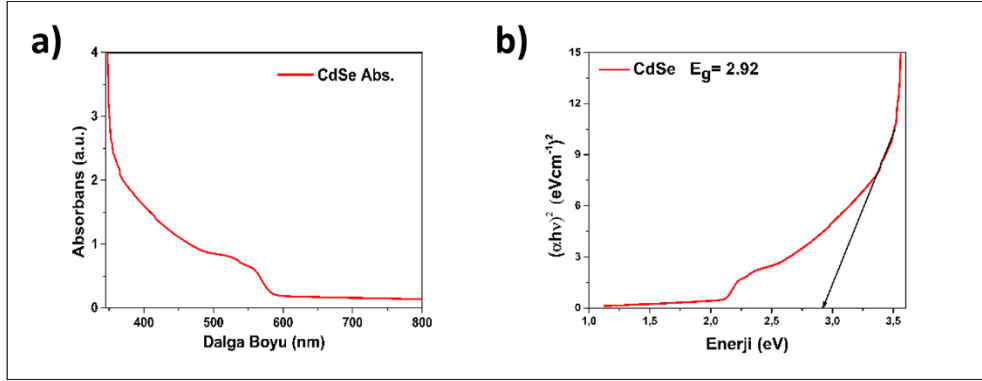


Şekil 4.25: PbTe QD, MPA, MPA ile ligantı değiştirilmiş PbTe QD, TiO₂ macun ve TiO₂ macun üzerine KBT ile depolanmış ligantı değiştirilmiş PbTe QD'lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.25'te PbTe, MPA, PbTe + MPA, TiO₂ ve PbTe+MPA+TiO₂ FT-IR spektrumları bir arada verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde PbTe QD'leri için elde edilen FT-IR spektrumunun PbS ve PbSe QD'lere benzer olduğu görülmektedir. Burada da MPA'nın IR spektrumunda 2567 cm⁻¹'de gözlenen S-H bandının son ürünün IR spektrumunda bulunmaması ve 580 cm⁻¹'de C=S gerilme bandının gözlemlenmesi PbS QD'lerin TiO₂ yapısına bağlandığını göstermektedir.

4.5. UV-vis soğurma Spektrumları ve Tauc Eğrileri

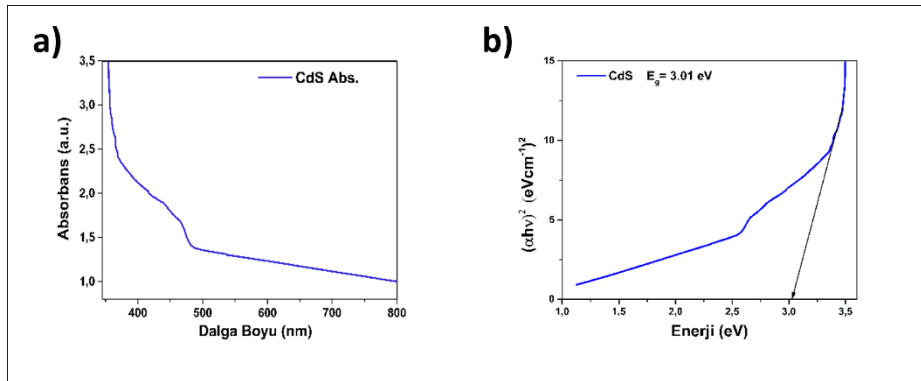
4.5.1. CdSe QD'lerin Soğurma Spektrumu



Şekil 4.26: CdSe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

CdSe QD'lere ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.26'da verilmektedir. Soğurma spektrumundan CdSe QD'lerin 300 nm ile 560 nm dalga boyu aralığında güçlü bir soğurma yaptığı gözlenmiştir. CdSe QD'lerin Tauc Plot yöntemi kullanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralığı 2.92 eV'dir.

4.5.2. CdS QD'lerin Soğurma Spektrumu

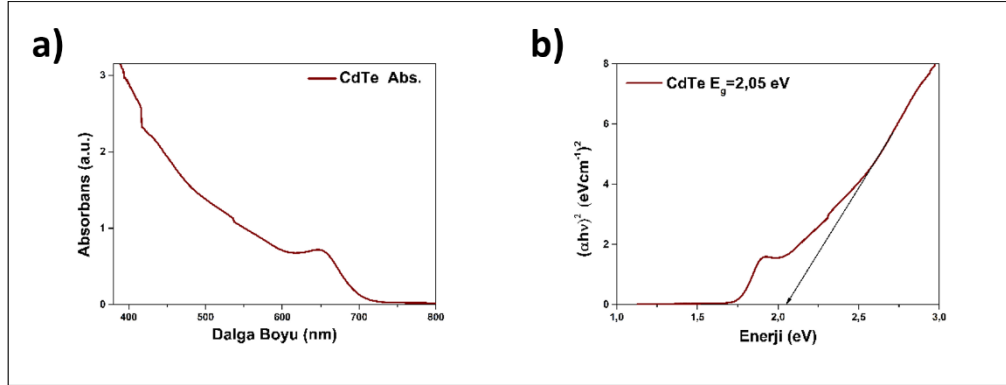


Şekil 4.27: CdS QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

CdS QD'lerine ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.27'de verilmektedir. CdS QD'lerin soğurma spektrumundan 300 nm ile 470 nm dalga boyu aralığında kuvvetli soğurma yaptıkları gözlenmiştir. 470 nm üzeri dalga boyunda

uyarılmasının da absorpsiyonunun düşük olmasının sebebi parçacık boyutlarının çok küçük olmasından dolayı fotonların QD'lerle etkileşiminin az olmasından kaynaklıdır. CdS QD'lerin Tauc Plot yöntemi kullanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralığı 3.01 eV'dir.

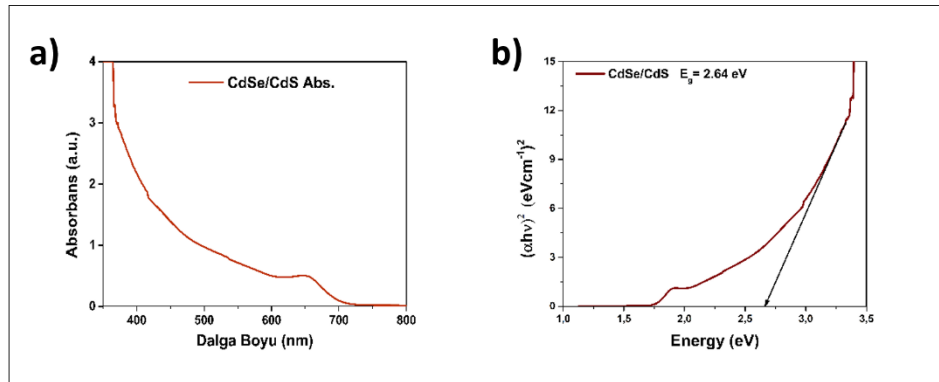
4.5.3. CdTe QD'lerin Soğurma Spektrumu



Şekil 4.28: CdTe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

CdTe QD'lerine ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.28'de verilmektedir. Soğurma spektrumundan CdTe QD'lerin 350 nm - 670 nm dalga boyu aralığında güçlü soğurma yaptıkları görülmektedir. CdTe QD'lerin Tauc Plot yöntemi kullanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralığı 2.05 eV'dir.

4.5.4. CdSe/CdS QD'lerin Soğurma Spektrumu

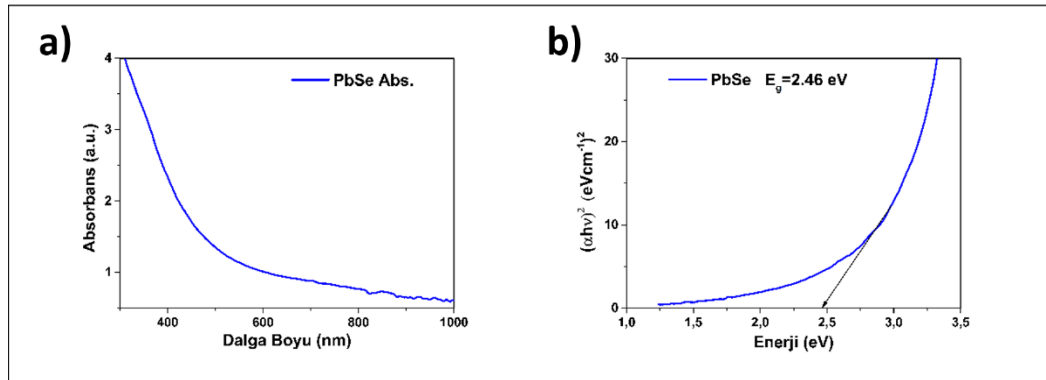


Şekil 4.29: CdSe/CdS QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerine ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.29'da verilmektedir. Soğurma spektrumundan CdSe/CdS QD'lerin güçlü soğurma yaptığı dalgaboyu aralığının 350 nm - 670 nm olduğu görülmektedir. CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin yasak enerji aralıkları Tauc Plot yöntemi ile 2.64 eV olarak hesaplanmıştır.

CdSe, CdS, CdTe QD ve CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin yasak enerji aralıkları beraberce değerlendirildiğinde hepsinin E_g değerlerinin yığın CdTe, CdS, CdSe'e göre daha yüksek değerlerde olduğu görüldü. Kuantum hapisleme etkisi ile yarıiletken nano parçacıkların ara bant yapılarının oluşması ve bant aralıklarının genişlediği bilinmektedir. Yığın hal durumunda CdSe, CdS ve CdTe'nin enerji bant aralıkları sırasıyla 2.48, 1.73 ve 1.48 eV olarak Krauss tarafından verilmektedir. [122]. Karşılaştırma yapmak adına ölçtüğümüz değerler sırasıyla 2.92, 3.01 ve 2.05 eV'dir. CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapıları QD'lerin yasak enerji bant aralığının hem CdSe'den hemde CdS'den düşük çıkmasının sebebi CdSe üzerine yapılan kabuk ile yarıçapının artarak bant aralığının azalmasından kaynaklanmaktadır.

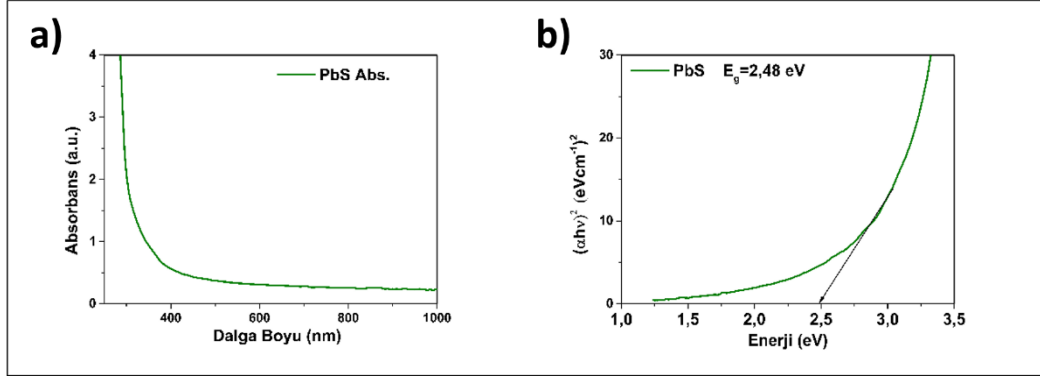
4.5.5. PbSe QD'lerin Soğurma Spektrumu



Şekil 4.30: PbSe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

PbSe QD'lerine ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Soğurma spektrumundan PbSe QD'lerin 350 nm - 600 nm dalga boyu aralığında güçlü soğurma yaptıkları görülmektedir. CdTe QD'lerin yasak enerji bant aralığı Tauc Plot yöntemi ile 2.46 eV olarak hesaplanmıştır.

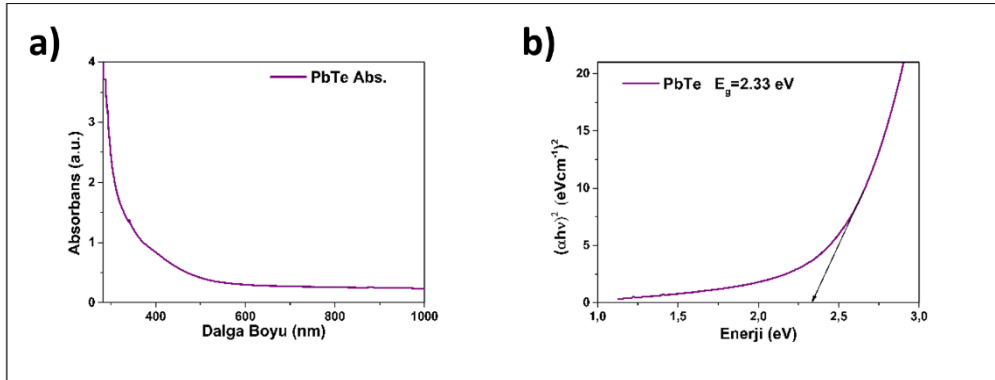
4.5.6. PbS QD'lerin Soğurma Spektrumu



Şekil 4.31: PbS QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

PbS QD'lerine ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.31'de gösterilmektedir. Soğurma spektrumundan PbSe QD'lerin 300 nm den 400 nm dalga boyuna kadar olan dar bir dalgaboyu aralığında güçlü soğurma yaptıkları görülmektedir. PbS QD'lerin yasak enerji bant aralığı Tauc Plot yöntemi ile 2.48 eV olarak hesaplanmıştır.

4.5.7. PbTe QD'lerin Soğurma Spektrumu



Şekil 4.32: PbTe QD'lerin a) UV-vis soğurma spektrumu b) Tauc eğrisi.

