



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK OLARAK DİZAYN EDİLMİŞ
FARKLI KOMPOZİSYONLARDAKİ NANO-
ÇUBUKSU MADDELERİN SENTEZLENMESİ
VE FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Adem SARILMAZ

DOKTORA TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

**Nisan-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Adem SARILMAZ tarafından hazırlanan “Atomik Olarak Dizayn Edilmiş Farklı Kompozisyonlardaki Nano-Çubuksu Maddelerin Sentezlenmesi ve Fotoelektrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 15/04/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

.....

Danışman

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

.....

Üye

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

.....

Üye

Prof. Dr. İmren HATAY PATİR

.....

Üye

Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 217M212 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Adem SARILMAZ

Tarih: 15.04.2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ATOMİK OLARAK DİZAYN EDİLMİŞ FARKLI KOMPOZİSYONLARDAKİ NANO-ÇUBUKSU MADDELERİN SENTEZLENMESİ VE FOTOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Adem SARILMAZ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Doç. Dr. Faruk ÖZEL

2021, 108 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Prof. Dr. İmren HATAY PATİR
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM

Nano-parçacıkların şekil ve kompozisyon değişimlerine bağlı üretimleri, birçok farklı uygulamada yüksek performanslı yapılar oluşturulması için temel teşkil etmektedir. Hali hazırda literatürde fazlaca kullanımı rapor edilen inorganik yarıiletken parçacıkların farklı şekil ve kompozisyonlarda üretilmesi, üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve optimize edilmesi de aynı şekilde hayati önem arz etmektedir. İnorganik yarıiletken parçacıklar arasında da nano-kalkojenitler, elementlerinin zehirli olmaması ve doğada bol bulunabilir olması gibi bazı özelliklerinden dolayı enerji uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Bu tez çalışmasında, diğer birçok yöntemle göre kolay ve hızlı olarak kabul edilen sıcak besleme yöntemi ile dörtlü Cu_2BSnS_4 (B: Zn, Ni, Co, Mn) ve üçlü $\text{Cu}_x\text{B}_y\text{S}_z$ parçacıkları, şekil ve faz yapıları kontrol edilerek başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca bu malzemelerin çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile kompozit üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıklar boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmış ve üretilen güneş hücrelerinin performansları, referans elektrot olan platin ile kıyaslanarak yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan sentezlenen parçacıkların Pt ile kıyaslanabilecek seviyede verimler elde edildiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, bu tez çalışmasında birçok farklı kompozisyon ve şekillerde nano-parçacıklar sıcak besleme yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve elde edilen bu parçacıkların güneş hücresi uygulamalarında platine alternatif malzemeler olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Dörtlü Kalkojenitler, Nano-çubuk, Nano-parçacık, Sıcak Besleme, Şekil Kontrolü, Üçlü Kalkojenitler

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS OF ATOMICALLY DESIGNED NANOROD STRUCTURES IN DIFFERENT COMPOSITIONS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOELECTRIC PROPERTIES

Adem SARILMAZ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
Assoc. Prof. Dr. Faruk ÖZEL**

2021, 108 Pages

**Jury
Advisor Assoc Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ
Prof. Dr. İmren HATAY PATIR
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Assoc. Prof. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM**

The production of nano-particles depending on their changes in shapes and compositions is the basis for the creation of high-performance structures in many different applications. In addition, it is crucial to develop and optimize more feasible production methods for mostly used and reported inorganic semiconductors with various particle shapes and chemical compositions. Among inorganic semiconductors, nano chalcogenides have an important place in energy applications due to their prominent features such as their non-toxic nature and chemical structure containing abundant elements. In this thesis, quaternary Cu_2BSnS_4 (B: Zn, Ni, Co, Mn) and ternary $\text{Cu}_x\text{B}_y\text{S}_z$ particles were successfully synthesized by controlling shape and phase structure through the hot-injection method that is accepted as simple and fast compared to many other counterparts. Furthermore, production trials of these composite materials were carried out with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). Synthesized nano-particles were employed as counter electrodes on dye-sensitized solar cells and the performances of produced solar cells were expounded by comparing with platinum used as the reference electrode. It was determined from obtained results that the efficiencies of the synthesized particles are comparable to that of the platinum electrode. Consequently, in this thesis study, nano-particles with different compositions and shapes were successfully synthesized by the hot-injection method and it has been shown that these particles can be used as alternatives materials to platinum in solar energy applications.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Dye Sensitized Solar Cells, Hot Injection, Nanoparticle, Nanorod, Quaternary Chalcogenides, Shape Control, Ternary Chalcogenides

ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübesiyle doktora öğrenimim boyunca beni yönlendiren, destek ve yardımlarıyla akademik hayatımın temellerini oluşturmamda önemli yeri olan değerli danışmanlarım Doç. Dr. Faruk ÖZEL ve Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a şükranlarımı sunuyorum.

Tez izleme komitesinde yer alarak tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve tezimin şekillenmesinde önemli katkıları bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. İmren HATAY PATIR ve Doç. Dr. Özlem ALTINTAŞ YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Doğrudan veya dolaylı olarak çalışmalarımда katkıları bulunan oda arkadaşım Mehmet Ali TOPÇU'ya, laboratuvarда beraber çalıştığım Sultan Süleyman ÖZEL'e ve Selçuk Üniversitesi, Biyokimya Bölümü Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Ü. Emre ASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 217M212 nolu proje ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'a vermiş oldukları desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Uzun süren eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek veren aileme can-ı gönülden teşekkür ederim. Doktora eğitimim boyunca anlayışını ve desteğini benden esirgemeyen değerli eşim Ebru'ya, kızım Zeynep Vera ve oğlum Ahmed Bera'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi aileme ithaf ediyorum.

Adem SARILMAZ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Nano-malzemelerin Sınıflandırılması	2
1.2. Nano-malzemelerde Boyut ve Şekil Kontrolü	4
1.2.1. Boyut ve şekil kontrolünde süper doygunluğun etkisi.....	5
1.2.1.1. Boyut ve şekil kontrolünde pH etkisi	5
1.2.1.2. Boyut ve şekil kontrolünde çözücü etkisi	6
1.2.2. Boyut ve şekil kontrolünde sıcaklığın etkisi.....	6
1.2.3. Boyut ve şekil kontrolünde yüzey aktif maddeler veya katkı maddelerinin etkisi.....	6
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1. Nano-malzemelerin Üretim Yöntemleri	8
2.2. Güneş Hücreleri	19
2.2.1. Nano-parçacıkların karşıt elektrot olarak kullanıldığı boya duyarlı güneş hücreleri	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Kimyasallar	24
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar	24
3.3. Nano-parçacıklarının Sentez Prosedürleri	25
3.3.1. Bakır temelli dörtlü nano-parçacıkların sentez prosedürü	25
3.3.2. Bakır temelli üçlü nano-parçacıkların sentez prosedürü.....	26
3.4. Nano-kompozit Üretim Denemeleri	27
3.4.1. Bakır temelli dörtlü kristal yapıların nano-kompozit denemeleri.....	27
3.4.2. Bakır temelli üçlü kristal yapıların nano-kompozit denemeleri	28
3.5. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Üretim Çalışmaları	29
3.5.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin üretim aşamaları	29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Bakır Temelli Dörtlü Kristal Yapıların Karakterizasyon Çalışmaları	32
4.2. Bakır Temelli Üçlü Kristal Yapıların Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları ...	39
4.2.1. CuSbS ₂ karakterizasyon çalışmaları	39
4.2.2. CuBiS ₂ sentez ve karakterizasyon çalışmaları.....	44
4.2.3. Üçlü CuXS (X= Zn, Co, Ni ve Mn) nano-parçacıklarının sentez ve karakterizasyon çalışmaları.....	46

4.2.3.1. CXS nano-parçacıkları için 1. üretim yöntemi denemeleri	46
4.2.3.2. CXS nano-parçacıkları için 2. üretim yöntemi denemeleri	50
4.2.4. Tiyoşpinel CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 kuantum noktacıkların karakterizasyon çalışmaları.....	60
4.3. Nano-kompozit Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	68
4.3.1. CNT- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları.....	68
4.3.2. CNT- Cu_2XSnS_4 kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları	72
4.3.3. CNT-CXS kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları....	73
4.3.4. CNT- CuBiS_2 ve CNT- CuSbS_2 kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları.....	73
4.3.5. CNT- CuCo_2S_4 , CNT- CuCo_5S_8 ve CNT- CuNiCoS_4 kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları	74
4.4. Boya Duyarlı Güneş Hücresi (BDGH) Sonuçları.....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	86
5.1 Sonuçlar	86
5.2 Öneriler	87
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a-Si	: Amorf silisyum
Bi	: Bizmut
Cu	: Bakır
Co	: Kobalt
E_{DB}	: Değerlik bant seviyesi
E_g	: Bant aralığı
E_{IB}	: İletim bant seviyesi
Fe	: Demir
F(R_∞)	: Kubelka-Munk fonksiyonu
hν	: Foton enerjisi
I₂	: İyot
J_m	: Maksimum akım yoğunluğu
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
P_{max}	: Maksimum güç
Pt	: Platin
R_∞	: Dağınık yansımaya
R_s	: Seri direnç
R_{sh}	: Paralel direnç
S	: Sülfür
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum
Sn	: Kalay
V_m	: Maksimum gerilim
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
Zn	: Çinko
η	: Güç dönüşüm verimi

Kısaltmalar

0D	: Sıfır boyutlu
1D	: Bir boyutlu
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
BDGH	: Boya duyarlı güneş hücresi
CCTS	: Cu ₂ CoSnS ₄
CFTS	: Cu ₂ FeSnS ₄
CIGSe	: CuInGaSe ₂
CMTS	: Cu ₂ MnSnS ₄
CNTS	: Cu ₂ NiSnS ₄
CGS	: Cu ₂ GeS ₃
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
CTS	: Cu ₂ SnS ₃
CV	: Döngüsel voltametri

CZGS	: $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$
CZTS	: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSeS	: $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SeS})_4$
CXTS	: Cu_2XSnS_4 (X: Co, Mn, Ni, Zn)
DB	: Değerlik bandı
DDT	: Dodekantiyol
E_{onset}	: İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin başlangıç potansiyel değeri
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FF	: Doluluk faktörü
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
İB	: İletim bandı
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
OA	: Oleik asit
ODE	: Oktadesen
OLA	: Oleylamin
PAA	: Poliakrilik asit
PEG	: Polietilen glikol
PMII	: 1-metil-3-propilimidazolyum iyodür
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinilpirolidon
R-CAS	: Mikro-çubuksu CuSbS_2
S-CAS	: Küresel CuSbS_2
SAED	: Seçili alan (elektron) kırınımı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t-DDT	: tert-Dodesilmerkaptan
T-CAS	: Üçgenimsi CuSbS_2
TBAPF₆	: Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TMS	: Bis(trimetilsililmetil) sülfid
TOPO	: Trioktil fosfin oksit
UV-Vis	: Morötesi-görünür ışık spektrometresi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınım difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Boyutlarına göre nano-malzemelerin sınıflandırılması (Poh ve ark., 2018). ...	2
Şekil 1.2. LaMer mekanizması.	5
Şekil 2.1. Hidrotermal yöntemle üretilmiş CCTS (a), CZTS (b), CMTS (c) ve CNTS (d) nano-parçacıkların TEM görüntüleri (Sarkar ve ark., 2015; Phaltane ve ark., 2017; Krishnaiah ve ark., 2019; Malik ve ark., 2021).	9
Şekil 2.2. Farklı oranlarda oleylamin ve oktadesen kullanılarak üretilen CZTS parçacıkların TEM (a-d-g-j) ve yüksek çözünürlüklü TEM (b-c-e-f-h-i-k-l) görüntüleri (Coughlan ve Ryan, 2015).	11
Şekil 2.3. Sb elementinin %0 (a), %2 (b), %4 (c), %5 (d), %7 (e) ve %10 (f) katkı oranlarıyla üretilen CZTS parçacıklarının TEM görüntüleri (Singh ve ark., 2017).	12
Şekil 2.4. Sentezleri 190 (a), 210 (b), 240 (c), 280 (d) ve 310 °C’lerde gerçekleştirilen CCTS nano-parçacıkların TEM görüntüleri (Zhang ve ark., 2013).	13
Şekil 2.5. Cui ve arkadaşlarının üretimini gerçekleştirdiği CCTS (a), CFTS (b), CNTS (c) ve CMTS (d) nano-parçacıklarına ait TEM görüntüleri (Cui ve ark., 2012a).	13
Şekil 2.6. Thompson ve arkadaşlarının farklı oranlarda ve farklı iyonlar ile katkılama yaparak ürettikleri nano-parçacıklara ait TEM görüntüleri (Thompson ve ark., 2016)..	14
Şekil 2.7. Nano-levha (a), kürecik (b) ve politipik (c-g) morfolojilerde üretilmiş CZSe nano-parçacıklarının HR-TEM ve TEM görüntüleri (Ren ve ark., 2019).	15
Şekil 2.8. 1,3-diklorobenzen (160 °C) (a), 1,2,4-triklorobenzen (200 °C) (b), 1,3-diklorobenzen (200 °C) (c), 1,2,4-triklorobenzen (225 °C) (d), 1,2-diklorobenzen (200 °C) (e), 1,4-diklorobenzen (200 °C) (f), metilbenzen (200 °C) (g), metoksibenzen (200 °C) (h) ve klorobenzen (225 °C) (i) gibi farklı çözücülerde üretilmiş Cu ₄ Bi ₄ S ₉ malzemelerine ait SEM görüntüleri (Li ve ark., 2014).	16
Şekil 2.9. CNT (a), CZTS QDs (b) ve CNT eklenmiş CZTS QDs’ların (c-d) SEM görüntüleri (Das ve ark., 2019).	18
Şekil 2.10. NREL – Güneş Hücre verimliliği üzerine yapılan en iyi araştırmalar tablosu.	20
Şekil 2.11. CCTSeS (a) ve CZTSeS (b) nano-parçacıklarına ait TEM (c) J-V sonuçları (Özel ve ark., 2016).	22
Şekil 2.12. CXTS karşıt elektrotlarına ait döngüsel voltametri (CV) (a), elektrokimyasal empedans (EIS) (c) ve J-V sonuçları. CNTS karşıt elektrotunun stabilite ölçüm sonucu (b) (Baskaran ve ark., 2021).	23
Şekil 3.1. Tezde kullanılan sentez prosedürüne ait şematik gösterim	25
Şekil 3.2. Tezde üretimi gerçekleştirilen BDGH şematik gösterimi	29
Şekil 4.1. CCTS (a-e), CZTS (b-f), CMTS (c-g) ve CNTS (d-h) nano-çubuksu parçacıkların genel ve yakınlaştırılmış XRD desenleri.	33
Şekil 4.2. CCTS (a), CZTS (b), CMTS (c) ve CNTS (d) nano-çubuksu kristal yapıların TEM, HR-TEM ve SAED görüntüleri.	34
Şekil 4.3. CMTS nano-çubuksu kristal yapılarının analiz yapılan bölgesinin SEM görüntüsü (a). Yapılan elementel haritalama sonucu elde edilen, Cu (b), Mn (c), Sn (d), S (e) elementlerine ait dağılım haritası görüntüleri ve EDS analiz sonucu (f)	35
Şekil 4.4. CCTS (a), CZTS (b), CMTS (c) ve CNTS (d) nano-çubuksu kristal yapıların soğurum diyagramları (Nano-parçacıkların bant aralığı-enerji grafikleri iç şekil olarak verilmiştir)	36
Şekil 4.5. CXTS nano-çubuksu kristal yapıların FTIR (a) ve TGA (b) analiz sonuçları.	37

Şekil 4.6. CNTS (turuncu çizgi), CCTS (kırmızı çizgi), CZTS (mavi çizgi) ve CMTS (yeşil çizgi) nano-çubuk katalizörlerine ait döngüsel voltamogramlar (a). CNTS, CCTS, CZTS ve CMTS katalizörlerinin optik bant boşluk değerleri (b).....	38
Şekil 4.7. Küresel (a) ve üçgensel (b) nano-parçacıkların XRD sonuçları.	39
Şekil 4.8. Küresel (a-c) ve üçgensel (b-d) şekillenmiş CuSbS ₂ nano-parçacıklarına ait TEM ve SAED görüntüleri.	40
Şekil 4.9. Küresel ve mikro-çubuksu CuSbS ₂ parçacıklarının XRD (a), SEM ve elementel haritalama (c-d) ve EDS (e-f) sonuçları. Ortorombik kristal yapının farklı yönlerdeki şematik gösterimi (b).	41
Şekil 4.10. Küresel ve mikro-çubuksu kristal yapıların dağınık yansıma (a), $d[\ln(F(R_{\infty})h\nu)]/d[h\nu]-h\nu$ (b), $\ln(F(R_{\infty})h\nu)-\ln(h\nu-E_g)$ (c), enerji bant aralığı (d) ve CV (e) grafikleri. Küresel ve mikro-çubuksu kristal yapıların bant aralık değerlerinin şematik gösterimi (f).	43
Şekil 4.11. 60 °C, 90 °C ve 240 °C'lerdeki sıcaklıklarda üretim denemesi gerçekleştirilen CuBiS ₂ numunelerine ait XRD sonuçları.	45
Şekil 4.12. CuBiS ₂ numunelerinin, 240 °C sıcaklıkta ön işlemsiz (a) ve 60 °C'de 60 dk boyunca oksijenden arındırma işlemi uygulanarak gerçekleştirilen (b) sentez denemelerine ait XRD sonuçları.	46
Şekil 4.13. CZS nano-parçacıkların 230 °C'de farklı sentez sürelerindeki XRD sonuçları (a) ve 10 dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM görüntüsü (b).	48
Şekil 4.14. CZS nano-parçacıkların 240 °C' de farklı sentez sürelerindeki XRD (a) sonuçları ve 40 dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM görüntüsü (b).	48
Şekil 4.15. CZS nano-parçacıklarının 260 °C' de farklı sentez sürelerindeki XRD sonuçları (a) ve 30 dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM görüntüsü (b).	49
Şekil 4.16. M:Cu _x S nano-parçacıklarına ait XRD sonuçları (1 mmol X).	51
Şekil 4.17. Co:Cu _x S (a), Zn:Cu _x S (b), Mn:Cu _x S (c) ve Ni:Cu _x S (d) nano-parçacıklarının TEM sonuçları (1 mmol X)	52
Şekil 4.18. M:Cu _x S nano-parçacıklarının XRD sonuçları (0,25 mmol X)	53
Şekil 4.19. Co:Cu _x S (a), Zn:Cu _x S (b), Mn:Cu _x S (c) ve Ni:Cu _x S (d) nano-parçacıklarının TEM sonuçları (0,25 mmol X)	54
Şekil 4.20. M:Cu _x S nano-parçacıklarının XRD sonuçları (0,1mmol X)	54
Şekil 4.21 Co:Cu _x S (a), Zn:Cu _x S (b), Mn:Cu _x S (c) ve Ni:Cu _x S (d) nano-parçacıklarının TEM sonuçları (0,1mmol X)	55
Şekil 4.22. Co:Cu _x S, Ni:Cu _x S (a), Zn:Cu _x S ve Mn:Cu _x S (b) nano-çubuksu parçacıkların nihai XRD sonuçları ve 3D kristal yapı gösterimleri	56
Şekil 4.23 Co:Cu _x S (a), Zn:Cu _x S (b), Mn:Cu _x S (c) ve Ni:Cu _x S (d) nano-çubuksu yapıların nihai TEM ve HR-TEM (iç şekil) sonuçları.	57
Şekil 4.24. Co:Cu _x S (a), Zn:Cu _x S (b), Mn:Cu _x S (c) ve Ni:Cu _x S (d) nano-çubuksu kristallerin EDS sonuçları.	58
Şekil 4.25. M:Cu _x S nano-parçacıklarının difüz reflektans (a), $d[\ln(F(R_{\infty})h\nu)]/d[h\nu]-h\nu$ grafiği (b), $\ln(F(R_{\infty})h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ grafiği (c), bant aralığı enerji diyagramı (d) ve CV analiz sonuçları (e).	59
Şekil 4.26. Tiyospinel nano-parçacıklarının XRD sonuçları ve kristal yapının farklı yönlerdeki şematik gösterimi.	60
Şekil 4.27. CuCo ₂ S ₄ , CuCo ₅ S ₈ ve CuNiCoS ₄ nano-parçacıklarının TEM (a-b-c), HR-TEM (d-e-f) sonuçları (İç şekiller: Yakınlaştırılmış TEM görüntüleri)	61
Şekil 4.28. CuCo ₂ S ₄ (a), CuCo ₅ S ₈ (b) ve CuNiCoS ₄ (c) nano-parçacıklarının FE-SEM görüntüleri.	62
Şekil 4.29. CuCo ₂ S ₄ (a-b), CuCo ₅ S ₈ (c-d) ve CuNiCoS ₄ (e-f) nano-parçacıklarının EDS ve Elementel haritalama sonuçları	63

Şekil 4.30. CuCo ₂ S ₄ (a), CuCo ₅ S ₈ (b) ve CuNiCoS ₄ (c) nano-parçacıklarının XPS sonuçları.....	64
Şekil 4.31. CuCo ₂ S ₄ , CuCo ₅ S ₈ ve CuNiCoS ₄ nano-parçacıklarının dağınık yansıma (a-c), yaklaşık bant aralığı (d-f), $\ln(F(R_{\infty})h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ (g-i) ve enerji bant aralığı (j-l) grafikleri.....	65
Şekil 4.32. CuCo ₅ S ₈ , CuCo ₂ S ₄ ve CuNiCoS ₄ nano-parçacıklarının oksijensiz ortamdaki dönüşümlü voltamogramları.	66
Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kompozit CNT-Cu ₂ ZnSnS ₄ sentezlerine ait XRD analiz sonuçları.....	68
Şekil 4.34. 200 °C’de sentezi gerçekleştirilen CNT-Cu ₂ ZnSnS ₄ kompozitine ait EDS analiz sonucu.....	69
Şekil 4.35. Farklı çinko ve kalay oranları kullanılarak gerçekleştirilen CNT-Cu ₂ ZnSnS ₄ sentezlerine ait XRD analiz sonuçları.....	70
Şekil 4.36. Farklı çinko ve kalay oranları kullanılarak gerçekleştirilen CNT-Cu ₂ ZnSnS ₄ sentezlerine ait EDS analiz sonuçları (a) 0,125 mmol Zn, (b) 0,25 mmol Zn, (c) 0,5 mmol Zn, (d) 1 mmol Zn, (e) 1 mmol Zn + 0,25 mmol Sn.....	71
Şekil 4.37. Kompozit CNT-Cu ₂ XSnS ₄ sentezlerine ait XRD sonuçları.....	72
Şekil 4.38. Kompozit CNT-CuXS sentezlerine ait XRD analiz sonuçları	73
Şekil 4.39. Kompozit CNT-CuBiS ₂ (a), kompozit CNT-CuSbS ₂ (b) sentezlerine ait XRD analiz sonuçları.....	74
Şekil 4.40. Kompozit CNT-Tiyospinel sentezlerine ait XRD analiz sonuçları.....	75
Şekil 4.41. CuCo ₂ S ₄ (a) CuCo ₅ S ₈ (b) CuNiCoS ₄ (c) nano-parçacıklarının ve CNT-CuCo ₂ S ₄ (d), CNT-CuCo ₅ S ₈ (e), CNT-CuNiCoS ₄ (f) kompozitlerin SEM görüntüleri.	76
Şekil 4.42. CuCo ₂ S ₄ (a) CuNiCoS ₄ (b) CuCo ₅ S ₈ (c) nano-parçacıklarının ve CNT-CuCo ₂ S ₄ (d) CNT-CuNiCoS ₄ (e) CNT-CuCo ₅ S ₈ (f) kompozitlerinin kesit alan SEM görüntüsü.	77
Şekil 4.43. Farklı TiO ₂ pastalar ile üretilmiş BDGH’lerine ait J-V (a) ve P-V (b) grafikleri.....	78
Şekil 4.44. Karşıt elektrot olarak CXTS ve CNT-CXTS filmlerin kullanıldığı BDGH’lerine ait J-V (a-c) ve P-V (b-d) grafikleri.....	79
Şekil 4.45. Karşıt elektrot olarak CXS ve CNT-CXS filmlerin kullanıldığı BDGH’lerine ait J-V (a-c) ve P-V (b-d) grafikleri	81
Şekil 4.46. Saf ve kompozit CuCo ₂ S ₄ (a), CuCo ₅ S ₈ (b), CuNiCoS ₄ (c) karşıt elektrotlarına ait J-V grafikleri	82
Şekil 4.47. Pt (a), saf ve CNT destekli CuCo ₂ S ₄ (b), CuCo ₅ S ₈ (c), CuNiCoS ₄ (d) nano-parçacıklarının Nyquist grafikleri.....	83
Şekil 4.48. Saf ve kompozit CuSbS ₂ karşıt elektrotlarına ait J-V (a) ve P-V (b) grafikleri.	85

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1. CXTS nano-çubuksu parçacıklarının hesaplanan DB ve İB enerji seviyeleri	38
Çizelge 4.2. Tez kapsamında üretilen malzemelerin nihai sentez koşullarını gösteren çizelge	67
Çizelge 4.3. Farklı katmanlarda kaplanmış TiO_2 pasta ile üretilmiş BDGH'lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.	78
Çizelge 4.4. Karşıt elektrot olarak CXTS ve CNT-CXTS filmlerin kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.....	80
Çizelge 4.5. Karşıt elektrot olarak CXS ve CNT-CXS filmlerin kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.....	81
Çizelge 4.6. Saf ve kompozit tiyospinel ince filmlerin karşıt elektrot olarak kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.....	82
Çizelge 4.7. Saf ve kompozit CuSbS_2 ince filmlerin karşıt elektrot olarak kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.....	85

1. GİRİŞ

Malzemelerin, makro boyutlardan nano boyuta küçüldükçe bazı özelliklerinin değiştiği ve bu değişimle birlikte yeni özellikler kazandıklarının keşfedilmesi, nano-malzemeleri hemen her alanda kullanılabilir hale getirmiştir. Bu nedenle son dönemlerde malzeme bilimi alanında yapılan çalışmalar nano malzemeler etrafında yoğunlaşmıştır. Son yıllarda, farklı şekil ve kompozisyonlarda malzeme üretimleri ise, bu çalışmaların temel konusu haline gelmiştir. Bu çalışmalar nano-malzemelerin farklı sentez yöntemleriyle üretilmesinin ve yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesinin de önünü açmıştır. Bu gelişim ile birlikte birçok farklı yöntem ile üretimler gerçekleştirilmiş ve bu gelişim artarak devam etmektedir.