PbTe QD'lerine ait UV-vis soğurma spektrumu ve Tauc eğrisi Şekil 4.32'de gösterilmektedir. Soğurma spektrumundan PbSe QD'lerin 300 nm den 420 nm dalga boyuna kadar olan dar bir dalgaboyu aralığında güçlü soğurma yaptıkları

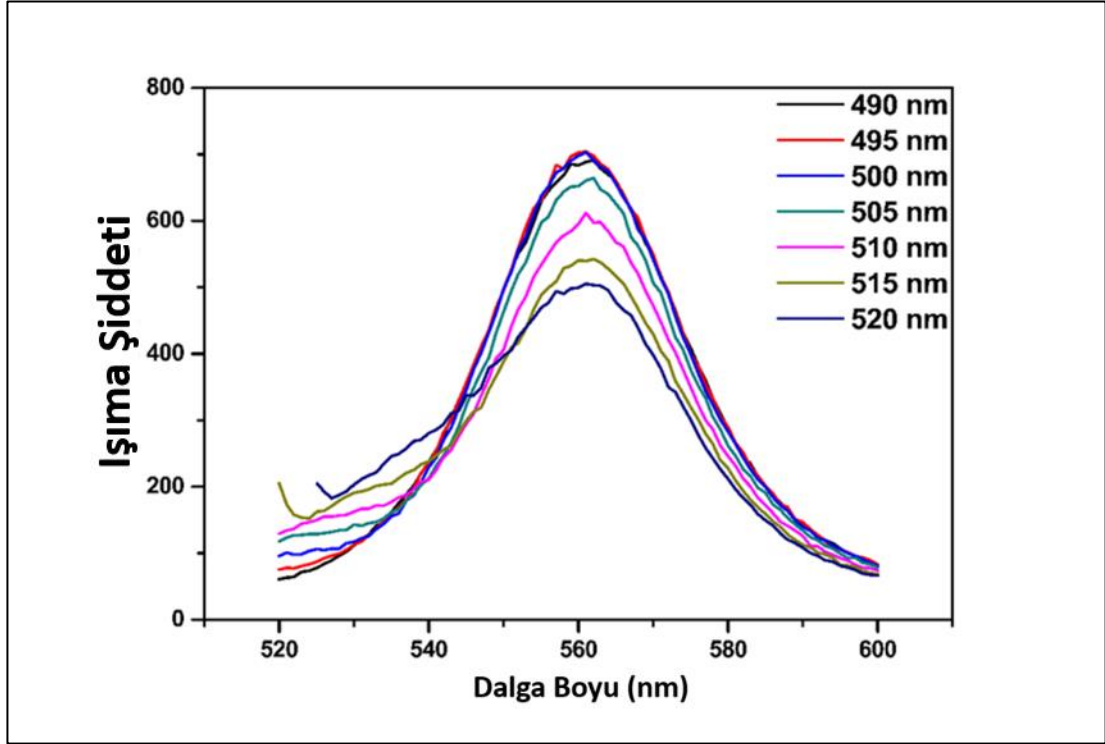
görülmektedir. PbS QD'lerin yasak enerji bant aralığı Tauc Plot yöntemi ile 2.33 eV olarak hesaplanmıştır.

PbSe, PbS ve PbTe QD'lerin yasak enerji aralıkları beraberce değerlendirildiğinde hepsinin E_g değerlerinin yığın PbS ye göre yüksek olduğu görülmektedir.

Kurşun kalkojen QD'lerin UV spektrumlarında gözlenen mavi bölgeye kayma PbS ve PbTe QD'lere göre PbSe QD'de daha az görülmüştür. Sentezlenen kurşun kalkojen QD'lerin boyutları 12-14 nm aralığındayken, Bohr yarıçapları PbSe 46 nm, PbS 18 nm ve PbTe 46 nm olarak verilmektedir[123]. Parçacık boyutuna bağlı optik özelliklerinden dolayı maviye kaymanın olduğu Moreels tarafından rapor edilmiştir[124]. Yığın halde bulunan PbSe, PbS ve PbTe'ün enerji bant aralıkları sırasıyla 0.28 eV, 0.42 eV ve 0.31 eV olarak rapor edilmiştir[125]. Buna karşılık Tauc plot yöntemi ile hesapladığımız kurşun kalkojen QD'lerin bant aralıkları sırasıyla 2.46 eV, 2.48 eV ve 2.33 eV olarak bulunmuştur.

4.6. CdX ve PbX QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları

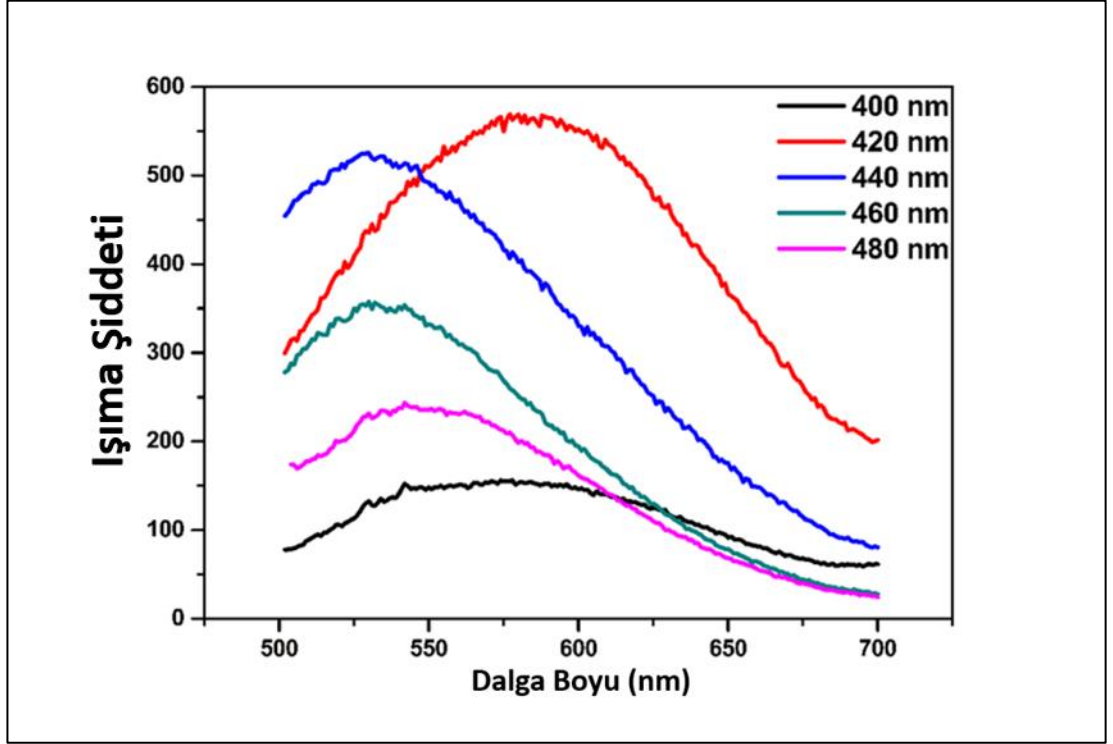
4.6.1. CdSe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları



Şekil 4.33: CdSe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.

CdSe QD'lerinin farklı uyarılma dalgaboylarında elde edilen fotolüminesans spektrumları Şekil 4.33'te gösterilmektedir. Fotolüminesans ölçümlerinde CdSe QD'leri 490 nm ile 520 nm arasında yedi farklı dalgaboyunda uyarıldı. Fotolüminesans spektrumları incelendiğinde CdSe QD'lerin en fazla fotolüminesans yaptığı uyarılma dalgaboyunun 495 nm olduğu görülmektedir. Uyarılma dalgaboyu arttıkça özellikle 500 nm den sonra fotolüminesans ışıma piki şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. QD'lerin üzerlerine düşen fotonların dalgaboyları arttıkça elektronların uyarılma enerjilerinin üzerine çıkmaktadır ve foton-elektron etkileşimi azalmaktadır.

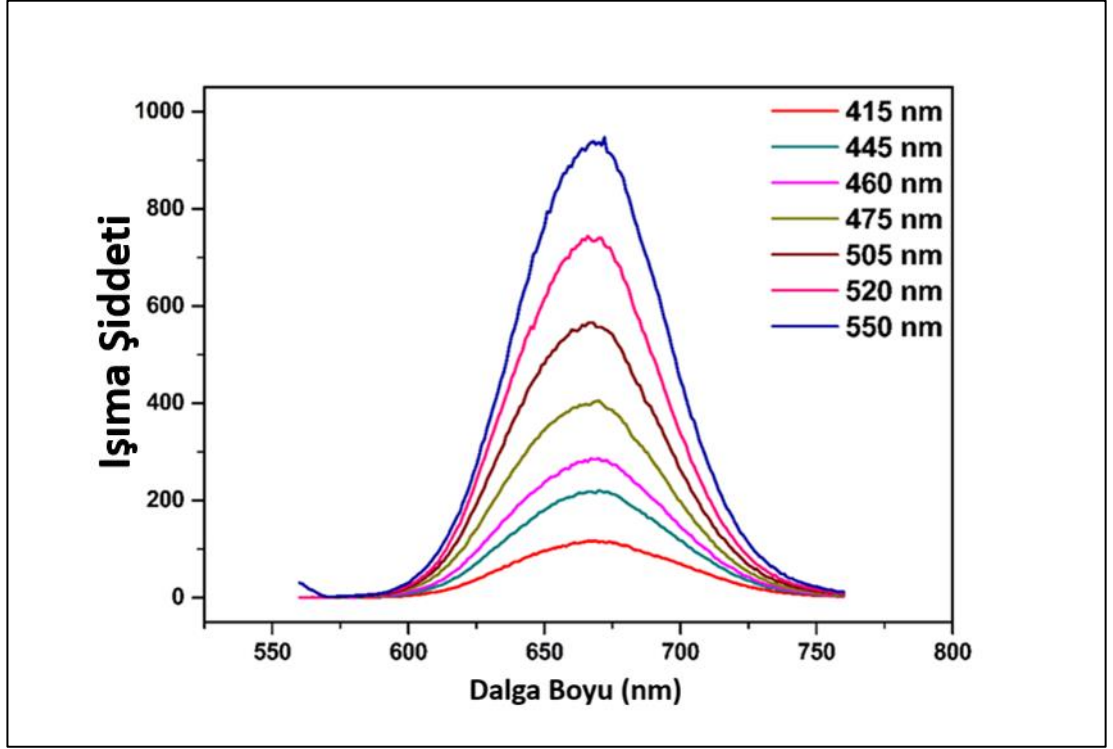
4.6.2. CdS QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları



Şekil 4.34: CdS QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.

CdS QD'lerinin farklı uyarılma dalgaboylarında elde edilen fotolüminesans spektrumları Şekil 4.34'te gösterilmektedir. Fotolüminesans ölçümlerinde CdS QD'leri 400 nm ile 480 nm arasında beş farklı dalgaboyunda uyarıldı. CdS QD'leri 420 nm dalgaboylu ışıkla uyarıldığında fotolüminesans ışıma pikinin maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir. Fotolüminesans spektrumları incelendiğinde 420 nm dalgaboylu ışıkla uyarılan CdS QD'lerin fotolüminesans ışıma piki şiddetinin 400 nm dalgaboyu ile uyarılan QD'lere göre yaklaşık olarak 5.5 kat yüksek olduğu görülmüştür. 400 nm altında uyarıldığında foton-elektron etkileşiminin çok az olduğu görülmüştür. Bunun sebebi CdS QD'lerin boyutlarının 2-3 nm aralığında olduğu için kuantum hapsileme eksinden dolayı yasak enerji bant aralığının daha geniş olmasından kaynaklanmaktadır.

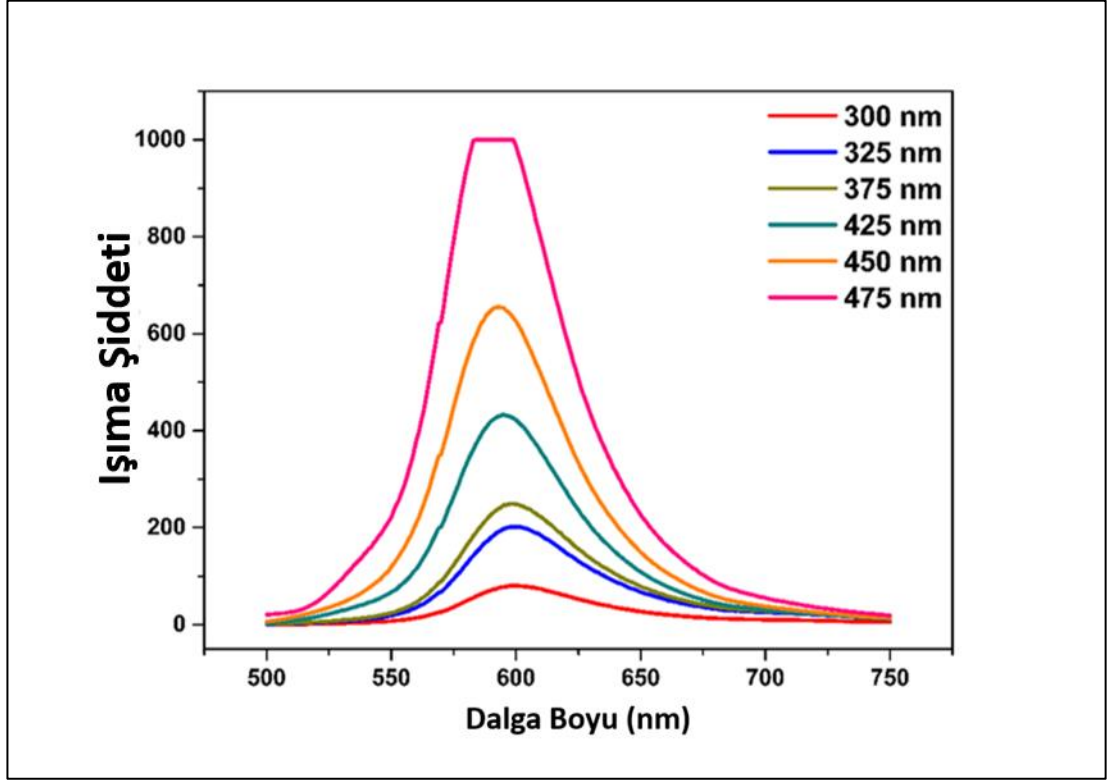
4.6.3. CdTe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları



Şekil 4.35: CdTe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.

CdTe QD'lerinin farklı uyarılma dalgaboylarında elde edilen fotolüminesans spektrumları Şekil 4.35'te gösterilmektedir. Fotolüminesans ölçümlerinde CdTe QD'leri 415 nm ile 550 nm arasında yedi farklı dalgaboyunda uyarıldı. CdTe QD'leri 550 nm dalgaboylu ışıkla uyarıldığında fotolüminesans ışıma pikinin maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir. Fotolüminesans spektrumları incelendiğinde CdTe QD'lerin fotolüminesans ışıma piklerinin 600 nm ile 750 nm arasında düzgün ve düzenli olduğu görülmektedir. Bunun sebebi sentezlenen CdTe QD'lerin boyutlarının birbirlerine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. 550 nm uyarılma dalgaboyunda gözlenen pik şiddetine göre diğer uyarılma dalgaboylarında fotolüminesans şiddetinin düştüğü ancak bu düşüşün uyarılma dalgaboyu ile doğrusal bir ilişki göstermediği görülmektedir. Ayrıca, CdTe QD'lerinin fotolüminesans spektrumunda gözlenen ışıma pikinin konumunda uyarılma dalgaboyunun değişmesi sonucu önemli bir değişim olmamıştır.