Nano-malzemelerin üretim metotları temel olarak yukarıdan-aşağıya (top-down) ve aşağıdan-yukarı (bottom-up) olmak üzere iki ana başlık altında incelenmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim metodunda, yığın haldeki malzemeler öğütülerek daha küçük boyutlara indirgenebilirken, aşağıdan yukarıya metotlarda ise iyon ve/veya molekül halindeki başlangıç maddelerinin bir araya gelerek parçacıkları oluşturması söz konusudur. Aşağıdan yukarıya üretim metotları içinde birçok alt üretim yöntemi vardır. Bu üretim yöntemlerinden biriside sıcak besleme yöntemidir ve literatürde başta kalkojenitli yapılar olmak üzere birçok parçacık sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Sıcak besleme yöntemi, başlangıç maddelerinin yüzey aktifler içerisinde çözündürülmesi ve belirli sıcaklıklarda sentez ortamına kalkojen iyonlarının enjekte edilmesi sonucu parçacıkların oluşturulması ilkesine dayanmaktadır. Sıcak besleme yöntemi ile nano-malzeme elde edilme konusu bugüne kadar oldukça yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bunun sebebi olarak, yüksek kristallığe sahip nano malzeme ve kompozitlerinin diğer yöntemlere göre daha düşük süre ve sıcaklıklarda kontrollü olarak elde edilebilmesi gösterilmiştir (Kus ve ark., 2015; Sarılmaz, 2016). Ayrıca sıcak besleme yöntemi ile şekil ve kompozisyon kontrolünün sağlanması da bu yöntemi diğerlerine göre daha avantajlı hale getirmektedir.

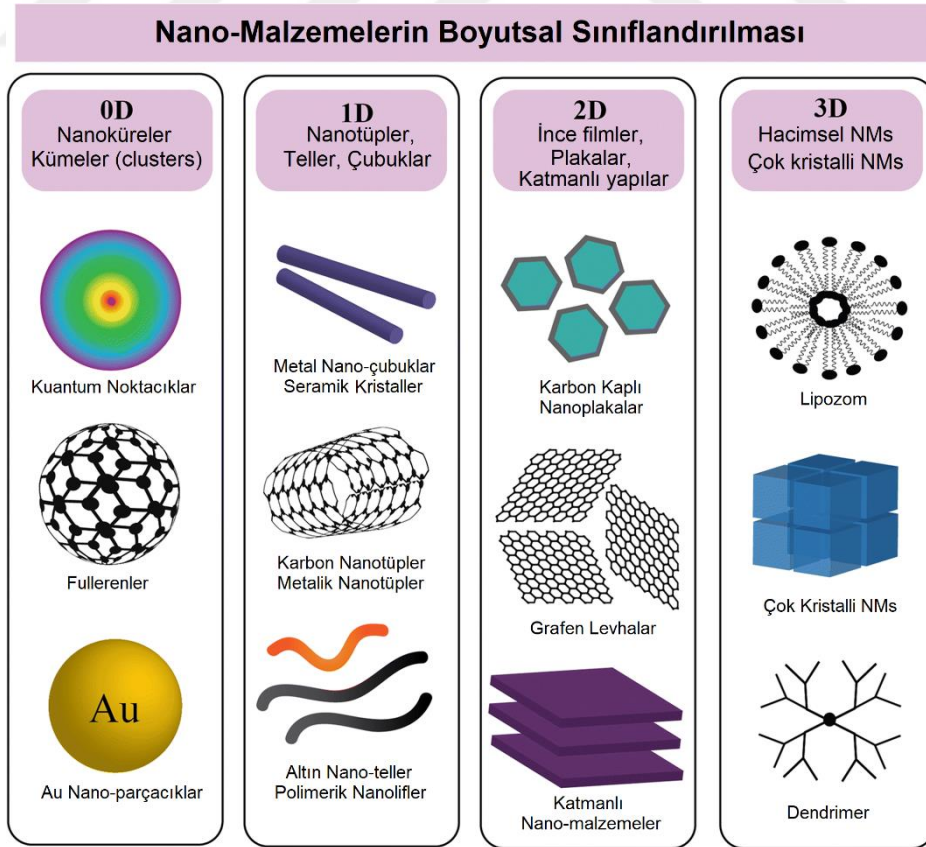
Bugüne kadar birçok farklı üretim metodu ile elde edilen nano-malzemeler, bilişim teknolojilerinden savunma sanayisine, sağlık teknolojilerinden enerji sanayisine kadar birçok farklı alanda kullanım imkânı bulmuş ve nanoteknoloji olarak adlandırılan yeni bir uygulama alanının gelişmesine katkı sağlamıştır. Bu uygulama alanlarından en önde gelenlerinden birisi de enerjidir. Fosil kaynaklı hidrokarbon yataklarının kullanım ömrünün yakın gelecekte sonlanacağı üzerine yapılan çalışma ve varsayımlar, alternatif yenilenebilir enerji kaynakları üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur.

Bu kapsamda nano-malzemeler yakıt hücrelerinden güneş hücrelerine kadar birçok alanda kullanılmaya başlanmış ve hali hazırda bu malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Oldukça yaygın kullanım alanına sahip olan nano-malzemelere üstün özellikler kazandırılmak adına, birçok farklı şekillerde, türlerde ve kimyasal bileşenlerde üretildikleri bilinmektedir. Bu bağlamda yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda farklı türlerde nano-parçacıkların elde edilmesi, bu malzemeleri sınıflandırma ihtiyacı doğurmuştur. Bu nedenle nano-malzemelerin çeşitlerinin ne olduğu ve hangi kriterlere göre kategorize edildikleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1.1. Nano-malzemelerin Sınıflandırılması

Nano-malzemeler, boyut, biçim ve kimyasal bileşim gibi çeşitli kriterlere göre kategorize edilebilir. Bu sınıflandırmalar arasında, boyutlarına göre sınıflandırma yaygın bir şekilde kullanılmakta ve sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) malzemeler olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Boyutlarına göre nano-malzemelerin sınıflandırılması (Poh ve ark., 2018).

0D nano-malzemelerin tüm boyutları 100 nm'nin altındadır. Küresel, küp, içi boş küre şekilli olanlar ve kuantum noktacıklar bu grup altında sınıflandırılır. 1D nano-malzemeler bir boyutu nano düzeyde iken, diğer boyutu nano ölçeğin üzerinde olan malzemelerdir. Bu grup ise nano-çubuk, nano-tel, nanofiber ve karbon nanotüp (CNT) gibi malzemeleri içermektedir. 2D malzemeler, bir boyutu nano düzeyde diğer iki boyutu nano boyutun üzerinde olan; ince film, nano-kaplama ve nano-plaka gibi yapıları içeren malzeme gruplarıdır. 3D malzemeler ise eşdeğer birçok nanokristalden oluşan ve farklı yönelimlere sahip nano boyutlu malzemelerdir.

Nano-malzemelerin biçimsel özellikleri; küresellik, düzlük ve en-boy oranı gibi bazı parametrelere göre belirlenmektedir. Malzemeler homojenite açısından ise izometrik/heterojen veya dağınık/topaklanmış olarak sınıflandırılabilir. Malzemelerdeki bu topaklanma elektriksel, elektromanyetik ve yüzeysel yük özellikleri ile açıklanabilirken sıvı ortamında topaklanmalar ise hidrofobik veya hidrofilik özellikleri ile ilgilidir. Ayrıca bu malzemeler, nano-çubuk, nano-çengel, nano-küp, nano-sarmal ve nano-plakalar gibi farklı biçimlerde üretilebilmektedir. Elektromanyetik ve kimyasal özelliklerinden dolayı dağınık, süspansiyon, kolloid veya topaklanmış olarak farklı formlarda bulunabilirler. Örneğin manyetik malzemelerin yüzeyleri, farklı yüzey aktif maddelerle işlevselleştirilmedikçe, bu malzemeler bir araya gelerek yığılma eğilimi sergilerler.

Kimyasal bileşimleri açısından ise bu malzemeler tek bileşenli veya nano-kompozit malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Tek bileşenli olanları ise içerdiği bileşene göre karbon temelli (fuleren, grafen, CNT vb.), seramik (SiC, MAX fazları, Al_2O_3) ve metalik (bakır, gümüş, demir vb.) gibi farklı gruplar altında incelenebilir. Bununla beraber son yıllarda üstün birçok özelliği keşfedilen nano-kompozit malzemeler de üretilmiştir. Bu malzemeler, standart bir malzemenin özelliklerini geliştirmek veya farklı özellikler kazandırmak amacıyla, o malzemeye nano boyutlu parçacıkların eklenmesiyle elde edilir (Saleh, 2020).

Bu kısımda ifade edilen bütün nano-malzeme grupları boyut ve şekil kontrolüne yatkın olup birçok farklı yöntemle şekilsel özellikleri kontrol edilebilir niteliktedir. Bu bağlamda nano-malzemelerin kontrollü üretimlerini anlayabilmek için boyut ve şekil kontrolünden bahsetmek yerinde olacaktır.

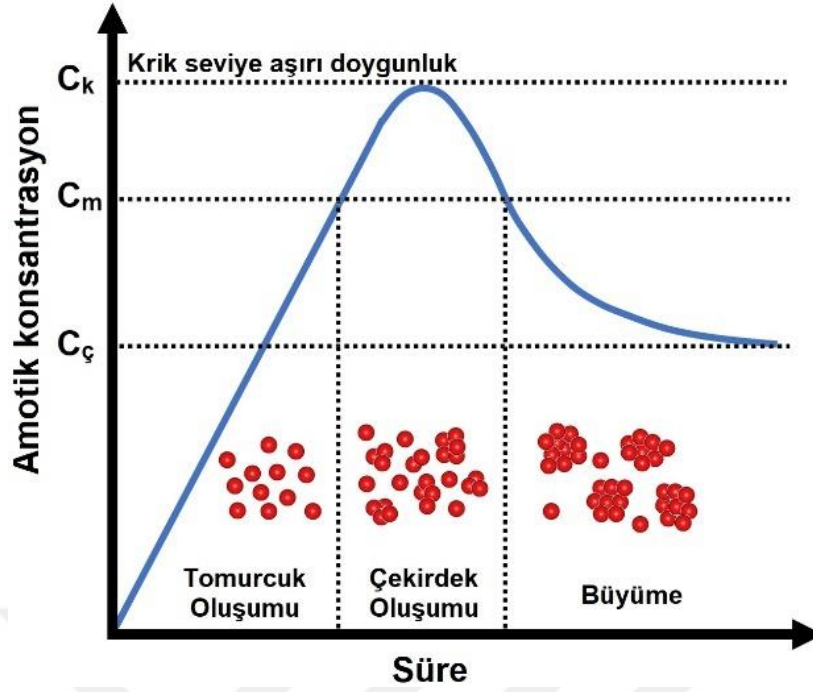
1.2. Nano-malzemelerde Boyut ve Şekil Kontrolü

Nano-malzemelerin üretimlerinde kullanılan başlangıç/yüzey aktif maddelerin değiştirilmesi ve sıcaklık kontrolü bu malzemelerin kontrollü üretimlerini kolaylaştırmaktadır. Bu kapsamda kontrol edilebilen fiziksel ve kimyasal özellikler ise bu malzemelerin farklı amaçlarda kullanılabilmesini kolaylaştırırken, bazı üstün elektriksel, optik ve manyetik gibi özellikler kazanmasını da sağlamaktadır.

Nano-malzemelerin yüzey alanı-hacim oranları, hacimsel malzemelere göre çok yüksek olduğundan, bu malzemelerin, üretimlerinde önemli rol oynayan, termodinamik ve kinetik şartlar da farklılık gösterebilir. Bu nedenle parçacıkların oluşumu sırasındaki çekirdeklenme süreci nano malzemelerin büyüklüğü ve şeklinin kontrolü için oldukça önemlidir.

Çekirdeklenme, kristalleşme sürecinin ilk adımıdır. LaMer ve arkadaşları çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarının anlaşılabilmesi için homojen ve aşırı doymuş sülfür çözeltileri üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışma sonuçlarına göre, ilk olarak çözelti içerisindeki atom ve/veya moleküllerin bir araya gelmesi ile tomurcuk adı verilen küçük yapıların oluşmaya başladığı ve bu tomurcuklar üzerindeki atom sayıları arttıkça da kısa sürelerde kristal malzemenin çekirdeğinin oluştuğu belirlenmiştir. Burada oluşan çekirdek miktarı zirve noktasına eriştiğinde ise ortamda bulunan element konsantrasyonunun hızlı bir şekilde artarak doyma noktasının üzerine çıktığı gözlemlenmiştir. Oluşan bu çekirdeklerin hızla büyümesi neticesinde ise konsantrasyon kritik değerin altına düştüğü ve nano-parçacıkların bu şekilde oluşumunu tamamlamış olduğu belirlenmiştir (Viswanatha ve Sarma, 2007; Wu ve ark., 2016). LaMer mekanizması olarak adlandırılan bu süreç Şekil 1.2'deki grafikte gösterilmiştir.