4.6.4. CdSe/CdS QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları

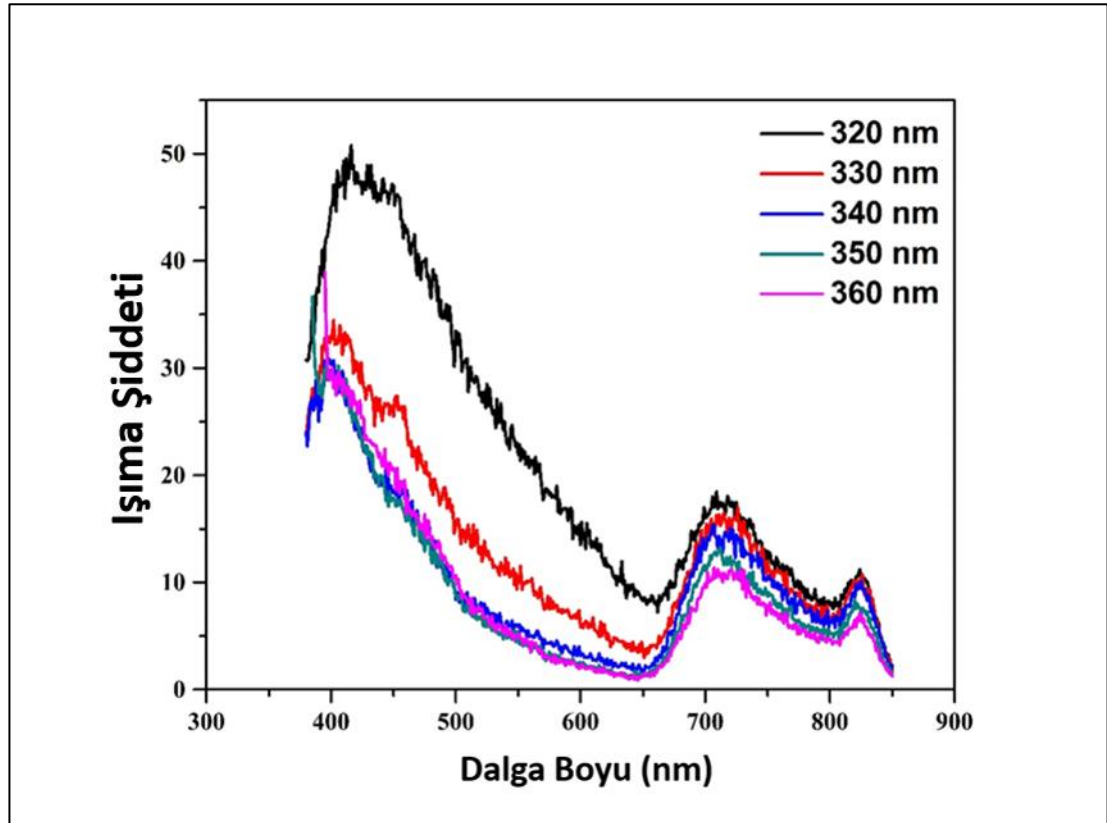


Şekil 4.36: CdSe/CdS QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.

CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerinin farklı uyarılma dalgaboylarında elde edilen fotolüminesans spektrumları Şekil 4.36'da gösterilmektedir. Fotolüminesans ölçümlerinde CdTe QD'leri 300 nm ile 475 nm arasında altı farklı dalgaboyunda uyarıldı. CdSe/CdS QD'leri 475 nm dalgaboylu ışıkla uyarıldığında fotolüminesans ışıma pikinin maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir. Bu uyarılma dalgaboyunda CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin fotolüminesans ışıma şiddeti spektrometrenin sınır değerinin üzerine çıkmaktadır. Uyarılma sonucu fotolüminesans ışıma şiddetinin yüksek değerlerde oluşu gelen fotonun iki farklı QD ile etkileşime geçerek birden çok eksiton oluşturmamasından kaynaklı olacağı düşünülmektedir[126]. CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapı QD'lerin fotolüminesans ışımasının 580 nm ile 620 nm arasında dar bir dalgaboyu aralığında keskin bir pik yapması, sentezlenen QD'lerin boyutlarının birbirlerine çok yakın olmasının bir sonucudur.

CdSe, CdTe ve CdS QD'leri ve CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapı QD'lerin 300-520 nm aralığında farklı uyarılma dalgabolarındaki fotoluminesans spektrumları beraberce değerlendirildiğinde, CdSe QD'lerin fotoluminesans ışımasının 495 nm uyarım dalgaboyunda maksimum olduğu, CdS QD'lerin ise maksimum ışımayı 420 nm de gösterdiği gözlenmiştir. CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapılarında ise fotoluminesans şiddetinin önemli oranda arttığı ve 420 nm dalgaboylu ışıkla uyarıldıklarında spektrometrenin sınırlarına ulaştığı görülmüştür. Bu sonuç, kabuk katmanının CdSe QD'lerin yüzey kusurlarını değiştirdiğini göstermektedir. CdSe, CdS ve CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapı QD'lerin fotoluminesans ışıma piklerinin konumunda kayda değer bir kayma gözlenmemiş ve ışıma piklerinin PbX QD'lere oranla daha düzgün olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç CdX QD'lerin boyularının homojen olduğuna işaret etmektedir.

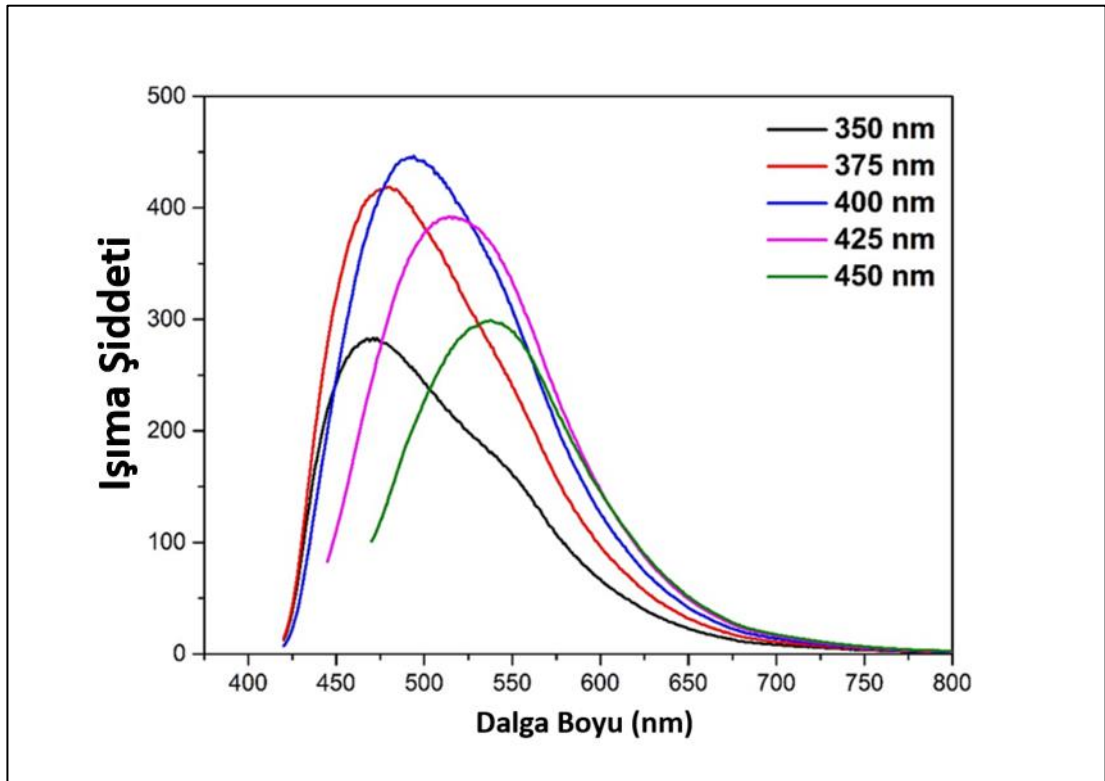
4.6.5. PbSe QD'lerin Fotoluminesans Spektrumları



Şekil 4.37: PbSe QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotoluminesans spektrumları.

PbSe QD'lerin farklı uyarılma dalgaboylarındaki fotolüminesans spektrumları Şekil 4.37'de verilmektedir. PbSe QD'leri 320 nm ile 360 nm arasında beş farklı dalgaboyunda uyarıldı. Fotolüminesans spektrumları incelendiğinde en yüksek şiddetin 320 nm dalga boyunda uyarıldığında elde edildiği görülmektedir. Spektrumlarda 410, 710 nm ve 820 nm dalga boylarında üç adet fotolüminesans piki gözlenmiştir. Fotolüminesans pikleri farklı boyutlardaki QD'lerden ve bu QD'lerdeki çoklu eksiton üreriminden kaynaklanmaktadır. 310 nm de gözlenen lüminesans pikinde uyarılma dalgaboyunun artması ile az da olsa maviye kayma gözlenmiştir[127].

4.6.6. PbS QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları



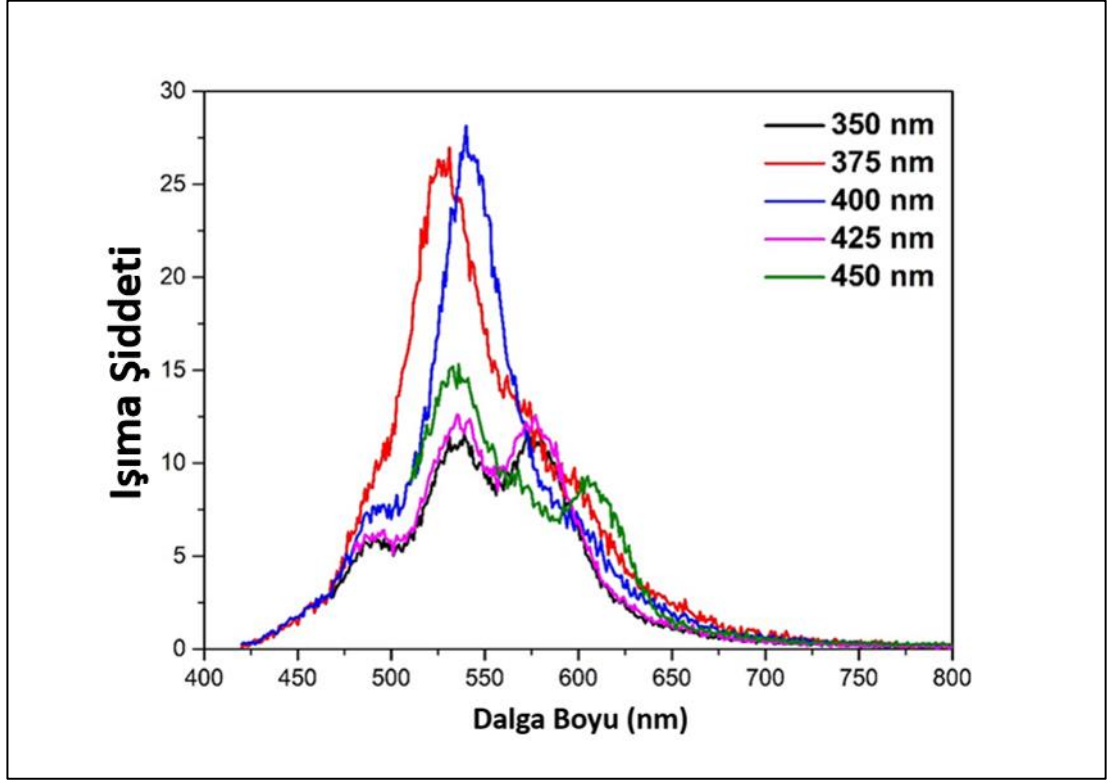
Şekil 4.38: PbS QD'nin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.

PbS QD'lerin farklı uyarılma dalgaboylarındaki fotolüminesans spektrumları Şekil 4.38'de gösterilmektedir. Fotolüminesans ölçümlerinde PbS QD'leri 350 nm ile 450 nm arasında beş farklı dalgaboyunda uyarıldı. Fotolüminesans spektrumlarından PbS QD'leri 400 nm dalgaboylu ışıqla uyarıldığında fotolüminesans ışımasının

maksimum değeri aldığı görülmektedir. Bu uyarılma dalgaboyunda 490 nm de maksimum şiddet elde edilmiştir. Uyarılma dalga boyu arttıkça fotolüminesans piklerinde net bir kırmızıya kayma görülmüştür. Bu kaymanın değeri yaklaşık olarak 70 nm dir. Uyarılma dalgaboyu 400 nm nin üzerine çıkarıldığında QD'lerin yaptığı fotolüminesans yoğunluğunun eksiton enerjisinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

PbSe, PbTe ve PbS QD'lerin 320-470 nm aralığında farklı uyarılma dalgabolarındaki fotolüminesans spektrumları beraberce değerlendirildiğinde PbS QD'lerin fotolüminesans ışıma piki uyarılma dalga boyu 450 nm den 350 nm ye indiğinde 70 nm civarında net bir maviye kayma gözlenirken PbSe ve PbTe QD'ler net bir eğilim gözlenmemiştir. Maksimum fotolüminesans ışıma şiddeti PbSe QD'lerde 320 nm uyarım dalgaboyunda gözlenirken PbTe ve PbS QD'lerde ise 400 nm uyarılma dalgaboyunda gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında incelediğim kurşun kalkojen QD'lerin fotolüminesans ışıma piki şiddetlerinin farklı olduğu gözlenmiştir. PbSe QD'lerinde uyarılma dalgaboyu azaldıkça fotolüminesans ışıma piki şiddetinin arttığı ve yaklaşık iki katına çıktığı, PbTe ve PbS QD'lerde 400 nm de gözlenen maksimum ışıma pikinin şiddetlerinde gözlenen değişimin (artış/azalış) düzenli olmadığı görülmüştür.

4.6.7. PbTe QD'lerin Fotolüminesans Spektrumları



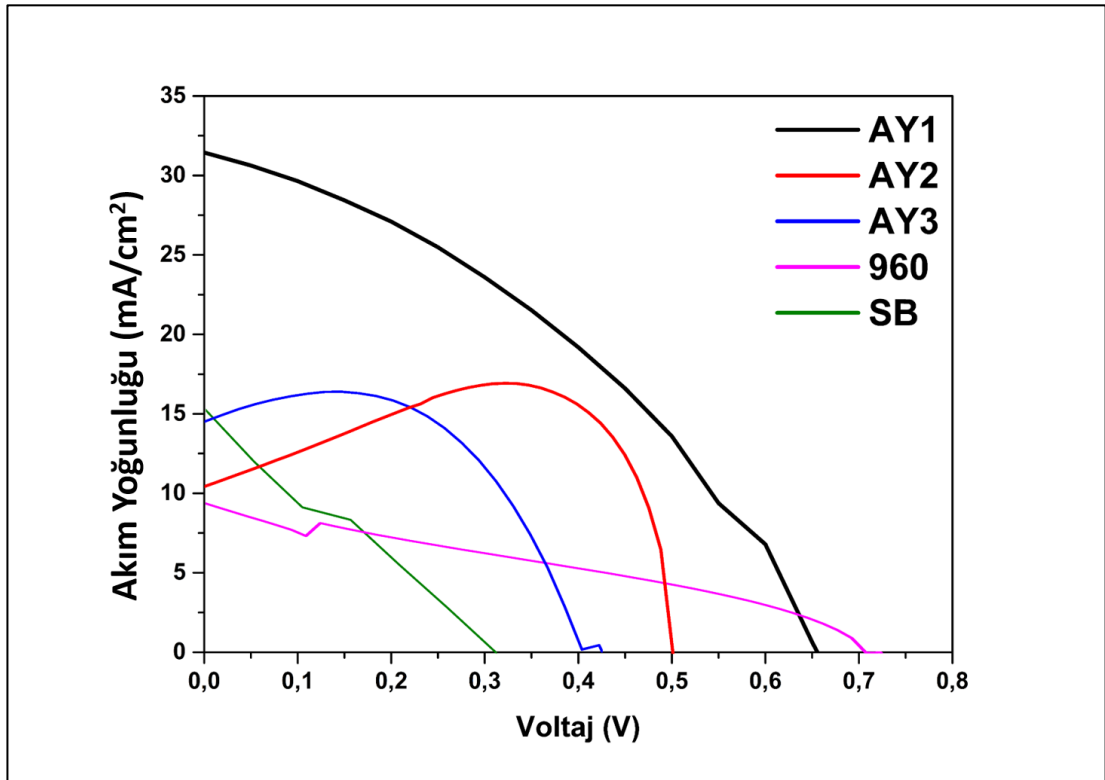
Şekil 4.39: PbTe QD'lerin farklı dalga boylarında uyarılmış fotolüminesans spektrumları.

PbTe QD'lerin farklı uyarılma dalgaboylarındaki fotolüminesans spektrumları Şekil 4.39'da gösterilmektedir. PbTe QD'leri 350 nm ile 450 nm arasında beş farklı dalgaboyunda uyarıldı. Fotolüminesans spektrumları incelendiğinde PbTe QD'ler 400 nm dalgaboyu ile uyarıldığında fotolüminesans şiddetinin en yüksek olduğu görülmektedir. Farklı uyarılma dalgaboylarında lüminesans şiddetlerinde ve fotolüminesans pik konumlarında değişiklik olsa da bu değişim dalgaboyu ile doğrusal bir ilişki göstermemektedir. [39]

4.7. Güneş Hücreleri Parametreleri

Bu tez çalışmasında hazırladığımız PbX ve CdX QD temelli güneş hücrelerinin verimleri üzerinde kullanılan farklı organik/inorganik iyonik sıvıların etkileri güneş hücrelerinin akım -gerilim (I-V) karakteristikleri incelenerek hesaplandı. Güneş hücrelerinin I-V karakteristikleri Gebze Teknik Üniversitesi yarıiletken malzeme laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.11’de gösterilen Keithley 4200-SCS yarıiletken parametreleri analiz cihazı ve yapay güneş ışığı cihazı kullanılarak çalışılmıştır.

4.7.1. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdSe QDSGH Akım Yoğunluğu - Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



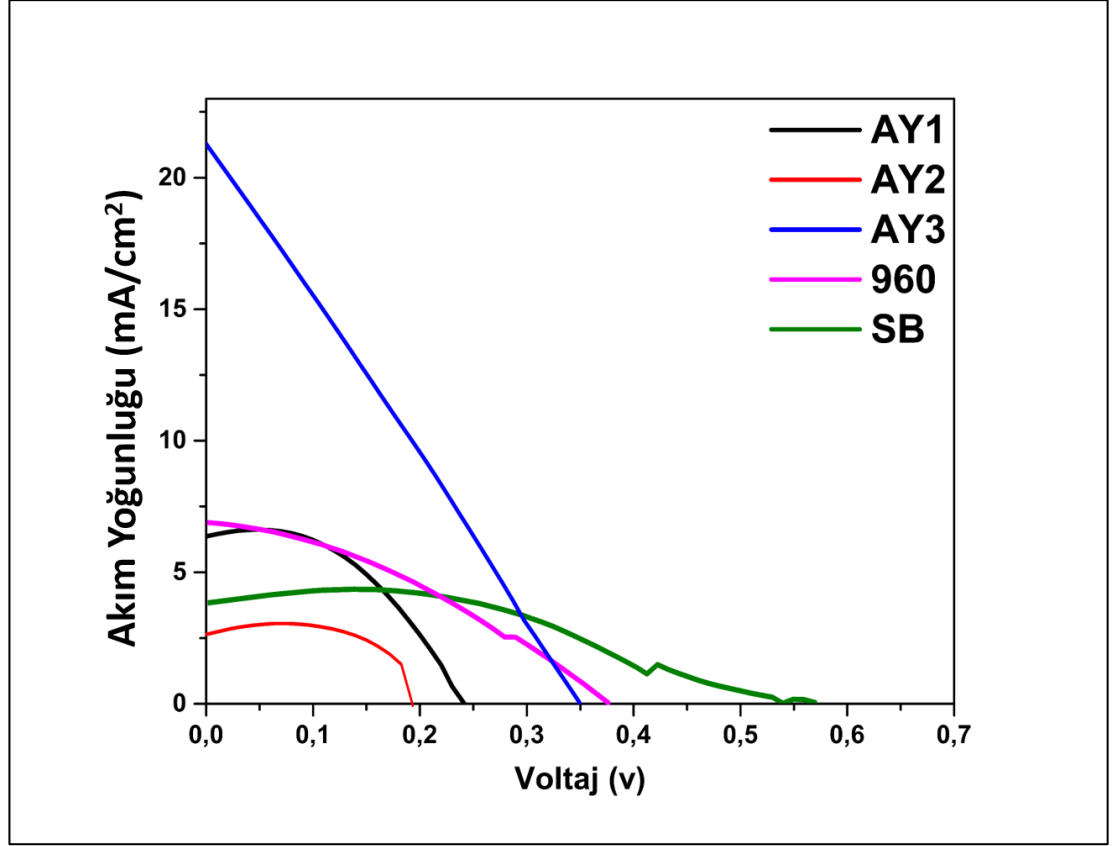
Şekil 4.40: CdSe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.1. CdSe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

CdSe QD-IS	V_m (V)	J_m(mA/cm²)	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm²)	FF	η(%)
AY1	0.461	16.109	0.653	31.52	0.360	7.426
AY2	0.457	11.725	0.501	17.033	0.628	5.358
AY3	0.265	13.662	0.402	16.276	0.553	3.620
960	0.345	5.917	0.710	9.623	0.298	2.041
SB	0.160	8.187	0.305	15.264	0.281	1.31

CdSe QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4. 40'ta gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m, J_m, V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.1. verilmektedir. Buna göre en yüksek verim AY1 iyonik sıvısı ile elde edilmiştir. AY2 nin içeriğine bakıldığında redoks tepkimesini LiI ile gerçekleştiği, dolayısıyla CdSe QD temelli güneş hücrelerinin LiI redox tepkimesi veren AY2 ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, redox tepkimesi NaI ile gerçekleşen iyonik sıvıların ise CdSe QD temelli güneş hücreleri ile uyumlu olmadığı bu sıvılarla verimin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

4.7.2. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdS QDSGH Akım Yoğunluğu - Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



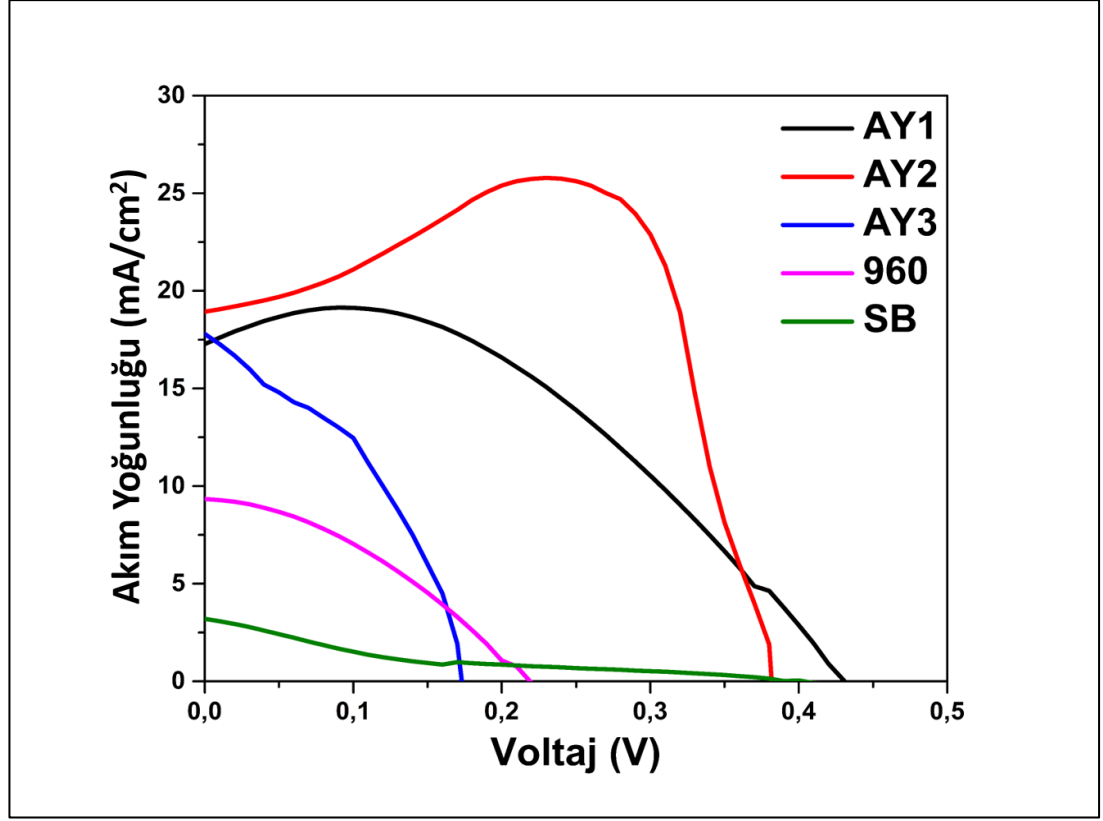
Şekil 4.41. CdS QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.2. CdS QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

CdS QD-IS	V_m (V)	J_m (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
AY1	0.136	5.395	0.242	6.601	0.459	0.733
AY2	0.170	1.486	0.184	2.048	0.670	0.256
AY3	0.214	9.000	0.345	22.120	0.252	1.926
960	0.182	8.520	0.358	12.558	0.345	1.550
SB	0.233	3.172	0.355	6.238	0.334	0.739

CdS QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4.41’de gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m , J_m , V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.2. verilmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde CdS QD temelli güneş hücrelerinin verimlerinin test edilen bütün organik ve iyonik sıvılar için genel olarak CdSe temelli güneş hücrelerine oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak, CdSe QD güneş hücreleri kendi aralarında farklı iyonik sıvılar için değerlendirildiğinde bu hücrelerin AY3 iyonik sıvısıyla daha uyumlu olduğu görülmektedir. AY3 iyonik sıvısının redox tepkimesi NaI ile gerçekleştiğinden bu hücrelerin NaI redoks tepkimesi ile diğerlerine göre görece daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Bunun yanında redoks sistemine giren organik iyonik sıvılarla CdS QD’lerin uyumlu olmadığı görülmüştür.

4.7.3. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdTe QDSGH Akım Yoğunluğu - Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



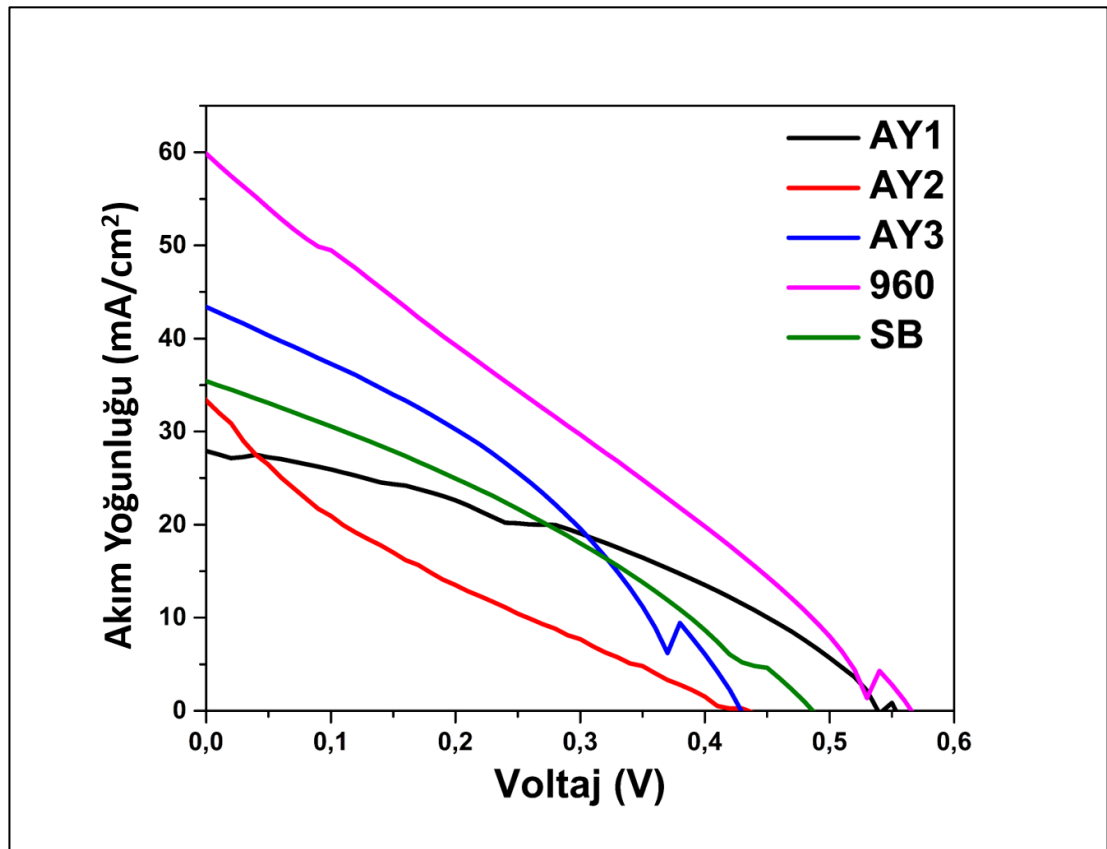
Şekil 4.42: CdTe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redoks tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.3: CdTe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

CdTe QD-IS	V_m (V)	J_m (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
AY1	0.214	15.997	0.430	19.115	0.416	3.423
AY2	0.321	15.828	0.381	18.609	0.716	5.080
AY3	0.102	12.542	0.171	17.738	0.421	1.279
960	0.115	6.404	0.216	9.368	0.364	0.736
SB	0.181	0.843	0.416	3.300	0.111	0.152

CdTe QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4.42’de gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m , J_m , V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.3’te verilmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde CdTe QD temelli güneş hücrelerinde en yüksek verim %5.080 ile AY2 iyonik sıvısı ile yapılan güneş hücresinden alınmıştır. AY3 iyonik sıvısı ile NaI’ün redoks tepkimesine girmesi verimin düşmesine sebep olmuştur. Bir diğer sonuç ise AY2 ile yapılan LiI ve I_2 redoks tepkimesinin CdTe QD’ler ile denge kurmasıdır. SB iyonik sıvısında kullanılan organik GuSCN’nin yaptığı S-H redoks tepkimesini ise CdTe QD’ler ile uyumlu olmadığı görülmüştür.