LaMer mekanizmasında da ifade edilen aşırı doymunluk, sıcaklık, yüzey aktif maddeler ve katkı maddeleri gibi bazı parametreler, yukarıda bahsedilen çekirdeklenme sürecine etki ederek farklı şekil ve boyutlarda nano-parçacıkların üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda nano-malzeme üretimlerindeki çekirdeklenme ve üretim mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için bu parametrelerin detaylı olarak anlatımı aşağıda verilmiştir (Wu ve ark., 2016).



Şekil 1.2. LaMer mekanizması.

1.2.1. Boyut ve şekil kontrolünde süper doygunluğun etkisi

Süper doygunluk, tek bileşenli bir sentez ortamında başlangıç madde konsantrasyonunu ifade ederken, birden fazla bileşenli sentezlerde ise başlangıç madde oranlarını ifade etmektedir. Süper doygunluk, sentez ortamına başlangıç maddelerin eklenmesi, indirgeyici konsantrasyonu veya oranı, koordinasyon sayısı gibi etkenler ile doğrudan ilişkilidir. İnorganik nano-parçacıkların oluşumunda, başlangıç maddesi ve indirgeyici madde arasındaki oran, başlangıç maddelerinin tüketim hızının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Başlangıç maddelerinin tüketim hızları oluşan parçacık şekilleri ve büyüklükleri üzerinde önemli etkiye sahiptir.

1.2.1.1. Boyut ve şekil kontrolünde pH etkisi

Bir sentez çözeltisine asit veya alkali bir malzemenin eklenmesi, çözeltinin pH değerinin değişimine ve başlangıç maddeleriyle koordine bağlar yaparak bir kompleks oluşumuna neden olur. Bu kompleksteki iyonların salınım hızlarının artırılması veya azaltılması süper doygunluğun kontrol edilebilmesini, dolayısıyla çekirdeklenme hızının ayarlanabilmesini ve oluşan parçacıklarının şekil kontrolünün yapılabilmesini sağlamaktadır.

1.2.1.2. Boyut ve şekil kontrolünde çözücü etkisi

Farklı fonksiyonel gruplara sahip çözücüler, başlangıç maddeleriyle koordine bağlar yapar ve bu bağlar sayesinde süper doygunluğun artış ve azalış hızları belirlenir. Bunun sonucunda ise parçacık oluşum süreci kontrol altına alınarak şekil ve boyut kontrolü sağlanabilir.

1.2.2. Boyut ve şekil kontrolünde sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, çekirdeklenme ve büyüme sürecinin termodinamik bir parametresidir. Sıcaklık artışı, süper doyma hızının artmasına ve buna bağlı olarak da başlangıç maddelerin azalmasına neden olur. Bu durumda çekirdeklenme ve büyüme hızı artarak çekirdeklenme ve büyüme süresi kısılacaktır. Ayrıca sıcaklığın artması, oluşan nano-parçacık ile sentez ortamı arasındaki dengeyi değiştirerek parçacıkların büyüme kinetiğini de doğrudan etkiler. Bu nedenle parçacıkların oluşumundaki sıcaklık etkisi, şekil ve parçacık kontrolü için önemli parametrelerden biridir.

1.2.3. Boyut ve şekil kontrolünde yüzey aktif maddeler veya katkı maddelerinin etkisi

Yüksek yüzey alanı-hacim oranına sahip nano-malzemelerin yüzeyindeki atomlar, iç kısımlardaki hacimsel atomlardan fazladır. Bu durum nano-parçacıkların yüzey enerjisinin artmasına ve kararsız halde bulunmalarına neden olmaktadır. Kararsız olan bu parçacıklar yüzey enerjisini azaltıp kararlı hale geçebilmek için sürekli topaklanma eğilimindedir. Bu sorunu gidermek için birçok farklı yüzey aktif madde ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu yüzey aktif maddeler ve katkı maddeleri genellikle, parçacıkların yüzeyine tutunmayı sağlayan, fonksiyonel veya koordine gruplardan oluşur. Bu malzemeler polimerik veya küçük molekül ağırlığına sahip olabilir. Yaygın olarak kullanılan polimer moleküller, polivinilpirolidon (PVP), poliakrilik asit (PAA), polivinil alkol (PVA) ve polietilen glikol (PEG) şeklinde örneklendirilebilirken, küçük moleküllü yüzey aktif maddelere ise; setil trimetil amonyum bromür (CTAB), oleik asit (OA), oleylamin (OLA), trioktil fosfin oksit (TOPO) örnek olarak verilebilir. Bu yüzey aktif maddeler, parçacıkların topaklanma

eğilimlerini azaltır veya ortadan kaldırırken aynı zamanda, farklı kristal düzlemleri üzerine tutunarak, parçacıkların boyut ve şekil kontrolüne de olanak sağlayabilmektedir.

Bu tez kapsamında, farklı kompozisyonlardaki bakır temelli nano-parçacıkların, yukarıda bahsedilen parametrelere bağlı olarak nano-çubuksu şekillerde üretilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bununla beraber, sentezlenen nano-parçacıkların fotoelektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılması da tezin diğer amacı olarak belirlenmiştir.

Bu tez, 5 bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1’de çalışmanın ana fikri üzerine kısa bir giriş yapılmış, bölüm 2’de tez çalışmasına ait bazı temel kavramlar ve literatür taraması verilmiştir. Bölüm 3’de tez kapsamında üretilen malzemelerin sentez prosedürleri ve karakterizasyon tekniklerinden bahsedilmiştir. Tez kapsamında üretilen malzemelerin özellikleri X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve morötesi-görünür ışık spektrometresi (UV-Vis) gibi birçok karakterizasyon yöntemiyle incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Bölüm 4’de verilmiştir. Bölüm 5’de ise yapılan çalışmaların literatüre katkısı sunulmuş ve gelecekte yapılacak olan çalışmalar için öneriler verilerek tez tamamlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

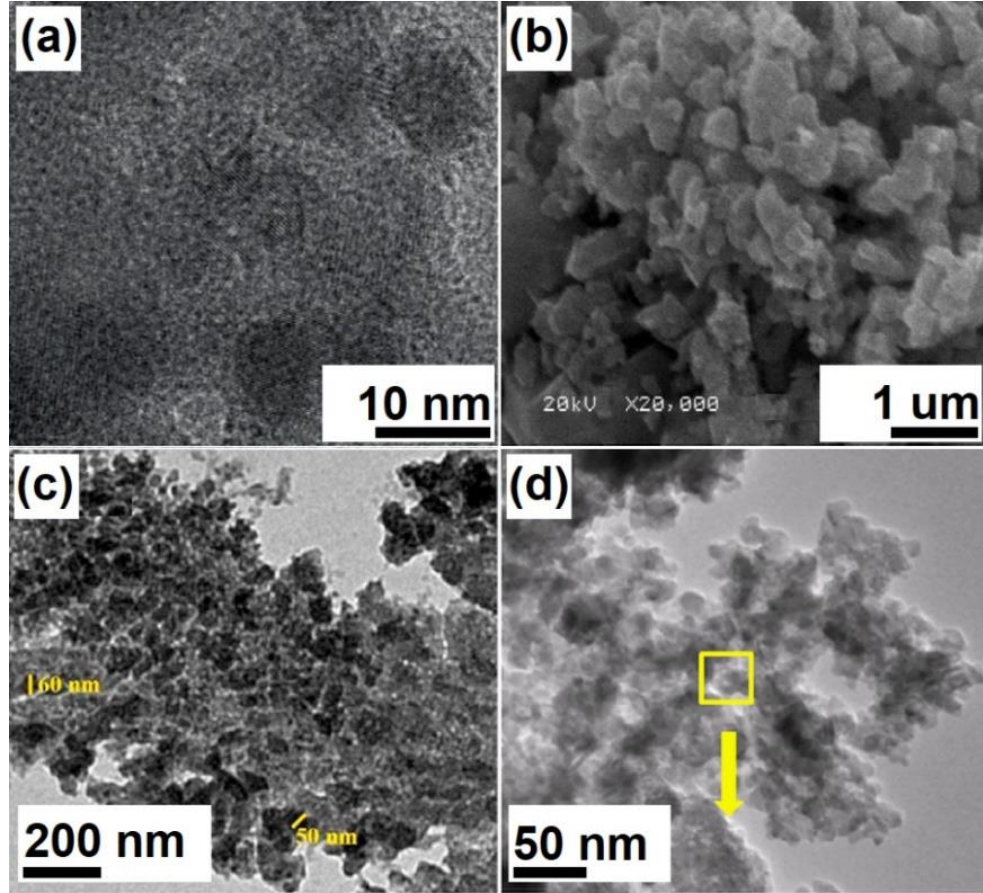
2.1. Nano-malzemelerin Üretim Yöntemleri

Maddelerin şekil ve kompozisyon değişimine bağlı üretim yöntemleri, birçok uygulamada yüksek performanslı malzemelerin oluşturulması için temel teşkil etmektedir. Hali hazırda literatürde kullanımı fazlaca rapor edilen inorganik yarıiletken malzemelerin farklı şekil ve kompozisyonlarda üretilmesi, üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve optimize edilmesi de aynı şekilde hayati önem arz etmektedir. Yarıiletken inorganik nano-malzemelerin sentezi ve optimizasyonu konusunda birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam edilmektedir. Bu çalışmaların büyük bir kısmı, enerji uygulamalarında da önemli bir yere sahip olan kalkojenit malzemelerin üretimi üzerinedir. Tez kapsamında üretim denemeleri gerçekleştirilen bileşiklerde kalkojenit maddelerdir ve bu maddelerin üretim yöntemlerini içeren literatür taraması aşağıdaki kısımlarda detaylandırılarak verilmiştir.

Tez kapsamında üretim denemeleri gerçekleştirilmiş olan malzeme gruplarından biri olan bakır temelli dörtlü kalkojenitler (Cu_2XSnS_4 (X: Zn, Co, Mn, Ni)) bugüne kadar birçok farklı yöntemle üretilmiştir. Örneğin Ramasamy ve arkadaşları, aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme metoduyla $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ince filmlerini üretmişlerdir. Üretilen ince filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri sonucunda, CZTS parçacıkların kesterit kristal yapıda düzenlendiği ve 150-200 nm arasında değişen boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir (Ramasamy ve ark., 2011). Sol-jel sentez metodunun kullanıldığı bir diğer çalışmada, çözücü ve sentez sıcaklığı değişimlerine bağlı olarak CZTS nano-parçacıklarının kristal yapısı incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda, etilen glikolün kullanıldığı sentezlerde yüksek kristallığe sahip malzemeler elde edilmişken, metanol kullanılarak üretilen parçacıkların topaklandığı bildirilmiştir (Rawat ve Shishodia, 2017). CZTS ince filmlerin üretiminde kullanılan metotlardan bir diğeri ise spreylendirilme yöntemidir. Bu yöntemin kullanıldığı bir çalışmada, başlangıç maddelerinin tuzları (CuCl_2 , ZnAc_2 , SnCl_2 ve tiyoüre) metanol gibi bir çözücüde çözündürülmüş ve sıcak alttaşı üzerine püskürtülerek kristal nano-parçacıkların oluşması sağlanmıştır. Farklı alttaşı sıcaklıklarında ince film üretimleri gerçekleştirilmiş ve güneş enerjisi uygulamaları için optimum elektriksel ve optik özelliklere sahip, CZTS ince filmlerin 320 °C’de elde edildiği belirtilmiştir (Daranfed ve ark., 2017).