4.7.4. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış CdSe/CdS QDSGH Akım Yoğunluğu- Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



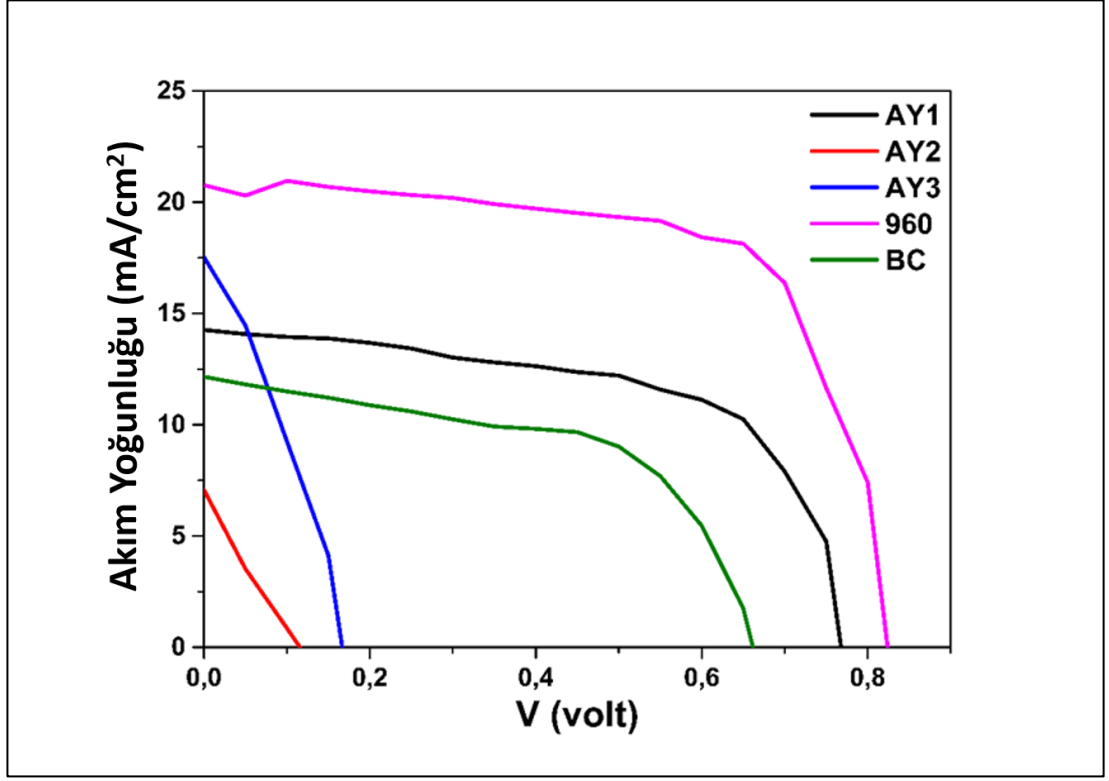
Şekil 4.43: CdSe/CdS QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redoks tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.4: CdSe/CdS QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

CdSe/CdS QD-IS	V_m (V)	J_m(mA/cm²)	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm²)	FF	η(%)
AY1	0.274	20.297	0.541	28.118	0.365	5.561
AY2	0.141	17.619	0.433	33.260	0.172	2.484
AY3	0.215	29.030	0.430	43.120	0.336	6.241
960	0.245	34.995	0.565	59.857	0.253	8.573
SB	0.272	20.297	0.487	35.147	0.322	5.520

CdSe/CdS QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4. 49 da gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m, J_m, V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.4 verilmektedir. Tablodaki veriler Tablo 4.2 de verilen CdSe verileri ile karşılaştırıldığında AY1 ve AY2 iyonik sıvıları hariç CdSe/CdS çekirdek yapı QD'lerin daha iyi sonuç verdiği; Tablo 4.3 te verilen CdS QD verileri ile karşılaştırıldığında ise bütün iyonik sıvılar için daha iyi sonuç verdikleri görülmektedir. Tablo 4.4 teki veriler kendi içinde değerlendirildiklerinde, CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapılı QD temelli güneş hücrelerinde en yüksek verimin % 8.573 verim değeri ile test edilen sıvılardan 960 iyonik sıvısı ile elde edildiği görülmektedir. Buradan CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD temelli hücrelerde 960 kodlu iyonik sıvıda NaI iyonik sıvısı LiI ve I₂ ile uyumlu çalışarak denge redoksu kurmuştur.

4.7.5. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış PbSe QDSGH Akım Yoğunluğu-Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



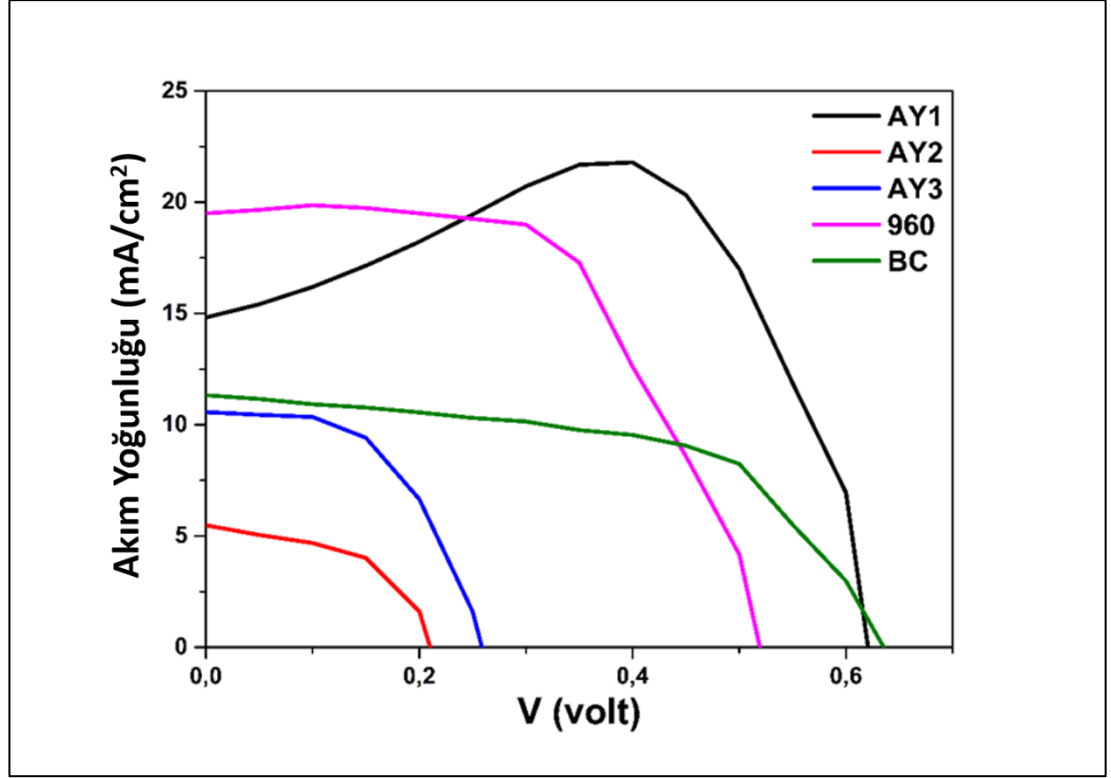
Şekil 4.44: PbSe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.5: PbSe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

PbSe QD-IS	V_m (V)	J_m (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
AY1	0.654	10.024	0.769	0.769	0.598	6.555
AY2	0.064	2.652	0.117	0.117	0.211	1.169
AY3	0.105	8.886	0.167	0.167	0.316	0.933
960	0.604	13.679	0.824	0.824	0.641	8.257
SB	0.469	9.413	0.658	0.658	0.549	4.414

PbSe QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4. 45'te gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m , J_m , V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.5. verilmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde test edilen sıvılardan en yüksek verimin %8.257 lik değerle 960 iyonik sıvısı ile elde edildiği görülmektedir. Organik BMII den gelen N-I ve tBP den gelen N-N redoks tepkimelerinin PbSe QD'ler ile uyumlu olduğu görülmektedir. SB iyonik sıvısında kullanılan GuSCN den gelen S-H redoks tepkimesinin ve AY3 iyonik sıvısında kullanılan NaI redoks tepkimesinin PbSe QD'ler ile uyumlu olmadığı görülmüştür.

4.7.6. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış PbS QDSGH Akım Yoğunluğu-Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



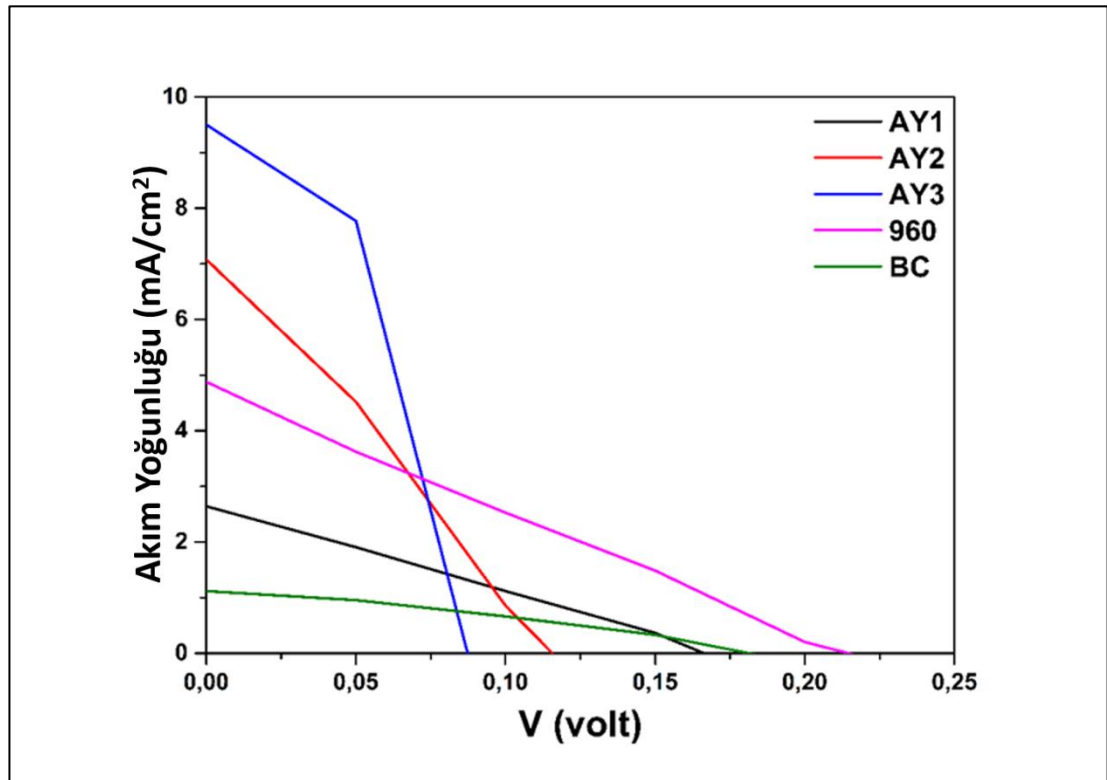
Şekil 4.45: PbS QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redox tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.6: PbS QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

PbS QD-IS	V_m (V)	J_m (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
AY1	0.517	15.190	0.618	20.82	0.610	7.853
AY2	0.146	3.909	0.208	5.551	0.494	0.570
AY3	0.193	7.084	0.256	10.604	0.503	1.367
960	0.349	17.299	0.515	19.768	0.593	6.037
SB	0.502	8.135	0.632	11.425	0.565	4.083

PbSe QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4.45'te gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m , J_m , V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.6. verilmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde test edilen sıvılardan en yüksek verimin %7.853 lük değerle AY1 iyonik sıvısında kullanılan LiI redoks tepkimesi ile elde edildiği görülmektedir. 960 iyonik sıvısında kullanılan organik BMII 'den gelen N-I ve tBP den gelen N-N redoks tepkimelerinin uyumlu olduğu, SB den gelen S-H tepkimesinin ve AY2'den gelen I_2 redoks tepkimelerinin diğerlerine oranla PbS QD'ler ile uyumlu olmadığı görülmüştür.

4.7.7. İyonik Sıvılar ile Hazırlanmış PbTe QDSGH Akım Yoğunluğu-Voltaj Grafikleri ve GH Parametreleri Tablosu



Şekil 4.46: PbTe QD kullanılarak beş farklı iyonik sıvı ile redoks tepkimesi gerçekleştirilmiş güneş hücrelerinin voltaj-akım yoğunluğu grafiği.