Cu_2XSnS_4 bileşimindeki malzemelerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan sentez metotlarından biri de hidrotermal ve solvotermal yöntemidir. Bu yöntemlerde

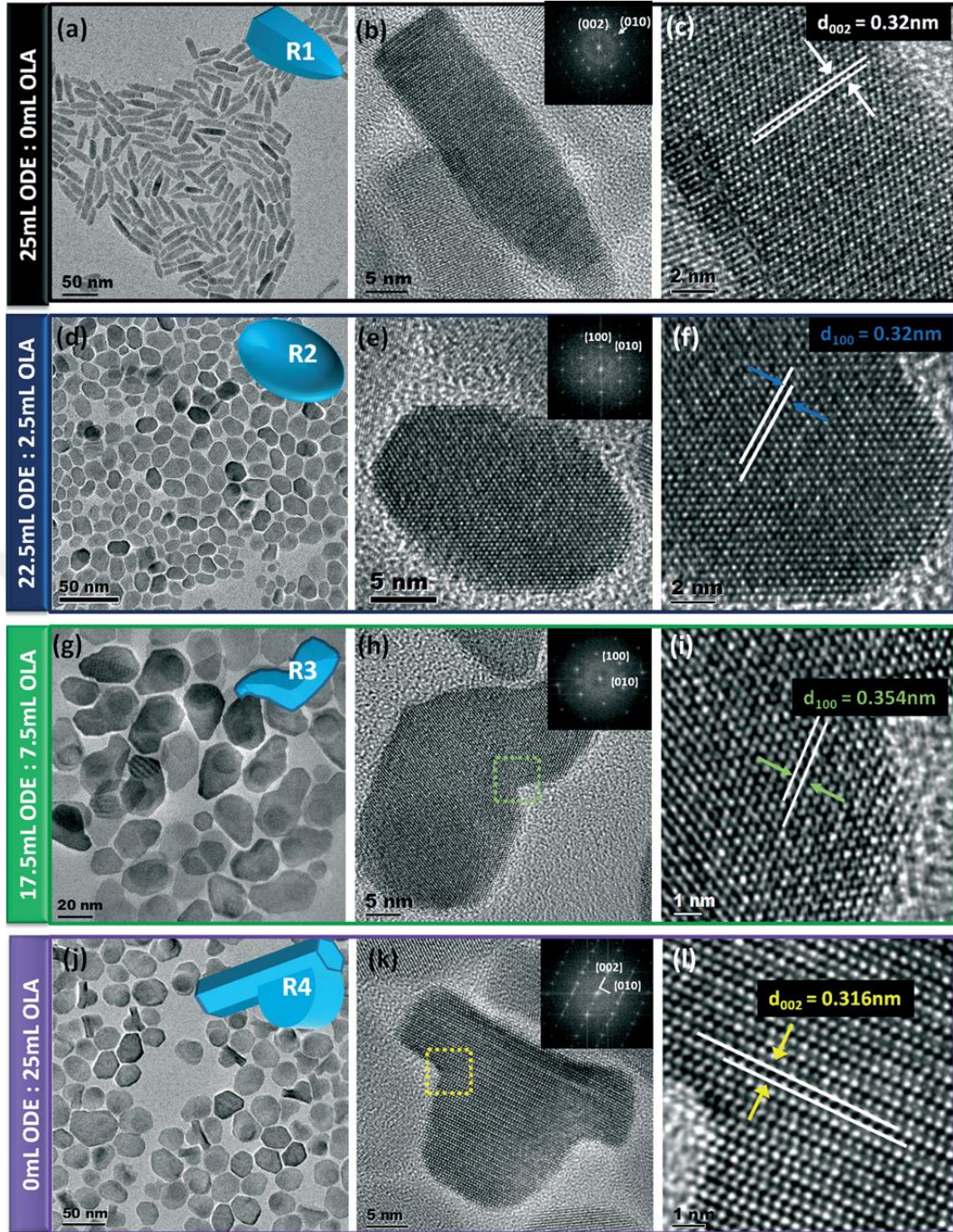
nano-parçacıklar, otoklav içerisine ilave edilen başlangıç maddeleri, çözücü ve yüzey aktif maddelerin etkileşimi sonucu düşük sıcaklıklarda ve uzun sürelerde elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerle dört bileşenli birçok parçacık farklı sentez şartlarında elde edilmiştir. Örneğin; CCTS 200 °C’de 24 saat (Krishnaiah ve ark., 2019), CZTS 210 °C’de 24 saat (Phaltane ve ark., 2017), CMTS (Malik ve ark., 2021) ve CNTS (Sarkar ve ark., 2015) 180 °C’de 12 saat süreli sentezler sonucu üretilmiştir. Elde edilen bu parçacıkların TEM görüntüleri ise Şekil 2.1’de verilmiştir. Hidrotermal yöntemin kullanıldığı başka bir çalışma ise Murali ve Krupanidhi tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada farklı sentez sürelerinde elde edilen CCTS nano-parçacıkların küresel şekillerde ve 20 ile 60 nm arasında değişen boyutlara sahip oldukları analiz sonuçları ile ortaya konmuştur (Murali ve Krupanidhi, 2013). Bir diğer çalışmada, Cui ve ark., solvotermal yöntemle $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ nano-parçacıklarını çubuksu şekillerde sentezlenmiştir. Sentezler sonucu elde edilen parçacıkların düzgün ve homojen şekillerde elde edilemedikleri analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır (Cui ve ark., 2012b).



Şekil 2.1. Hidrotermal yöntemle üretilmiş CCTS (a), CZTS (b), CMTS (c) ve CNTS (d) nano-parçacıkların TEM görüntüleri (Sarkar ve ark., 2015; Phaltane ve ark., 2017; Krishnaiah ve ark., 2019; Malik ve ark., 2021).

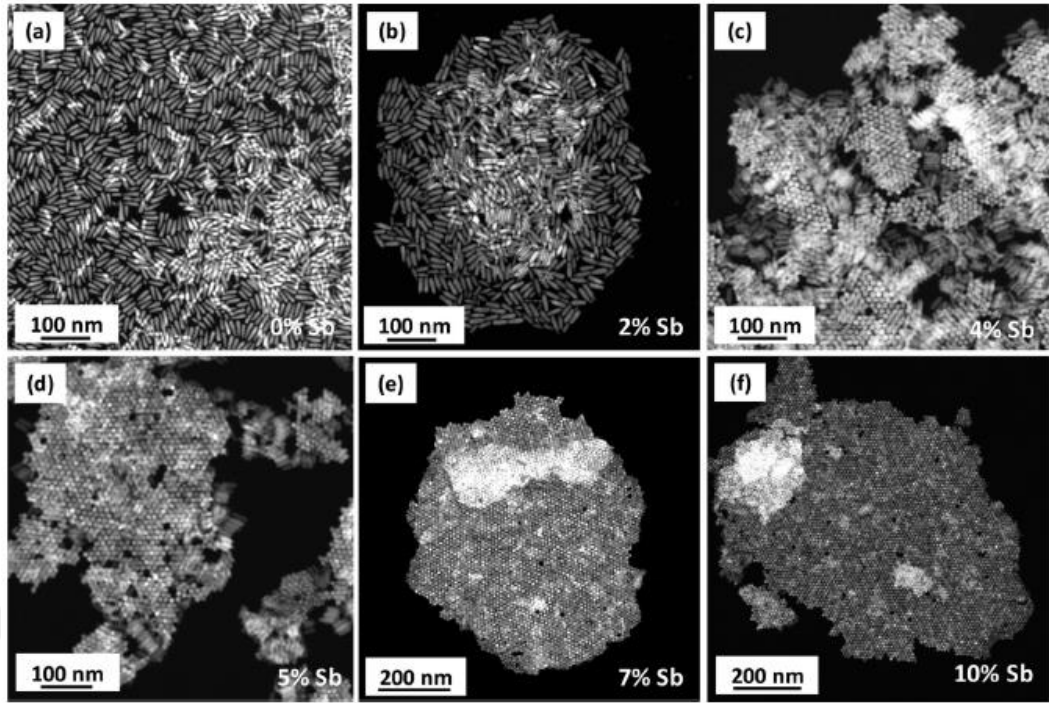
Yukarıda bahsedilen sentez metotları birlikte değerlendirildiğinde, verilen bütün yöntemlerde de parçacık kontrolünün zor olduğu ve/veya sentezler için uzun sürelerle ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Nano-parçacıkların üretimindeki bu olumsuzlukların önüne geçebilecek alternatif bir yöntem ise sıcak besleme (hot-injection) sentez metodudur. Bu metot, metalik veya kalkojen karışımlarının yüzey aktif maddelerinde içerisinde bulunduğu sıcak sentez çözeltisine enjeksiyonu prensibine dayanmaktadır. Sentez ortamında bulunan yüzey aktif maddeler, parçacıklarının oluşumu sırasında hem topaklanmalara engel olabilmekte hem de farklı şekillerde parçacıkların oluşumu için yönelimli büyümeye olanak sağlayabilmektedir. Bu nedenle sıcak besleme sentez metodu ile farklı şekillerde ve homojen boyut dağılımına sahip nano-parçacıklar üretilmektedir.

Sıcak besleme sentez metodunun kullanıldığı ve tez kapsamında verilen kalkojenit malzeme sentezlerine literatürde yoğun bir şekilde rastlanmaktadır. Örneğin, Kuş ve ark., hibrit güneş hücrelerinde kullanmak üzere CZTSeS nano-parçacıklarını sıcak besleme metoduyla üretmişlerdir. Elde edilen parçacıkların kürecik şeklinde ve yaklaşık boyutlarının 15-20 nm olduğunu rapor etmişlerdir (Kuş ve ark., 2015). Sıcak besleme sentez yönteminin kullanıldığı bir diğer çalışmada Shavel ve ark., çok yüzlü şekil geometrisine sahip ve yaklaşık 20 nm boyutlarındaki CZTSe nano-parçacıklarını başarılı bir şekilde elde etmişlerdir (Shavel ve ark., 2010). CZTSe nano-parçacıklarının homojen dağılıma sahip olarak sentezlendiği bir diğer çalışmada ise, elde edilen parçacıkların elips benzeri şekillerde oluştuğu ve parçacıkların uçlarındaki yönelimlerin orta kısmına göre farklı olduğu görülmüştür (Fan ve ark., 2012). Bir diğer çalışmada, Coughlan ve Ryan, CZTS nano-parçacıklarını sıcak besleme metoduyla, farklı sentez koşullarında üreterek morfolojilerindeki değişimleri incelemişlerdir. Yüzey aktif madde olarak farklı oranlarda ODE ve OLA kullanılmış ve bu orana bağlı olarak çubuksu, elipsoit ve kürecik benzeri şekillerde parçacıkların elde edildiği belirtilmiştir. (Şekil 2.2). Başka bir çalışmada ise, başlangıç maddelerinin değiştirilmesi ile farklı şekillerde parçacıkların elde edilebileceği rapor edilmiştir (Coughlan ve Ryan, 2015). Wang ve arkadaşlarının Cu_2SnS_3 (CTS) ve CZTS sentezi üzerine gerçekleştirdikleri bir çalışmada ise sentezlenen malzemelerin nano-çubuksu şekilde ve hegzagonal kristal yapıda oldukları TEM görüntüleri ve XRD analizleri ile ortaya konmuştur. Elde edilen kristal yapıların bant boşluklarının CTS için 1,44 eV, CZTS için 1,18 eV olduğu rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2015).



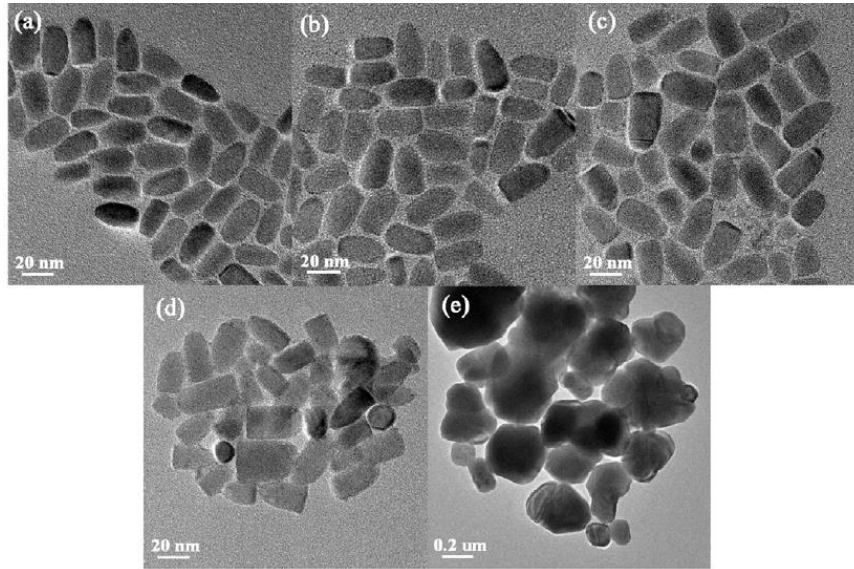
Şekil 2.2. Farklı oranlarda oleylamin ve oktadesen kullanılarak üretilen CZTS parçacıklarının TEM (a-d-g-j) ve yüksek çözünürlüklü TEM (b-c-e-f-h-i-k-l) görüntüleri (Coughlan ve Ryan, 2015).

Nano-kalkojenitlerin sentezinde, katkı madde türü ve miktarlarının üretilen malzemelerin morfolojilerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, Singh ve ark. yapmış oldukları çalışmada da gösterilmiştir. Sıcak besleme metoduyla sentezlenen CZTS parçacıklarına Sb elementinin katkılanmasıyla, nano-levha morfolojilerde parçacıkların, elde edildiği rapor edilmiştir (Şekil 2.3) (Singh ve ark., 2017).



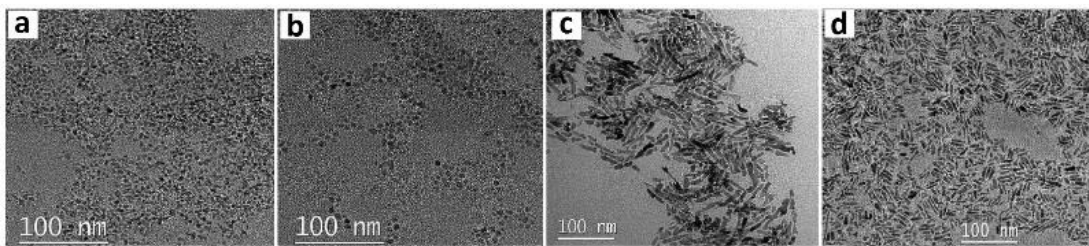
Şekil 2.3. Sb elementinin %0 (a), %2 (b), %4 (c), %5 (d), %7 (e) ve %10 (f) katkı oranlarıyla üretilen CZTS parçacıklarının TEM görüntüleri (Singh ve ark., 2017).

Yan ve ark., yaptıkları bir çalışmada $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) nano-parçacıklarının sıcak besleme yoluyla sentezlendiğini ve bu parçacıkların üçgen şekline benzer morfolojide olduklarını bildirmişlerdir. Bu kristal yapıların ortalama yarıçaplarının ≈ 13 nm ve enerji bant aralıklarının ise 1,28 eV olduğunu vurgulamışlardır (Yan ve ark., 2012a). Kalay katyonu yerine farklı elementlerin kullanılmasıyla, farklı kompozisyonlardaki malzeme üretim çalışmasına, Chesman ve ark. tarafından gerçekleştirilen $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) ve Cu_2GeS_3 (CGS) nano-parçacık sentez çalışması örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ parçacıkları sıcak besleme yoluyla 280°C 'de bir saat süreyle gerçekleştirilen sentez sonucu elde edildiği ve yapılan analizler sonucunda da CZGS parçacıkların 6.5 ± 1.9 nm boyut dağılımına sahip olduğu rapor edilmiştir (Chesman ve ark., 2014). Zhang ve ark., bakır temelli dörtlü nanokristallerin üretiminde ikinci katyon olarak Co^{+2} iyonlarını kullanarak CCTS nano-parçacıklarını sıcak besleme yoluyla üretmişlerdir. Bu çalışmada sentez sıcaklığının, nano-parçacıkların morfolojileri üzerindeki etkisi net bir şekilde gösterilmiştir. Şekil 2.4'de de açıkça görülebileceği üzere, sentez sıcaklığının artırılması, homojen çubuksu parçacıkların daha düzensiz morfolojilerde elde edilmesine neden olduğu bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2013).



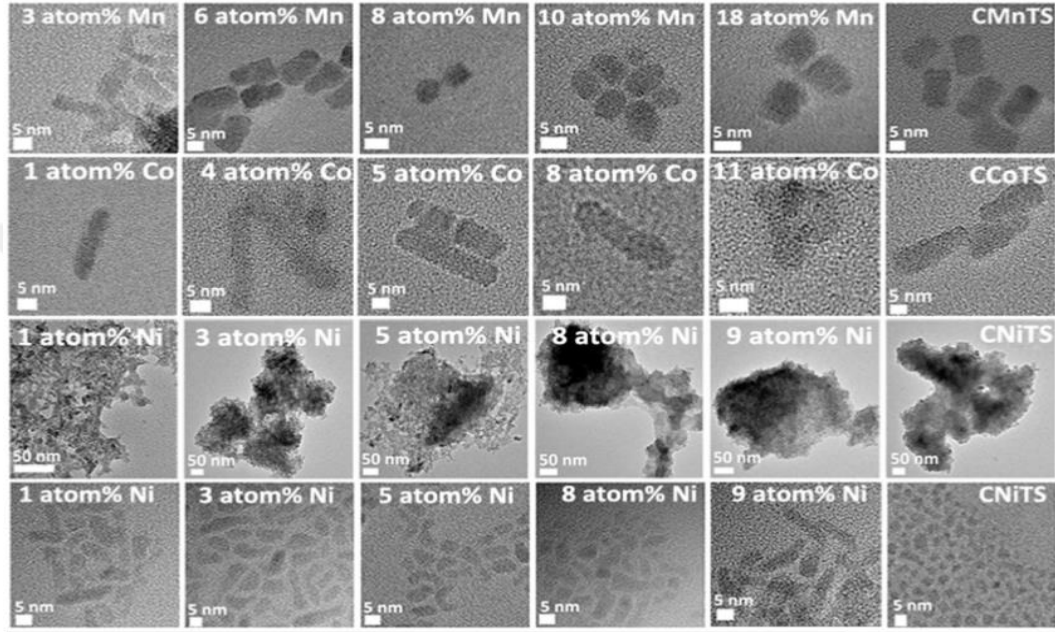
Şekil 2.4. Sentezleri 190 (a), 210 (b), 240 (c), 280 (d) ve 310 °C’lerde gerçekleştirilen CCTS nano-parçacıkların TEM görüntüleri (Zhang ve ark., 2013).

Yukarıda verilen literatür taraması, nano-malzemelerde şekil kontrolünün, sentez yöntemi, sentez koşulları, başlangıç maddeleri, çözücü ve yüzey aktif madde gibi birçok parametreye bağlı olduğunu göstermektedir. Bu parametrelerden her birinin değişimi nano-parçacıkların farklı şekillerde üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle, yapılan literatür taraması sonucunda, farklı kompozisyonlardaki (A_2BSnS_4 , B: Co, Zn, Mn, Ni) çubuksu parçacıkların genel bir sentez yöntemiyle üretilbildiği az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmalardan ilki, Cui ve ark. tarafından solvotermal yöntemin kullanıldığı, Cu_2MSnS_4 (M = Co, Fe, Ni ve Mn) sentez çalışmalarıdır. Gerçekleştirilen sentezler sonucu elde edilen ve Şekil 2.5’de verilen TEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere, üretilen bu malzemelerden, CCTS ve CFTS nano-parçacıklarının kürecik, CNTS ve CMTS parçacıklarının ise çubuksu şekillerde elde edildiği anlaşılmaktadır (Cui ve ark., 2012a).



Şekil 2.5. Cui ve arkadaşlarının üretimini gerçekleştirdiği CCTS (a), CFTS (b), CNTS (c) ve CMTS (d) nano-parçacıklarına ait TEM görüntüleri (Cui ve ark., 2012a).

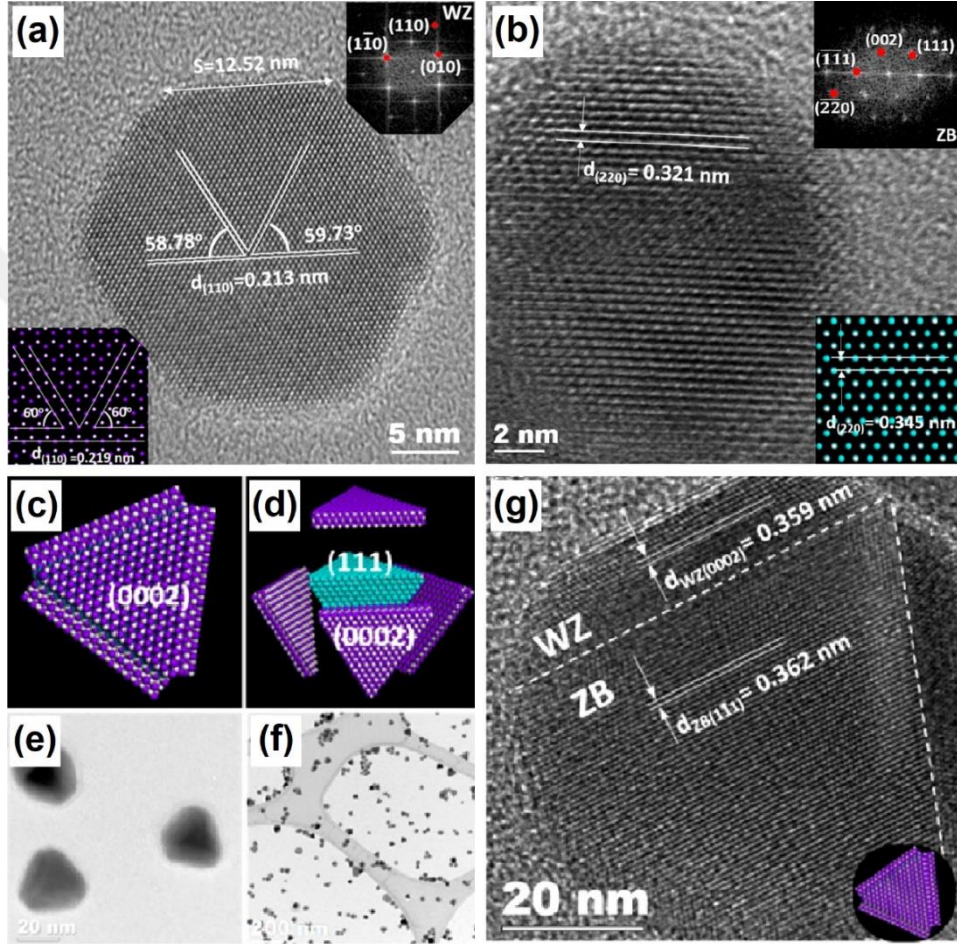
Diğer çalışmada ise Thompson ve ark., CZTS nano-parçacıklarına Mn^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarını katkılamlışlardır. Üretim yöntemi olarak sıcak besleme sentez metodu kullanmış ve üretilen nano-parçacıkların çubuksu şekillerde elde edildiği rapor edilmiştir. Ancak Şekil 2.6'da verilen TEM görüntülerinden, üretilen malzemelerin parçacık boyutlarının düzgün ve homojen olmadığı açıkça görülmektedir (Thompson ve ark., 2016).



Şekil 2.6. Thompson ve arkadaşlarının farklı oranlarda ve farklı iyonlar ile katkılama yaparak ürettikleri nano-parçacıklara ait TEM görüntüleri (Thompson ve ark., 2016).

Tez kapsamında üretilmesi planlanan üçlü formdaki malzemelerin de bugüne kadar birçok kere sentezlendiği ve 5 nm ila 1 μm aralığında değişen boyutlarda nano-parçacıkların elde edildiği literatür taramasından anlaşılmaktadır. Örnek olarak; Ren ve ark., sıcak besleme sentez metodunu kullanarak değişken morfolojilerde $CuZnSe_2$ (CZSe) nano-parçacıklarını üretmişlerdir. Bu çalışmada, değişken oranlarda başlangıç maddelerinin kullanımına, yüzey aktif maddenin türüne ve başlangıç maddelerin sentez ortamına eklenme zamanlarına bağlı olarak, levha, kürecik ve çok şekilli morfolojilerde (Şekil 2.7) CZSe nano-parçacıkları üretilmiştir (Ren ve ark., 2019). Mantella ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada, başlangıç madde türü ve sentez süresinin oluşan parçacıkların morfolojileri ve kristal yapıları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üçlü bakır sülfid nano-parçacıkları V, Cr ve Mn gibi farklı ikinci katyonların kullanılmasıyla değişken kompozisyonlarda sıcak besleme metodu ile üretilmiştir. Burada başlangıç

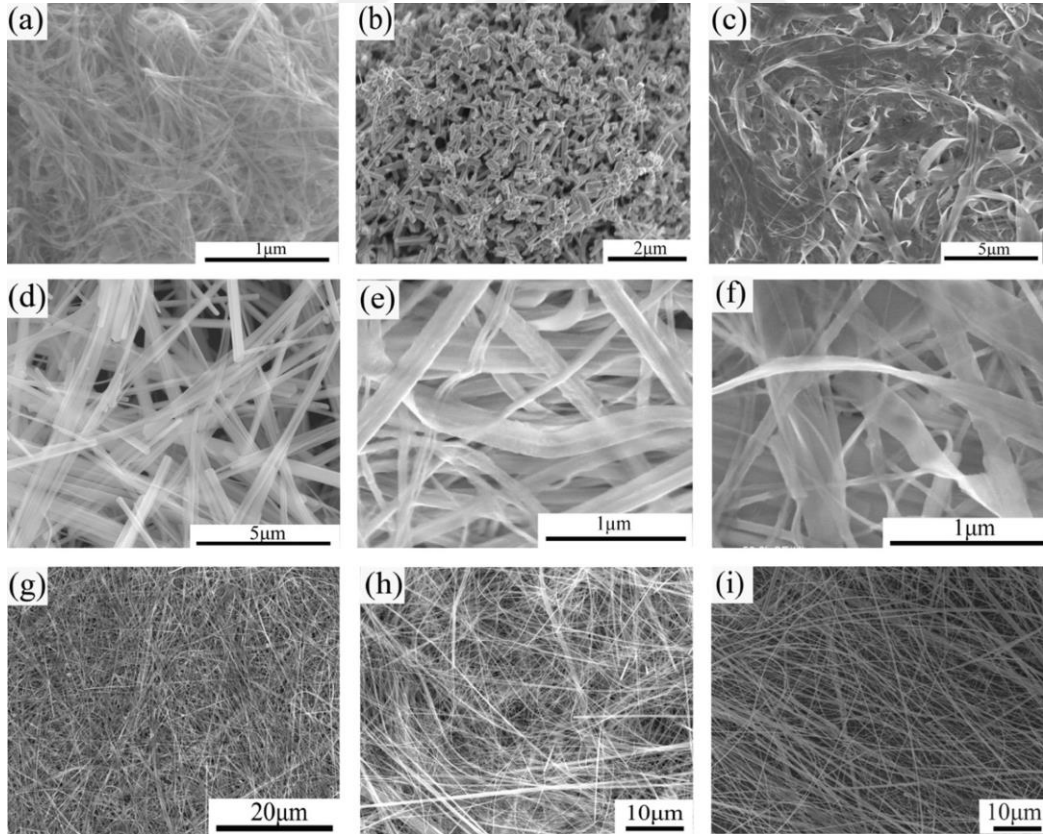
maddelerinin değişmesiyle kübik Cu_3VS_4 (19.1 ± 2.5 nm), altıgen CuCrS_2 (18.0 ± 2.0 nm) ve kürecik Cu_2MnS_2 (20.2 ± 6.3 nm) nano-parçacıklar elde edilmiştir. Ayrıca CuCrS_2 parçacıkları farklı sentez sürelerinde üretilmiş ve morfolojileri incelenmiştir. Yapılan süre çalışmasının sonucunda ise düşük sentez sürelerinde düzensiz parçacık dağılımına sahip malzemelerin, sürenin artmasıyla birlikte daha homojen dağılımda üretildikleri belirlenmiştir (Mantella ve ark., 2020).