Tablo 4.7: PbTe QD'lerin farklı iyonik sıvılarla hazırlanmış güneş hücreleri parametreleri.

PbTe QD-IS	V_m (V)	J_m(mA/cm²)	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm²)	FF	η(%)
AY1	0.075	1.472	0.166	2.689	0.247	0.110
AY2	0.059	3.721	0.116	6.952	0.272	0.219
AY3	0.056	6.394	0.088	9.441	0.431	0.358
960	0.103	2.454	0.212	4.842	0.246	0.252
SB	0.095	0.719	0.177	1.143	0.337	0.068

PbTe QD sentezli güneş hücrelerinin farklı iyonik sıvılarla J-V eğrileri Şekil 4. 46'da gösterilmektedir. Bu güneş hücresine ait parametreler olan V_m, J_m, V_{OC} ve I_{SC} parametreleri ile hesaplanan dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) test edilen her bir iyonik sıvı için Tablo 4.7'de verilmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde PbTe temelli güneş hücrelerinin verimlerinin PbSe ve PbTe ye göre oldukça düşük olduğu ve %0.4 ün altında olduğu görülmektedir. Kendi içlerinde değerlendirildiğinde ise en yüksek verim %0.358 lik verim değeri ile AY3 iyonik sıvısı ile elde edilmiştir. PbTe temelli güneş hücrelerinin verimlerini düşük olmasının nedenlerinden biri PbTe QD'lerin boyutlarının büyük olması ve birbirleri ile birleşerek yığın hal oluşturmasıdır. Diğer bir neden ise PbTe QD'lerin yasak enerji aralığı değeri olarak değerlendirilmektedir. PbTe QD'lerin yasak enerji aralıkları 2.33 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer güneş spektrumundaki yüksek enerjili fotonlara karşılık gelmektedir ki bu bölgedeki fotonların toplam güneş ışığı şiddetindeki katkısı düşüktür. Genel olarak, bu tez çalışmasında hazırladığımız organik ve inorganik sıvıların yaptıkları redoks tepkimeleri PbTe QD'leri ile uyum göstermemiştir.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu tez çalışmasında CdX (X = Se, S, Te) ve PbX (X= Se, S, Te) QD temelli güneş hücreleri üretilerek farklı organik ve inorganik iyonik sıvıların güneş hücrelerinin verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Güneş hücresinin üretiminde sırasıyla; QD'lerin sıcak enjeksiyon yöntemiyle sentezlenmesi, ligandlarının değiştirilmesi, FTO kaplı camların $TiCl_4$ ile kaplanması, üzerine Dr. Blade tekniği ile TiO_2 macun uygulanması, daha sonra bu tabakanın $TiCl_4$ ile şoklanması, bu yapının ligandları değiştirilmiş QD çözeltilerini içerisine daldırılarak ve uygun süreler bekletilerek QD'ler ile TiO_2 arasında p-n eklemine oluşturulması, iyonik sıvıların hazırlanması, üzerine Pt kaplı FTO ile sandviç yapının oluşturulması adımları izlendi. Her bir tabaka ayrı ayrı incelenerek karakterize edildi.

CdTe QD'lerin sentez çalışmalarında yapılan denemelerde sentez ortamının tamamen oksijenden arındırılmış olması ve Ar gazının çelik uçlu iğne ile çözeltinin içerisine baloncuk çıkartacak şekilde verilmesinin sentez kalitesini artırarak QD'lerin parlak bir görünüm almasını ve parçacık boyutlarının birbirine yakın olmasını sağladığı görüldü. PbTe QD'lerin sentezinde kübik yapıların olduğu fakat birbirleriyle birleşerek farklı büyüklüklerde yapıların olduğu görüldü. TiO_2 macun yapımında izlenen yolun başarılı olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ticari olarak satılan TiO_2 macunlarla aynı kaliteyi sağladığımızı Doctor Blade tekniği uygulanan örneklerin tavlama sonucunda dağılmaması göstermektedir. $TiCl_4$ şoklama ile TiO_2 parçacıkların üzerlerinin ağ ile kaplanmış gibi birbirlerine tutundukları görüldü. QD'lerin TEM analizlerinde CdSe QD'lerin boyutları ortalama 2 nm ve CdS QD'lerin boyutları 1 nm nin altında ölçülmüştür. CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin boyutları ise 3 nm-3.5 nm arasında ölçülmüştür ve CdSe/CdS çekirdek/kabuk QD'lerin oluştuğunun bir kanıtıdır. Kurşun içerikli QD'lerin TEM görüntüleri incelendiğimizde hepsinin kübik yapıda olduğu görülmüştür. Boyutları 12 nm-14 nm aralığında değişmektedir. PbTe QD'lerin bir kısmının birleşerek 45 nm-50 nm arasında büyük parçacıkların olduğu görülmüş ve bu durum PbTe QD'lerin UV-vis soğurma spektrumunda kırmızı bölgeye kayma olarak gözlenmiştir. QD'lerin ligand değişiklikleri yapıldığı FT-IR spektrumları ile doğrulandı. Aynı zamanda ligantları değiştirilmiş QD'lerin TiO_2 yapı ile bağ kurduğu görüldü. Sentezlenen QD'lerin yasak enerji aralıkları UV-vis soğurma spektrumlarının analizinden ve Tauc yöntemi ile

hesaplandı. CdSe, CdS ve CdTe QD'lerin yasak enerji aralıkları sırası ile 2.92 eV, 3.01eV ve 2.05 eV olurken CdSe/CdS çekirdek/kabuk yapılı QD'lerin yasak enerji aralığı ise 2.64 eV olarak belirlendi. PbSe, PbS ve PbTe QD'lerin yasak enerji aralıkları ise sırasıyla 2.46 eV, 2.48 eV ve 2.33 eV olarak hesaplandı. Yığın haldeki PbX ve CdX yarıiletkenlerin bant aralıklarına göre QD yapıda olan PbX ve CdX malzemelerin bant aralıklarının daha büyük olduğu görülmüştür.

Kadmiyum kalkojenler ile üretilen QD'lerin fotolüminesans şiddetlerinin kurşun kalkojenler ile üretilenlerden daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi olarak PbX QD'lerin boyutlarının 12 nm den büyük olması nedeniyle soğurmanın fazla olmasıdır.

Güneş hücrelerinin verimleri üzerinde kullanılan iyonik sıvıların etkilerinin görülebilmesi için 5 farklı iyonik sıvı ile 7 farklı QD üretilerek toplamda 35 adet güneş hücresi oluşturuldu. İyonik sıvıların güneş hücreleri üzerindeki etkileri verim, dolum faktörü, açık devre voltajı, kısa devre akımı gibi güneş hücresi parametreleri J-V karakteristiklerinden hesaplanarak değerlendirildi. Verim hesaplamaları yapıldığında ilk göze çarpan durum CdX kalkojen QD'lerin genel olarak inorganik iyonik sıvılarla, PbX kalkojen QD'lerin ise organik iyonik sıvılarla daha uyumlu olduğu görüldü. CdX kalkojen QD güneş hücreleri ile kullanılan NaI redoksunun verim artışına olumlu etkisi olduğu PbX kalkojen QD'ler üzerinde ise olumsuz etkisi olduğu görüldü. LiI'nin redoks tepkimesinin tüm QD'ler ile çalıştığı, I₂'nin redoks tepkimesinin ise PbTe ve CdTe QD güneş hücrelerinin verimlerini arttırmada etkili olduğu görüldü. Sonuçlar değerlendirildiğinde CdTe ve PbTe QD temelli güneş hücrelerinin hazırladığımız iyonik sıvılarla istenilen verim değerlerine ulaşamadığı görülmektedir. Bununla birlikte, farklı redoks tepkimeleri ile olumlu sonuçlar alındığı literatürde bildirilmiştir[128]. GuSCN organik iyonik sıvının güneş hücresi sisteminde yaptığı S-H redoksunun ürettiğimiz QD'ler ile uyumlu olmadığı, tBP nin yaptığı N-N redoksunun daha uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen en yüksek verim % 8,257 ile PbSe QD'ler ile kullanılan 960 kodlu iyonik sıvı ile elde edilmiştir. CdSe/CdS çekirdek kabuk QD'ler ile yapılan güneş hücrelerinde inorganik AY₃ iyonik sıvısı ile % 6,045 verim elde edilmiştir. CdSe/CdS çekirdek/kabuk temelli güneş hücrelerinin verimi çok yüksek olmasa da kararlılığının diğer güneş hücrelerine göre daha iyi olduğu görülmüştür. QD'ler sadece birkaç on yıldan beri güneş hücreleri uygulamalarında kullanılmaktadır ve dünya çapında QD güneş hücrelerinin verimleri en hızlı artış eğimindedir.

QDGH'ler ile son yıllarda yapılan çalışmalarda verim artışı sağlamak için QD'lere Ag^+ iyonları katkılanmış ve organik malzemeler ile kabuk yapılar oluşturulmuştur[129, 130]. Ayrıca Cd ve Pb kalkojenlerin farklı çeşitleri ile yapılan çekirdek/kabuk yapılarda güneş hücreleri için uyumlu QD'ler sentezlenmiştir. Bunlardan bazıları PbS/CdS [131], $CdTe/CdS$ [132], $PbSe/PbS$ [133] ve $CdSeTe/CdS$ [134] QD'lerdir. QDGH'lerin verimlerini etkileyen bir diğer etmen TiO_2 yapıların şekil, boyut ve katkılama türleridir. Yapılan çalışmalarda 1 boyutlu TiO_2 nanoteller ve nanotüpler üretilmiştir. Bu yapılar ile daha fazla QD'nin TiO_2 ile p-n eklemi oluşturulması sağlanmış ve 1 boyutta elektron taşınması kolaylaştırılarak verim artışı sağlanmıştır.[135, 136]. Nanopartekül TiO_2 yapılara metal ve inorganik malzemeler katkılanarak güneş hücrelerinin iç dirençleri azaltılarak iletken Pt elektrota elektron transferi sırasındaki kayıplar önlenmiştir[137-139]. QDGH'lerde redoks tepkimeleri için kullanılan iyonik jellerin en yaygın olanları LiI ve I_2 'dir[140]. Yapılan çalışmalarda farklı moleküler yapılara sahip organik iyonik jeller sıklıkla kullanılmaya başlanmış ve önemli bir verim artışı sağlanmıştır. Özellikle TiO_2 tabanlı QDGH'lerde LiI ile birlikte kullanılan organik polimer 1-butyl 3-methylimidazolium iodide (BMII)[83], 1-ethyl 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMImTFSI)[141], 1-methyl 3-propyl imidazolium iodide (PMII)[142] ve 1-ethyl 3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (EMImTFO)[80] gibi iyonik malzemeler hem yük taşıyıcılığı hem de plastik gibi davranarak güneş hücrelerinin aktif bölgesinin O_2 ile temasını engelleyerek enkapsülasyon görevi yaparlar. Bu durum güneş hücrelerinin çalışma sürelerini arttırmaktadır.

Tez çalışması sırasında QD'lerin sentezlenmesi, ligand değişimi ile QD'lerin farklı malzemelere bağlanması tekniği, uygun iyonik sıvı kullanımı, QDSGH üretimi ve karakterizasyonu için kullanılan ölçüm cihazlarının çalışma prensipleri konularında kazanılan tecrübe, doktora sonrasında QD'lerin biyomalzemelere entegre edilmesi ile canlı dokuların görüntülenmesi ve hastalık tedavilerinde kullanılması konularında yapılması planlanan çalışmaların temelini oluşturacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] López-Rojas O., Guzmán J. G., (2019). “A review on quantum dot solar cells: properties, materials, synthesis and devices”, 2019 IEEE International Conference on Engineering Veracruz, 1-5.
- [2] Wang P., Zakeeruddin S. M., Comte P., Charvet R., Humphry-Baker R., Grätzel M., (2003), “Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO₂ nanocrystals”, The Journal of Physical Chemistry B, 107 (51), 14336-14341.
- [3] Shrestha A., Batmunkh M., Tricoli A., Qiao S. Z., Dai S., (2019), “Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells”, Journal of Angewandte Chemie International Edition, 58 (16), 5202-5224.
- [4] Green M. A., (2009), “The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 17 (3), 183-189.
- [5] Fraas L. M. (2014), “Low-Cost Solar Electric Power”, Edition, Springer. (31-42)
- [6] Altuntepe A., Seyhan A., Zan R., (2020), “Graphene for Si-based solar cells”, Journal of Molecular Structure, 1200, 127055.
- [7] Rahman M., Hossain J., Kuddus A., Tabassum S., Rubel M. H., Moriya Y., Shirai H., Ismail A. B. M., (2020), “A novel CdTe ink-assisted direct synthesis of CdTe thin films for the solution-processed CdTe solar cells”, Journal of Materials Science, 55, 7715–7730.
- [8] Xu Q., Ji Y., Krut D., Ermer J., Escarra M., Collaboration B.-S. I., (2017). “Transmissive concentrator multijunction solar cells with 47% in-band efficiency for a hybrid photovoltaic-solar thermal system”, APS March Meeting Abstracts, R38. 015.
- [9] Kopidakis N., (2021), “Conversion efficiencies of best research solar cells worldwide from 1976 through 2020 for various photovoltaic technologies. Efficiencies determined by certified agencies/laboratories”, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO.
- [10] Ahsan N., Miyashita N., Monirul Islam M., Man Yu K., Walukiewicz W., Okada Y., (2012), “Two-photon excitation in an intermediate band solar cell structure”, Applied Physics Letters, 100 (17), 172111.
- [11] Sharma D., Jha R., Kumar S., Cells S., (2016), “Quantum dot sensitized solar cell: recent advances and future perspectives in photoanode”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 155, 294-322.