Şekil 2.7. Nano-levha (a), kürecik (b) ve politipik (c-g) morfolojilerde üretilmiş CZSe nano-parçacıklarının HR-TEM ve TEM görüntüleri (Ren ve ark., 2019).

Yan ve ark. CuSbS_2 nano-parçacıklarını 230°C 'de ve 1 saatlik sentez sonucunda elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Bu çalışmada sıcak besleme sentez metodu kullanılmış ve yaklaşık 50-120 nm uzunluğunda ve 20-40 nm genişliğinde parçacıkların üretildiği analiz sonuçlarıyla ortaya konmuştur (Yan ve ark., 2012b). CuSbS_2 sentezi üzerine gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, CuSbS_2 parçacıkları sıcak besleme metoduyla 250°C 'de ve 30 dakika süre ile gerçekleştirilen sentez sonucu elde edilmiştir. Üretilen parçacıkların şekillerinin çubuksu kemer şeklinde olduğunu ve bu parçacıkların

uzunluğunun 4-6 μm , genişliğinin ise 1 μm civarında olduğu rapor edilmiştir (Ramasamy ve ark., 2014). Sıcak besleme sentez metodunun kullanıldığı bir diğer çalışmada, CuSbSe_2 nano-parçacıklarının sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen nano-parçacıkların direkt enerji bant aralığına sahip oldukları ve bant aralığı değerinin ise 1,06 eV olduğu bildirilmiştir (Hsiang ve ark., 2016). Suriyawonga ve ark., kimyasal banyo biriktirme metoduyla CuBiS_2 üçlü kristal yapısını, kuantum noktacık duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere, TiO_2 filmin üzerinde büyütürak elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda CuBiS_2 parçacıklarının ortorombik kristal yapıda olduğu, noktacık şeklinde oluştuğu ve parçacık dağılımının yaklaşık 5-10 nm civarında olduğu bildirilmiştir (Suriyawong ve ark., 2016). Li ve ark., parçacık şekillerini nano-kemer olarak adlandırdıkları $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ bileşimini solvotermal yöntem ile 225 °C’de ve 24 saatlik sentez sonucu elde etmişlerdir. Bununla beraber bu çalışmada farklı çözücülerin, parçacık morfolojileri üzerindeki etkileri de incelenmiştir (Şekil 2.8) (Li ve ark., 2014).



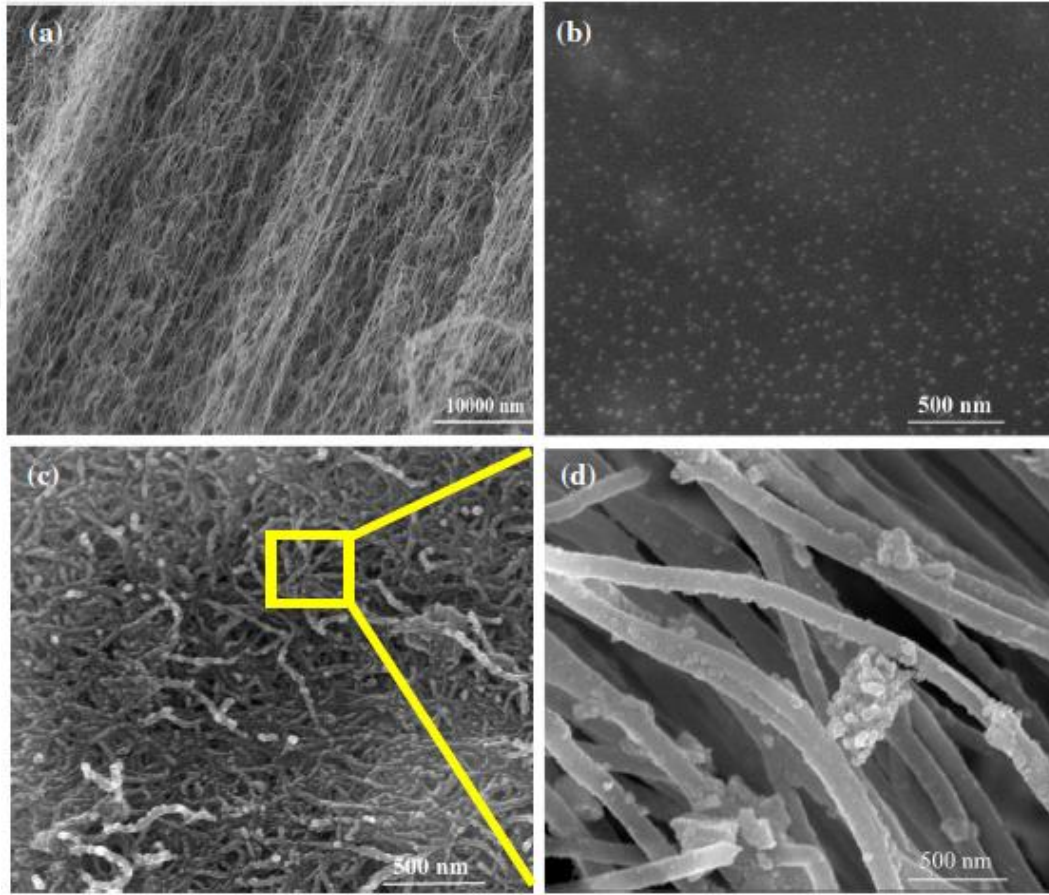
Şekil 2.8. 1,3-diklorobenzen (160 °C) **(a)**, 1,2,4-triklorobenzen (200 °C) **(b)**, 1,3-diklorobenzen (200 °C) **(c)**, 1,2,4-triklorobenzen (225 °C) **(d)**, 1,2-diklorobenzen (200 °C) **(e)**, 1,4-diklorobenzen (200 °C) **(f)**, metilbenzen (200 °C) **(g)**, metoksibenzen (200 °C) **(h)** ve klorobenzen (225 °C) **(i)** gibi farklı çözücülerde üretilmiş $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$ malzemelerine ait SEM görüntüleri (Li ve ark., 2014).

Nie ve ark., yapmış oldukları çalışmada CuCo_2S_4 nano-parçacıklarını solvotermal sentez yöntemini kullanarak üretmişlerdir (Nie ve ark., 2016). Hu ve ark., 1999 yılında yaptıkları çalışmada kalkopirit yapıdaki CuFeS_2 nano-parçacıklarını yine hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Bu sentezin 200-250°C sıcaklıkta 10 saat boyunca bekletilerek gerçekleştiği bildirilmiştir. Üretilen nano-parçacıkların çubuksu şekillerde olduğu ve yaklaşık çaplarının ise 20-40 nm arasında olduğu rapor edilmiştir (Hu ve ark., 1999). Wang ve ark. ise bu CuFeS_2 nano-parçacıklarını solvotermal metot ile 150-200°C'de 24 saat boyunca sentezlemişlerdir. Üretilen malzemelerin kalkopirit yapıda ve 50 nm civarında çapa sahip nano-tel şeklinde oldukları rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2009).

Gerçekleştirilen literatür taraması sonucunda, tez kapsamında belirtilen dört ve üç bileşenli nano-parçacıkların CNT destekli kompozit çalışmalarının literatürde oldukça sınırlı olduğu tespit edilmiş ve bu çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

Das ve ark., solvotermal yöntemle ürettikleri CZTS kuantum noktacıklarına CNT bağlayarak, CZTS parçacıklarının fotoelektriksel özelliklerindeki değişimi incelemiştir. Bu çalışmanın sonucunda yüksek elektrik iletkenliğine sahip CNT'nin elektron-boşluk birleşimini engellediği ve dolayısıyla fotoakımın artmasına neden olduğu bildirilmiştir. Üretilen CNT-CZTS hibrit yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 2.9'da verilmiştir (Das ve ark., 2019). Nemala ve Ark.; yaptıkları çalışmada CZTS-CNT kompozit filmlerini üretmişler ve boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada CZTS-CNT kompozit elektrotların, yüksek elektrokimyasal aktif alan sağladığı ve bu sayede de yüksek anodik ve katodik akım yoğunluğu oluşturduğu vurgulanmıştır. Elde edilen sonuçlarda, sadece CZTS kullanıldığında %4,5 verim elde edilebilmişken, CZTS-CNT kompozitleri kullanıldığında %6,3 verim elde etmişlerdir (Nemala ve ark., 2016). Zeng ve ark., yaptıkları çalışmada ise CNT bağlanmış CZTSe nano-parçacıklarını kuantum noktacık duyarlı güneş hücrelerinde (QDSC) karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Çalışma kapsamında karbon nanotüpler ön işlemlerden geçirilerek çözünebilir duruma getirilmiş ve ardından CZTSe nano-parçacıkları ile CNT çözeltileri karıştırılarak FTO üzerine kaplanarak QDSC'ler elde edilmiştir (Zeng ve ark., 2013). Bir başka çalışmada CoNi_2S_4 'ün kompoziti, Co/Ni bimetallik organik yapısının (MOF-74) sülfürizasyonundan elde edilmiştir. Bu kompozitler organik ligandların karbonizasyonu sonucu oluşan karbon kürecikleri (PCS) ve kısa karbon nanotüplerinden (CNTs) elde edilmiştir. Üretilen malzemelerin lityum depolama performansları incelendiğinde, PCS

ve CNTs'nin elektron transferine yaptıkları önemli katkılardan dolayı, $\text{CoNi}_2\text{S}_4@\text{PCS}/\text{CNTs}$ kompozitlerinden daha iyi sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir (Jia ve ark., 2019). Liu ve ark. süper kapasitör de elektrot olarak kullanılmak üzere, $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{grafen}$ kompozitlerini üretmişlerdir. Ürettikleri bu kompozit malzemenin yüksek kapasitans özelliği gösterdiğini rapor etmişlerdir (Liu ve ark., 2016).



Şekil 2.9. CNT (a), CZTS QDs (b) ve CNT eklenmiş CZTS QDs'ların (c-d) SEM görüntüleri (Das ve ark., 2019).

Yukarıda verilen literatür taramasından anlaşılabacağı üzere, tez kapsamında üretilmesi planlanan dörtlü ve üçlü kristal yapılarıdaki malzemelerin koloidal sentez yöntemi ile elde edilmesi üzerine literatürde birçok çalışma olmasına rağmen, bu çalışmalar sonucu çoğunlukla nano-noktacık şeklinde parçacıkların elde edilebildiği görülmektedir. Bununla beraber, bu malzemelerin nano-çubuksu morfolojilerde elde edilmesine yönelik yapılan çalışmaların kısıtlı olduğu da tespit edilmiştir. Bununla beraber, nano-kompozit üretim çalışmaları konusunda ortaya konulan çalışmaların da

aynı şekilde çok kısıtlı olduğu ve bu çalışmalardan sadece bir tanesinin BDGH'lerini konu aldığı tespit edilmiştir.

Bu bağlamda yukarıda da ifade edildiği üzere, tez kapsamında geliştirilmesi hedeflenen malzemeler üzerine bugüne kadar literatürde gerçekleştirilen çalışmaların kısıtlı olması ve bu malzemelerin BDGH uygulamalarının yok denilebilecek kadar az olması bu konuda bir bilgi birikimine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda, literatürdeki bu eksikliğin tez kapsamında giderilmesi ve Cu_2BSnS_4 - $\text{Cu}_x\text{B}_y\text{S}_z$ formülleri ile belirtilen malzemelerin daha düzenli ve homojen bir şekilde elde edilmesi tezin ana amacı olmuştur.

2.2. Güneş Hücreleri

Güneş hücreleri, elektriksel karakteristiği ışığa göre değişen malzemelerden oluşan ve fotovoltaik etkiler ile güneş ışığını elektrik enerjisine çeviren yapılardır. Bugüne kadar güneş hücreleri üç nesil olarak incelenmiştir.

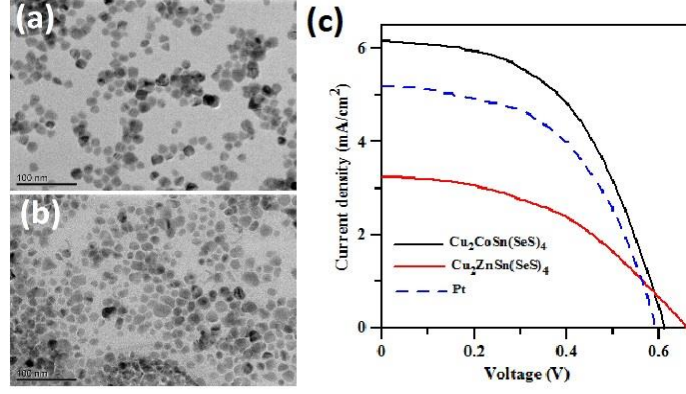
Güneş hücrelerinin temelleri, Becquerel'in gümüş çubuklar ile yaptığı çalışma sonucunda fotovoltaik etkinin keşfi ile atılmıştır. Fotovoltaik etkinin keşfini takiben birçok çalışma yapılmış ve bunların neticesinde ilk güneş hücreleri 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından üretilmiştir. Bu keşiften sonra güneşten elektrik üretme çalışmaları hız kazanmıştır. Güneş hücrelerinin ilk nesli olarak kabul edilen bu hücreler, Si ve GaAs tabanlı malzemelerden üretilmiştir. Takip eden yıllarda, birçok farklı geometride ve farklı bileşimlerde hücreler üretilmiştir. Ancak zaman içerisinde elde edilen verim değerlerinin yetersiz kalması veya alternatif hücrelerin üretilmek istenmesi ikinci ve üçüncü nesil güneş hücrelerinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır.