- [12] Ravindra N., Ganapathy P., Choi J., (2007), “Energy gap–refractive index relations in semiconductors–An overview”, *Infrared Physics & Technology*, 50 (1), 21-29.
- [13] Tolbert L. M., Ozpineci B., Islam S. K., Chinthavali M., (2003), “Wide bandgap semiconductors for utility applications”, *Academia*, 1, 3.
- [14] Hudgins J. L., Simin G. S., Santi E., Khan M., (2003), “An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices”, *Transactions on Power Electronics*, 18 (3), 907-914.
- [15] Achuthan M., Bhat M. A. K., (2006), “Fundamentals of semiconductor devices”, Edition, Tata McGraw-Hill.
- [16] Pradhan S., Stavrinadis A., Gupta S., Christodoulou S., Konstantatos G., (2017), “Breaking the open-circuit voltage deficit floor in PbS quantum dot solar cells through synergistic ligand and architecture engineering”, *American Chemical Society Energy Letters*, 2 (6), 1444-1449.
- [17] Cho Y., Hou B., Lim J., Lee S., Pak S., Hong J., Giraud P., Jang A.-R., Lee Y.-W., Lee J., (2018), “Balancing charge carrier transport in a quantum dot p–n junction toward hysteresis-free high-performance solar cells”, *American Chemical Society Energy Letters*, 3 (4), 1036-1043.
- [18] Rathore N., Panwar N. L., Yettou F., Gama A., (2019), “A comprehensive review of different types of solar photovoltaic cells and their applications”, *International Journal of Ambient Energy*, 1 (18).
- [19] Cheknane A., Hilal H. S., Djeflal F., Benyoucef B., Charles J.-P., (2008), “An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling”, *Microelectronics Journal*, 39 (10), 1173-1180.
- [20] Nikolov G., Nikolova B., Gieva E., Ruskova I., (2017). “Extraction of solar cell parameters using source measure unit”, 2017 40th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), 1-6.
- [21] Reed M. A., (1993), “Quantum dots”, *Scientific American*, 268 (1), 118-123.
- [22] Jacak L., Hawrylak P., Wojs A., (2013), “Quantum dots“, Edition, Springer Science & Business Media.
- [23] Ashoori R., (1996), “Electrons in artificial atoms”, *Journal of Nature*, 379 (6564), 413-419.
- [24] Zare S., Edalatpour S., (2021), “The quantum confinement effect on the spectrum of near-field thermal radiation by quantum dots”, *Journal of Applied Physics*, 130 (1), 015108.

- [25] Banin U., Cao Y., Katz D., Millo O., (1999), "Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots", *Journal of Nature*, 400 (6744), 542-544.
- [26] Cui J., Panfil Y. E., Koley S., Shamalia D., Waiskopf N., Remennik S., Popov I., Oded M., Banin U., (2019), "Colloidal quantum dot molecules manifesting quantum coupling at room temperature", *Nature Communications*, 10 (1), 1-10.
- [27] Rosenthal S. J., Chang J. C., Kovtun O., McBride J. R., Tomlinson I. D., (2011), "Biocompatible quantum dots for biological applications", *Chemistry & biology*, 18 (1), 10-24.
- [28] Brkić S., (2018), "Applicability of quantum dots in biomedical science", *Ionizing Radiation Effects and Applications*, 21-39.
- [29] Moon H., Lee C., Lee W., Kim J., Chae H., (2019), "Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications", *Advanced Materials*, 31 (34), 1804294.
- [30] Kamat P. V., (2008), "Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (48), 18737-18753.
- [31] Liu S., Lin S., You P., Surya C., Lau S. P., Yan F., (2017), "Black phosphorus quantum dots used for boosting light harvesting in organic photovoltaics", *Angewandte Chemie*, 129 (44), 13905-13909.
- [32] Jasim K. E., Reviews, (2015), "Quantum dots solar cells", *The Journal of Solar Cells - New Approaches and Reviews*, 303-331.
- [33] Gomes S. A., Vieira C. S., Almeida D. B., Santos-Mallet J. R., Menna-Barreto R. F., Cesar C. L., Feder D., (2011), "CdTe and CdSe quantum dots cytotoxicity: a comparative study on microorganisms", *The Journal of Sensors*, 11 (12), 11664-11678.
- [34] Heath J., (1998), "Covalency in semiconductor quantum dots", *The Journal of Chemical Society Reviews*, 27 (1), 65-71.
- [35] Thränhardt A., Ell C., Khitrova G., Gibbs H., (2002), "Relation between dipole moment and radiative lifetime in interface fluctuation quantum dots", *The Journal of Physical Review B*, 65 (3), 035327.
- [36] Kaledin A. L., Kong D., Wu K., Lian T., Musaev D. G., (2018), "Quantum confinement theory of auger-assisted biexciton recombination dynamics in type-I and quasi type-II quantum dots", *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (32), 18742-18750.
- [37] Onyia A., Ikeri H., Nwobodo A., (2018), "Theoretical study of the quantum confinement effects on quantum dots using particle in a box model", *Journal of Ovonic Research*, 14 (1), 49-54.

- [38] Zhang C., Lian L., Yang Z., Zhang J., Zhu H., (2019), “Quantum Confinement-Tunable Ultrafast Charge Transfer in a PbS Quantum Dots/WSe₂ 0D–2D Hybrid Structure: Transition from the Weak to Strong Coupling Regime”, *The Journal of physical chemistry letters*, 10 (24), 7665-7671.
- [39] Zhang W., Dai D., Chen X., Guo X., Fan J., (2014), “Red shift in the photoluminescence of colloidal carbon quantum dots induced by photon reabsorption”, *Journal of Applied Physics Letters*, 104 (9), 091902.
- [40] Goodwin H., Jellicoe T. C., Davis N. J., Böhm M. L., (2018), “Multiple exciton generation in quantum dot-based solar cells”, *Nanophotonics*, 7 (1), 111-126.
- [41] Mushtaq A., Ghosh S., Sarkar A. S., Pal S. K., (2017), “Multiple exciton harvesting at zero-dimensional/two-dimensional heterostructures”, *American Chemical Society Energy Letters*, 2 (8), 1879-1885.
- [42] Emin S., Singh S. P., Han L., Satoh N., Islam A., (2011), “Colloidal quantum dot solar cells”, *Solar Energy*, 85 (6), 1264-1282.
- [43] Shockley W., Queisser H. J., (1961), “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells”, *Journal of Applied Physics*, 32 (3), 510-519.
- [44] Yan Y., Crisp R. W., Gu J., Chernomordik B. D., Pach G. F., Marshall A. R., Turner J. A., Beard M. C. J. N. E., (2017), “Multiple exciton generation for photoelectrochemical hydrogen evolution reactions with quantum yields exceeding 100%”, *Journal of Nature Energy*, 2 (5), 1-7.
- [45] Semonin O. E., Luther J. M., Choi S., Chen H.-Y., Gao J., Nozik A. J., Beard M. C., (2011), “Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell”, *Advancement of Science*, 334 (6062), 1530-1533.
- [46] Murphy J. E., Beard M. C., Norman A. G., Ahrenkiel S. P., Johnson J. C., Yu P., Mičić O. I., Ellingson R. J., Nozik A. J., (2006), “PbTe colloidal nanocrystals: synthesis, characterization, and multiple exciton generation”, *Journal of American Chemical Society*, 128 (10), 3241-3247.
- [47] Franceschetti A., Zhang Y. J. P. r. l., (2008), “Multiexciton absorption and multiple exciton generation in CdSe quantum dots”, *The American Physical Society, Physical Review Letters*, 100 (13), 136805.
- [48] Kroupa D. M., Pach G. F., Vörös M. r., Giberti F., Chernomordik B. D., Crisp R. W., Nozik A. J., Johnson J. C., Singh R., Klimov V. I. J, (2018), “Enhanced multiple exciton generation in PbS| CdS janus-like heterostructured nanocrystals”, *American Chemical Society*, 12 (10), 10084-10094.
- [49] Arthur J. Nozik, (2008), “Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots”, *Chemical Physics Letters*, 2 (11), 1282-1288.

- [50] Su W., Shen W., (2012), "A statistical exploration of multiple exciton generation in silicon quantum dots and optoelectronic application", *Journal of Applied Physics Letters*, 100 (7), 071111.
- [51] Tersoff J., (1985), "Schottky barriers and semiconductor band structures", *Journal of Physical Review B*, 32 (10), 6968.
- [52] Beard M. C., Midgett A. G., Hanna M. C., Luther J. M., Hughes B. K., Nozik A. J., (2010), "Comparing multiple exciton generation in quantum dots to impact ionization in bulk semiconductors: implications for enhancement of solar energy conversion", *Journal of Nano Letter*, 10 (8), 3019-3027.
- [53] Veerathangam K., Pandian M. S., Ramasamy P., (2018), "Size-dependent photovoltaic performance of cadmium sulfide (CdS) quantum dots for solar cell applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 202-208.
- [54] Jin B. B., Wang D. J., Kong S. Y., Zhang G. Q., Huang H. S., Liu Y., Liu H. Q., Wu J., Zhao L. H., He D., (2019), "Voltage-assisted SILAR deposition of CdSe quantum dots into mesoporous TiO₂ film for quantum dot-sensitized solar cells", *Chemical Physics Letters*, 735, 136764.
- [55] Ratnesh R., Mehata M. S., (2017), "Synthesis and optical properties of core-multi-shell CdSe/CdS/ZnS quantum dots: Surface modifications", *Optical Materials*, 64, 250-256.
- [56] Parani S., Tsolekile N., Pandian K., Oluwafemi O. S., (2017), "Thiolated selenium as a new precursor for the aqueous synthesis of CdSe/CdS core/shell quantum dots", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (15), 11151-11162.
- [57] Wang K., Tong X., Zhou Y., Zhang H., Navarro-Pardo F., Selopal G. S., Liu G., Tang J., Wang Y., Sun S., (2019), "Efficient solar-driven hydrogen generation using colloidal heterostructured quantum dots", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (23), 14079-14088.
- [58] Nordell K. J., Boatman E. M., Lisensky G. C., (2005), "A safer, easier, faster synthesis for CdSe quantum dot nanocrystals", *Journal of Chemical Education*, 82 (11), 1697.
- [59] Çadırcı M., Demirci T., "Yüksek Oranda Eş Parçacık Boyutlu CdSe Kuantum Noktaların Sentezi ve Optiksel Özelliklerinin Parçacık Boyutlarına Bağlılığı", *Politeknik Dergisi*, 639950, 24 (1), 25-30.
- [60] Mahajan S., Rani M., Dubey R., Mahajan J., (2013), "Synthesis of CdSe crystal using hot injection method", *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 1, 518-521.
- [61] Reiss P., Protiere M., Li L., (2009), "Core/shell semiconductor nanocrystals", *Small*, 5 (2), 154-168.

- [62] Surana K., Salisu I. T., Mehra R., Bhattacharya B. J., (2018), "A simple synthesis route of low temperature CdSe-CdS core-shell quantum dots and its application in solar cell", *Optical Materials*, 82, 135-140.
- [63] Reiss P., Protiere M., Li L., (2009), "Core/shell semiconductor nanocrystals", *Small*, 5 (2), 154-168.
- [64] Pu Y.-C., Ma H., Sajben N., Xia G., Zhang J., Li Y., Zhang J. Z., (2018), "Dependence of Interfacial Charge Transfer on Bifunctional Aromatic Molecular Linkers in CdSe Quantum Dot Sensitized TiO₂ Photoelectrodes", *American Chemical Society, Applied Energy Materials*, 1 (6), 2907-2917.
- [65] Krašovec U. O., Berginc M., Hočevár M., Topič M., (2009), "Unique TiO₂ paste for high efficiency dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (3), 379-381.
- [66] Ostapchenko V., Huang Q., Zhang Q., Zhao C. J. I. J. E. S., (2017), "Effect of TiCl₄ treatment on different TiO₂ blocking layer deposition methods", *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (3), 2262-2271.
- [67] Zhang Z., Shi C., Xiao G., Lv K., Ma C., Yue J., (2017), "All-solid-state quantum-dot-sensitized solar cells with compact PbS quantum-dot thin films and TiO₂ nanorod arrays", *Ceramics International*, 43 (13), 10052-10056.
- [68] Kim J., Choi H., Nahm C., Kim C., Nam S., Kang S., Jung D.-R., Kim J. I., Kang J., Park B. J., (2012), "The role of a TiCl₄ treatment on the performance of CdS quantum-dot-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, 220, 108-113.
- [69] Zhao F., Tang G., Zhang J., Lin Y., (2012), "Improved performance of CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ thin film by surface treatment with TiCl₄", *Electrochimica Acta*, 62, 396-401.
- [70] Benedetti J. E., Gonçalves A. D., Formiga A. L. B., De Paoli M.-A., Li X., Durrant J. R., Nogueira A. F., (2010), "A polymer gel electrolyte composed of a poly(ethylene oxide) copolymer and the influence of its composition on the dynamics and performance of dye-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, 195 (4), 1246-1255.
- [71] Ali M., Zayed D., Ramadan W., Kamel O. A., Shehab M., Ebrahim S., (2019), "Synthesis, characterization and cytotoxicity of polyethylene glycol-encapsulated CdTe quantum dots", *International Nano Letters*, 9 (1), 61-71.
- [72] Lee Y. L., Lo Y. S., (2009), "Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cell based on co-sensitization of CdS/CdSe", *Advanced Functional Materials*, 19 (4), 604-609.
- [73] Chang C.-H., Lee Y.-L., (2007), "Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum-dot-sensitized solar cells", *Applied Physics Letters*, 91 (5), 053503.

- [74] Marcus R. A., (1956), "On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I", *The Journal of Chemical Physics*, 24 (5), 966-978.
- [75] Yamanaka N., Kawano R., Kubo W., Kitamura T., Wada Y., Watanabe M., Yanagida S., (2005), "Ionic liquid crystal as a hole transport layer of dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications* (6), 740-742.
- [76] Bhambhani P. J., (2018), "Quantum dot-sensitized solar cells: a review", *Bulletion of Electrical Engineering and Informatics*, 7 (1), 42-54.
- [77] An H., Xue B., Li D., Li H., Meng Q., Guo L., Chen L., (2006), "Environmentally friendly LiI/ethanol based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells", *Electrochemistry Communications*, 8 (1), 170-172.
- [78] Kang M. G., Ryu K. S., Chang S. H., Park N. G., (2004), "A new ionic liquid for a redox electrolyte of dye-sensitized solar cells", *Electronics and Telecommunications Research Institute*, 26 (6), 647-652.
- [79] Lan Z., Wu J., Lin J., Huang M., Li P., Li Q., (2008), "Influence of ionic additives NaI/I₂ on the properties of polymer gel electrolyte and performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, 53 (5), 2296-2301.
- [80] Singh P. K., Jadhav N. A., Mishra S., Singh U., Bhattacharya B., (2010), "Application of ionic liquid doped solid polymer electrolyte", *International Journal of Ionics*, 16 (7), 645-648.
- [81] Kwak E. S., Lee W., Park N. G., Kim J., Lee H., (2009), "Compact Inverse-Opal Electrode Using Non-Aggregated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells", *Advanced Functional Materials*, 19 (7), 1093-1099.
- [82] Syairah A., Khanmirzaei M., Saidi N. M., Farhana N., Ramesh S., Ramesh K., (2019), "Effect of different imidazolium-based ionic liquids on gel polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells", *International Journal of Ionics*, 25 (5), 2427-2435.
- [83] Sri M. M., Buraidah M., Teo L., (2017), "Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium iodide on the performance of dye-sensitized solar cell having PEO-PVA based gel polymer electrolyte", *Materials Today: Proceedings*, 4 (4), 5161-5168.
- [84] Xu X., Cao K., Huang D., Shen Y., Wang M., (2012), "Disulfide/thiolate based redox shuttle for dye-sensitized solar cells: an impedance spectroscopy study", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (48), 25233-25241.
- [85] Zhang C., Huang Y., Huo Z., Chen S., Dai S., (2009), "Photoelectrochemical effects of guanidinium thiocyanate on dye-sensitized solar cell performance and stability", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (52), 21779-21783.

- [86] Zhu H., Song N., Lian T. J., (2013), "Charging of quantum dots by sulfide redox electrolytes reduces electron injection efficiency in quantum dot sensitized solar cells", *Journal of the American Chemical Society*, 135 (31), 11461-11464.
- [87] Lan Z., Wu J., Wang D., Hao S., Lin J., Huang Y., (2006), "Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on gel polymer electrolyte with poly (acrylonitrile-co-styrene)/NaI+ I₂", *Solar Energy*, 80 (11), 1483-1488.
- [88] Wang M., Chamberland N., Breau L., Moser J.-E., Humphry-Baker R., Marsan B., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., (2010), "An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells", *Nature Chemistry*, 2 (5), 385-389.
- [89] Kelly C. A., Farzad F., Thompson D. W., Stipkala J. M., Meyer G. J., (1999), "Cation-controlled interfacial charge injection in sensitized nanocrystalline TiO₂", *Langmuir*, 15 (20), 7047-7054.
- [90] Tyagi J., Gupta H., Purohit L., (2020), "Cascade Structured ZnO/TiO₂/CdS quantum dot sensitized solar cell", *Solid State Science*, 102, 106176.
- [91] Quy V. H. V., Vijayakumar E., Ho P., Park J.-H., Rajesh J. A., Kwon J., Chae J., Kim J.-H., Kang S.-H., Ahn K.-S., (2018), "Electrodeposited MoS₂ as electrocatalytic counter electrode for quantum dot-and dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, 260, 716-725.
- [92] Hamadani M., Gravand A., Jabbari V., (2013), "High performance dye-sensitized solar cells (DSSCs) achieved via electrophoretic technique by optimizing of photoelectrode properties", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (5), 1352-1359.
- [93] Hodes G., (2008), "Comparison of dye-and semiconductor-sensitized porous nanocrystalline liquid junction solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (46), 17778-17787.
- [94] Rühle S., Shalom M., Zaban A., (2010), "Quantum-dot-sensitized solar cells", *ChemPhysChem*, 11 (11), 2290-2304.
- [95] Loef R., Houtepen A. J., Talgorn E., Schoonman J., Goossens A., (2009), "Study of electronic defects in CdSe quantum dots and their involvement in quantum dot solar cells", *Nano Letters*, 9 (2), 856-859.
- [96] Órdenes-Aenishanslins N., Anziani-Ostuni G., Quezada C. P., Espinoza-González R., Bravo D., Pérez-Donoso J. M., (2019), "Biological synthesis of CdS/CdSe core/shell nanoparticles and its application in quantum dot sensitized solar cells", *Frontiers in Microbiology*, 10, 1587.

- [97] Shemesh Y., Macdonald J. E., Menagen G., Banin U., (2011), "Synthesis and Photocatalytic Properties of a Family of CdS-PdX Hybrid Nanoparticles", *Angewandte Chemie*, 123 (5), 1217-1221.
- [98] Nam D. H., Lee S. H., Park C. B., (2010), "CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals for highly efficient regeneration of nicotinamide cofactor under visible light", *Small*, 6 (8), 922-926.
- [99] Birdoğan S., Karabulut M., (2020), "Comparison of the effects of different ionic liquid-gels on the efficiencies of the PbSe, PbS and PbTe quantum dot sensitized solar cells", *Optical Materials*, 111, 110603.
- [100] Krašovec U. O., Berginc M., Hočevan M., Topič M., Cells S., (2009), "Unique TiO₂ paste for high efficiency dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (3), 379-381.
- [101] Shirke B., Korake P., Hankare P., Bamane S., Garadkar K., (2011), "Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22 (7), 821-824.
- [102] Zhu F.-Y., Wang Q.-Q., Zhang X.-S., Hu W., Zhao X., Zhang H.-X., (2014), "3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications", *Nanotechnology*, 25 (18), 185705.
- [103] Serrano, R., Da Silva, G., & Silva, O. (2010), "Application of light and scanning electron microscopy in the identification of herbal medicines *Microscopy: science, technology, applications and education*", 3, 182-190.
- [104] Zhou W., Apkarian R., Wang Z. L., Joy D. (2006), "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)". "Scanning microscopy for nanotechnology", Springer, New York, 1-40.
- [105] Newbury* D. E., Ritchie N. W., (2013), "Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?", *Scanning*, 35 (3), 141-168.
- [106] Newbury D. E., Ritchie N. W., (2013), "Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS): extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD)", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (7), 973-988.
- [107] Wrenn T. L., McBride J. R., Smith N. J., Rosenthal S., (2015), "Has the sun set on quantum dot-sensitized solar cells?", *Nanomaterials and Nanotechnology*, 5, 5-16.
- [108] Fetzer J. C., Biggs W. R., (1993), "Use of full-spectrum absorbance and emission detectors in environmental analyses", *Journal of Chromatography A*, 642 (1-2), 319-327.

- [109] Makuła P., Pacia M., Macyk W., (2018), “How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9, 6814-6817.
- [110] Mayerhöfer P. D. T. G., Pipa A. V., Popp J., (2019), “Beer's Law-Why Integrated Absorbance Depends Linearly on Concentration”, *ChemPhysChem*, 20 (21), 2748.
- [111] Kumar C. S., (2013), “UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization”, Edition, Springer, pp. 5-7.
- [112] Hayat M. E., (2012), “Basic techniques for transmission electron microscopy”, Edition, Elsevier.
- [113] Tang C., Yang Z. (2017), “Transmission electron microscopy (TEM)”. "Membrane Characterization", Edition, Elsevier, p. 145-159.
- [114] Segets D., Lucas J. M., Klupp Taylor R. N., Scheele M., Zheng H., Alivisatos A. P., Peukert W., (2012), “Determination of the quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements”, *American Chemical Society Nano*, 6 (10), 9021-9032.
- [115] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., (2017), “Principles of instrumental analysis“, Edition, Cengage learning.
- [116] Skoog D., West D., (1981), “Principles of Instrumental Analysis. II”, Edition, Cengage learning.
- [117] Wang Z., (2000), “Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies”, *American Chemical Society Publications, Journal of Physical Chemistry B*, 104, 1153-1175.
- [118] Jin L., Koulialias D., Schnedler M., Gehring A. U., Pósfai M., Ebert P., Charilaou M., Schäublin R. E., Jia C.-L., Löffler J. (2021), “Atomic-scale characterization of commensurate and incommensurate vacancy superstructures in natural pyrrhotites”, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 106 (1), 82-96.
- [119] Miyazawa K. i., Yoshitake M., Tanaka Y., (2017), “HRTEM analyses of the platinum nanoparticles prepared on graphite particles using coaxial arc plasma deposition”, *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (6), 1-9.
- [120] Hansen T. W., Wagner J. B., Hansen P. L., Dahl S., Topsøe H., Jacobsen C. J., (2001), “Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst”, *Journal of Science*, 294 (5546), 1508-1510.

- [121] Maulu A., Rodríguez-Cantó P. J., Navarro-Arenas J., Abargues R., Sánchez-Royo J. F., García-Calzada R., Pastor J., (2016), “Strongly-coupled PbS QD solids by doctor blading for IR photodetection”, *Royal Society of Chemistry Advances*, 6 (83), 80201-80212.
- [122] Krauss T. D., Peterson J. J., (2013), “Electronic structure and optical transitions in colloidal semiconductor nanocrystals”, *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*, 59, 59-86
- [123] Wise F. W., (2000), “Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement”, *Accounts of Chemical Research*, 33 (11), 773-780.
- [124] Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J. C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., (2009), “Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots”, *American Chemical Society Nano*, 3 (10), 3023-3030.
- [125] Hummer K., Grüneis A., Kresse G., (2007), “Structural and electronic properties of lead chalcogenides from first principles”, *Physical Review B*, 75 (19), 195211.
- [126] Madrid A. B., Hyeon-Deuk K., Habenicht B. F., Prezhdoo O. V., (2009), “Phonon-induced dephasing of excitons in semiconductor quantum dots: Multiple exciton generation, fission, and luminescence”, *American Chemical Society Nano*, 3 (9), 2487-2494.
- [127] Akselrod G. M., Weidman M. C., Li Y., Argyropoulos C., Tisdale W. A., Mikkelsen M. H. J. A. P., (2016), “Efficient nanosecond photoluminescence from infrared PbS quantum dots coupled to plasmonic nanoantennas”, *American Chemical Society Photonics*, 3 (10), 1741-1746.
- [128] Unni G. E., Sasi S., Nair A. S., (2016), “Higher open-circuit voltage set by cobalt redox shuttle in SnO₂ nanofibers-sensitized CdTe quantum dot solar cells”, *Journal of Energy Chemistry*, 25 (3), 481-488.
- [129] Tung H. T., Van Thuan D., Kiat J. H., Phuc D. H., (2019), “Ag⁺ ion doped on the CdSe quantum dots for quantum-dot-sensitized solar cells’ application”, *Applied Physics A*, 125 (8), 1-9.
- [130] Zeng X., Zhou T., Leng C., Zang Z., Wang M., Hu W., Tang X., Lu S., Fang L., Zhou M., (2017), “Performance improvement of perovskite solar cells by employing a CdSe quantum dot/PCBM composite as an electron transport layer”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (33), 17499-17505.
- [131] Neo D. C., Cheng C., Stranks S. D., Fairclough S. M., Kim J. S., Kirkland A. I., Smith J. M., Snaith H. J., Assender H. E., Watt A. A., (2014), “Influence of shell thickness and surface passivation on PbS/CdS core/shell colloidal quantum dot solar cells”, *Chemistry of Materials*, 26 (13), 4004-4013.

- [132] Marandi M., Mirahmadi F., (2019), "Aqueous synthesis of CdTe-CdS core shell nanocrystals and effect of shell-formation process on the efficiency of quantum dot sensitized solar cells", *Solar Energy*, 188, 35-44.
- [133] Choi H., Song J. H., Jang J., Mai X. D., Kim S., Jeong S., (2015), "High performance of PbSe/PbS core/shell quantum dot heterojunction solar cells: short circuit current enhancement without the loss of open circuit voltage by shell thickness control", *Nanoscale*, 7 (41), 17473-17481.
- [134] Yang J., Wang J., Zhao K., Izuishi T., Li Y., Shen Q., Zhong X. J. T., (2015), "CdSeTe/CdS type-I core/shell quantum dot sensitized solar cells with efficiency over 9%", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (52), 28800-28808.
- [135] Qiu Q., Li S., Jiang J., Wang D., Lin Y., Xie T. J. T. J. o. P. C. C., (2017), "Improved electron transfer between TiO₂ and FTO interface by N-doped anatase TiO₂ nanowires and its applications in quantum dot-sensitized solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 (39), 21560-21570.
- [136] Peng Z., Sun Z., Chen J., Li W., Chen J., Liu Y., Chen K. J. S. E., (2020), "Enhanced charge generation and transfer performance of the conical bamboo-like TiO₂ nanotube arrays photo-electrodes in quantum dot sensitized solar cells", *Solar Energy*, 205, 161-169.
- [137] Jalali-Moghadam E., Shariatnia Z., (2018), "Al₃₊ doping into TiO₂ photoanodes improved the performances of amine anchored CdS quantum dot sensitized solar cells", *Materials Research Bulletin*, 98, 121-132.
- [138] Zolfaghari-Isavandi Z., Shariatnia Z., Compounds, (2018), "Enhanced efficiency of quantum dot sensitized solar cells using Cu₂O/TiO₂ nanocomposite photoanodes", *Journal of Alloys and Compounds*, 737, 99-112.
- [139] Ramachandran P., Lee C. Y., Doong R.-A., Oon C. E., Thanh N. T. K., Lee H. L. J. R. A., (2020), "A titanium dioxide/nitrogen-doped graphene quantum dot nanocomposite to mitigate cytotoxicity: synthesis, characterisation, and cell viability evaluation", *Royal Society of Chemistry Advances*, 10 (37), 21795-21805.
- [140] Seo M.-H., Hwang W.-P., Kim Y.-K., Lee J.-K., Kim M.-R., (2011). "Improvement of quantum dot-sensitized solar cells based on Cds and CdSe quantum dots", 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 002652-002655.
- [141] Singh P. K., Kim K.-W., Rhee H.-W., (2008), "Electrical, optical and photoelectrochemical studies on a solid PEO-polymer electrolyte doped with low viscosity ionic liquid", *Electrochemistry Communications*, 10 (11), 1769-1772.

- [142] Singh P. K., Kim K.-W., Park N.-G., Rhee H.-W., (2008), "Mesoporous nanocrystalline TiO_2 electrode with ionic liquid-based solid polymer electrolyte for dye-sensitized solar cell application", *Synthetic Metals*, 158 (14), 590-593.

ÖZGEÇMİŞ

Selçuk BİRDOĞAN 2004 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde Fizik Bölümünde lisans ve 2007 yılında yüksek lisans eğitimini eğitimini tamamladı. 2009 - 2021 tarihleri arasında doktora eğitimini Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında tamamladı. Gebze Teknik Üniversitesinde BAP 2017-A102-21 numaralı Quantum Dot Güneş Hücreleri başlıklı bilimsel araştırma projesi bünyesinde deneysel çalışmalarını tamamladı. 2012 yılından 2019 yılına kadar iş güvenliği uzmanı olarak çalıştı. 2019 yılından günümüze Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesinde elektron mikroskopi uzmanı ve iş güvenliği uzmanı olarak çalışmaktadır. Evli ve bir kız çocuğu babasıdır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Birdoğan S., Karabulut M., (2020), “Comparison of the effects of different ionic liquid-gels on the efficiencies of the PbSe, PbS and PbTe quantum dot sensitized solar cells”, Optical Materials, Volume 111, January 2021, 110603