İkinci nesil olarak kabul edilen hücrelerde genellikle üretim yöntemi olarak ince film teknolojisi kullanılmaktadır. Bu hücrelerde yaygın olarak; amorf silisyum (a-Si), kadmiyum ve tellür elementlerinden oluşan CdTe ve bakır, indiyum, selenyum elementlerinden oluşan CuInGaSe_2 (CIGSe) malzemeleri kullanılmaktadır. Son ve 3. nesil güneş hücrelerinde ise; genellikle boya duyarlı, çok eklemli, organik ve nano-malzeme tabanlı hücrelerin ön plana çıktığı görülmektedir.

Yukarıda nesiller halinde özetlenen güneş hücresi çalışmaları, son yıllarda NREL (Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı) tarafından yıllara bağlı verim değerlerindeki gelişmeler tablosunda özetlenmiş ve bu özet tablo Şekil 2.10'da verilmiştir. NREL tarafından hazırlanan bu tabloda güneş hücreleri; tek eklemlili, çok eklemlili, kristal Si, ince film teknolojileri ve yakın zamanda geliştirilmiş hücreler olmak üzere 5 başlık altında özetlenmiştir. Bu tabloya göre, 4 veya daha fazla eklemlili güneş hücresinde ve yoğunlaştırılmış ışık altında %47,1 ile rekor seviyede verim elde edildiği görülmektedir. Bununla beraber, boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boyaya alternatif olabilmesi için geliştirilen ve boya duyarlı güneş hücrelerinin bir çeşidi olarak kabul edilen perovskit güneş hücrelerindeki hızlı verim yükselişi de göze çarpmaktadır. Bu güneş hücrelerinde şimdiye kadar %25,5 verim değeri elde edilmiştir. Ancak, uzun dönem kararlılıklarındaki problemlerden dolayı ticarileştirilmesinde zorlukların yaşandığı birçok çalışmada rapor edilmiştir. BDGH'lerine ait zaman içerisindeki güç dönüşüm verimlilikleri incelendiğinde ise, 1991 yılında yaklaşık %7,1 verime sahip olan bu güneş hücrelerden, son zamanlarda yapılan çalışmalarla, %13 ile en yüksek güç dönüşüm verimi elde edildiği görülmektedir. Elde edilen bu verim değerinin artırılması ve daha ekonomik hücrelerin üretilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir. Bu çalışmaların başında da nano-parçacık karşıt elektrotlarının, Pt'ye alternatif olarak kullanılması gelmektedir. Bu bağlamda nano-parçacıkların BDGH'lerindeki kullanımına ait bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

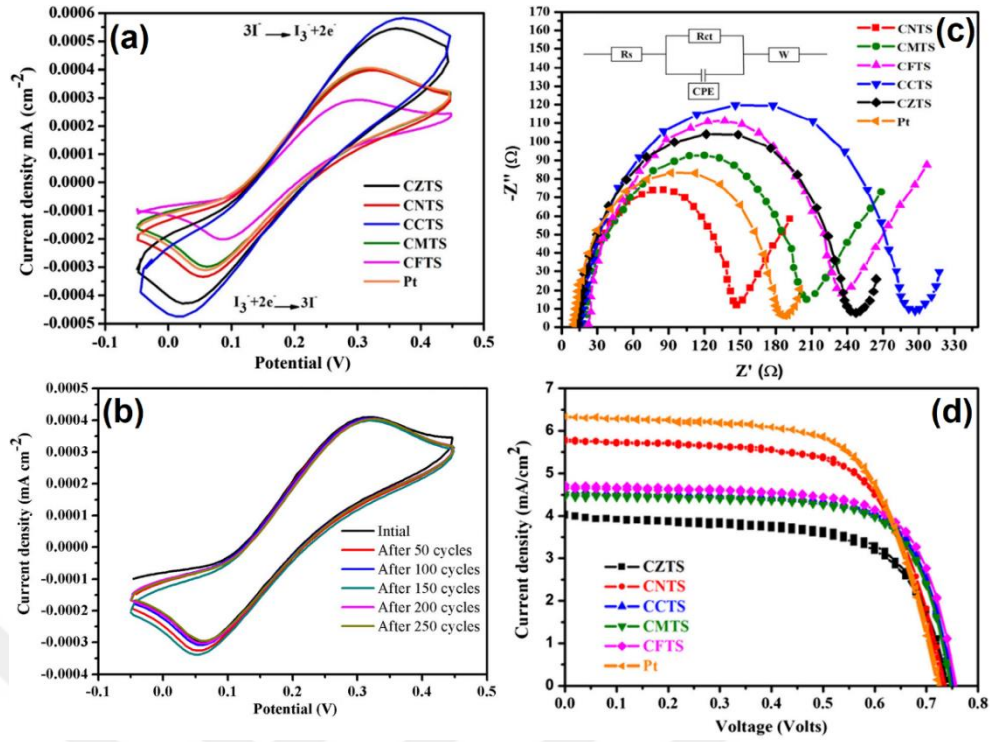
2.2.1. Nano-parçacıkların karşıt elektrot olarak kullanıldığı boya duyarlı güneş hücreleri

Nano-parçacıklar, parçacık boyutlarına bağlı olarak değişken özellikler göstermesi, kolay ve düşük maliyetli üretimlerinin olması, enerji uygulamaları için uygun elektriksel ve optik özelliklere sahip olmaları gibi bazı önemli özelliklerinden dolayı üçüncü nesil güneş hücrelerinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde ise bu malzemelerin, kuantum noktacık duyarlı, ince film ve hibrit güneş hücresi uygulamalarında daha sık kullanıldığı anlaşılmaktadır (Ahmed ve ark., 2012; Huang ve ark., 2013; Layek ve ark., 2014; Suriyawong ve ark., 2016). Ancak tez kapsamında boya duyarlı güneş hücre deneyleri gerçekleştirildiğinden, takip eden literatür taraması BDGG'ler üzerine verilmiştir.



Şekil 2.11. CCTSeS (a) ve CZTSeS (b) nano-parçacıklarına ait TEM (c) J-V sonuçları (Özel ve ark., 2016).

Özel ve ark., yapmış oldukları çalışmada CZTSeS ve CCTSeS nano-parçacıklarını platine alternatif olarak BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarında, diğer bileşime göre daha iyi kristallığe sahip CCTSeS nano-parçacıklarının kullanıldığı hücrelerde %6,47 ile platinle kıyaslanabilecek düzeyde verim elde edildiği rapor edilmiştir ve bu sonuçlar Şekil 2.11'de verilmiştir (Özel ve ark., 2016). Bir başka çalışmada, döndürme kaplama yöntemiyle FTO cam üzerinde büyütülmüş CZTS, CCTS ve CNTS karşıt elektrotlarının kullanıldığı BDGH verimlilikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde CCTS (%8,3) ve CNTS (%8,2) karşıt elektrotların güç dönüşüm verimliliklerinin Pt (%8,3) ile eşdeğer seviye de olduğu bildirilmiştir. Bu sonuçlarla uyumlu olarak, gerçekleştirilen elektrokimyasal analizlerle, CCTS ve CNTS karşıt elektrotların elektrokatalitik aktivitelerinin CZTS elektrotundan daha iyi seviyelerde olduğu gösterilmiştir (Lu ve ark., 2018). Xie ve ark. dörtlü Cu₂XSnS₄ (X = Mn, Fe, Co, Ni, Zn ve Cd) formundaki yarı iletken malzemeleri ZnO tabanlı BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Cu₂MnSnS₄ ve Cu₂NiSnS₄ alaşımlarının BDGH'lerinde kullanılabilirliği ilk defa bu çalışmada gösterilmiş ve bu iki malzeme için dönüşüm verimlerinin sırasıyla %6,18 ve %6,12 olduğu bildirilmiştir (Xie ve ark., 2017). CXTS (X: Zn, Co, Ni, Mn ve Fe) parçacıkların kullanıldığı bir diğer çalışmada ise, Baskaran ve ark., kristal yapıdaki ikinci katyonların değişimi ile malzemelerin kristal, morfolojik ve elektriksel özelliklerinin değiştiğini rapor etmişlerdir (Şekil 2.12). Bu çalışmalarda, en yüksek hücre veriminin CNTS (%2,81) karşıt elektrotlarından elde edildiği ve bu sonucun Pt (%3,02) ile kıyaslanabilir olduğu gösterilmiştir (Baskaran ve ark., 2021).



Şekil 2.12. CXTS karşıt elektrotlarına ait döngüsel voltametri (CV) (a), elektrokimyasal empedans (EIS) (c) ve J-V sonuçları. CNTS karşıt elektrotunun stabilite ölçüm sonucu (b) (Baskaran ve ark., 2021).

Ramasamy ve ark., alternatif bir karşıt elektrot olarak sıcak besleme yöntemiyle sentezledikleri $CuSbS_2$ kristal yapısının kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmada, $CuSbS_2$ 'nin ekonomik olmasının yanında Pt ile karşılaştırılabilecek kadar iyi performans sergilediği belirlenmiştir (Ramasamy ve ark., 2014). Bir başka bakır temelli üçlü malzeme olan ve literatürde tiyospinel olarak adlandırılan $CuCo_2S_4$ parçacıkları, Baptayev ve ark. tarafından, FTO cam üzerine solvotermal yöntemle büyütülerek üretilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, bu malzemelerin yüksek yüzey alanlı ve gözenekli morfolojide oldukları gösterilmiştir. Üstün elektrokatalitik aktiviteye sahip olan bu parçacıklar, BDGH'lerinde alternatif bir malzeme olarak kullanılmış ve Pt ile kıyaslanabilecek düzeyde güç dönüşüm verimliliği elde edilmiştir (Baptayev ve ark., 2020).

Yukarıda verilen literatür taraması değerlendirildiğinde, bakır temelli dörtlü ve üçlü nano-parçacıkların boyut ve şekil kontrolü üzerine yapılan çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Bu bağlamda tez kapsamında, literatürde şimdiye kadar göz ardı edilen ve üzerinde çok çalışma yapılmamış olan dörtlü ve üçlü bakır temelli alaşımlar, sıcak besleme metoduyla üretilmiş ve sentez parametreleri optimize edilerek şekil kontrolü sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmalar detaylı bir şekilde, materyal ve yöntem bölümünde anlatılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

CuAC₂ (saflık: %99,9), CuCl₂ (saflık: %99,9), ZnCl₂ (saflık: %99,9), CoCl₂ (saflık: %99,9), MnCl₂ (saflık: %99,9), NiCl₂ (saflık: %99,9), SbCl₃ (saflık: %99,9), ZnAC₂ (saflık: %99,9), MnAC₂ (saflık: %99,9), NiAC₂ (saflık: %99,9), CoAC₂ (saflık: %99,9), SbAC₂ (saflık: %99,9), MWCNT (saflık: %99,99), Sülfür (saflık: %99,9), 1-Dodekantiyol (DDT) (saflık: %98), Tert-Dodesilmerkaptan (T-DDT) (saflık: %98,5), Bis(tirimetilsililmetil) sülfid (saflık: %98), Tiyoasetamit (saflık: ≥%99), Oleylamin (saflık: %98,5), Oleylamin (saflık: %70), Oktadesen (saflık: %90), Dietilen glikol (saflık: ≥%99,5), Etanol (saflık: %99), Aseton (saflık: %99) ve Toluene (saflık: %99).

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

X-ışını kırınımı (XRD): Sentezlenen malzemelerin faz analizleri, 1,5406 Å dalga boylu Cu-Kα ışınımına sahip, Bruker Advance D8 marka, X-ışını kırınımı cihazı ile incelenmiştir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM): Nano-parçacıkların yapısal analizleri JEOL marka JEM-2100F model geçirimli elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Yapısal özellikler ve kompozisyon oranları, alan emisyonlu HITACHI marka SU5000 model SEM cihazı ve EDS analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS): Tez kapsamında üretilen malzemelerin, ihtiva ettiği elementlerin oksidasyon seviyeleri, Thermo Scientific Kα model XPS cihazı (Al-Kα 1361 eV) ile belirlenmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA): Termal özellikler, Tetra SII TG-DTA 6300 cihazı ile incelenmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR): Nano-parçacıkların yüzeylerindeki organik moleküllerin varlığı, Vertex 70 marka FTIR cihazı ile tespit edilmiştir.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektroskopisi: Optik özellikler Shimadzu UV 2600 model UV-Vis spektroskopisi cihazı ile incelenmiştir.

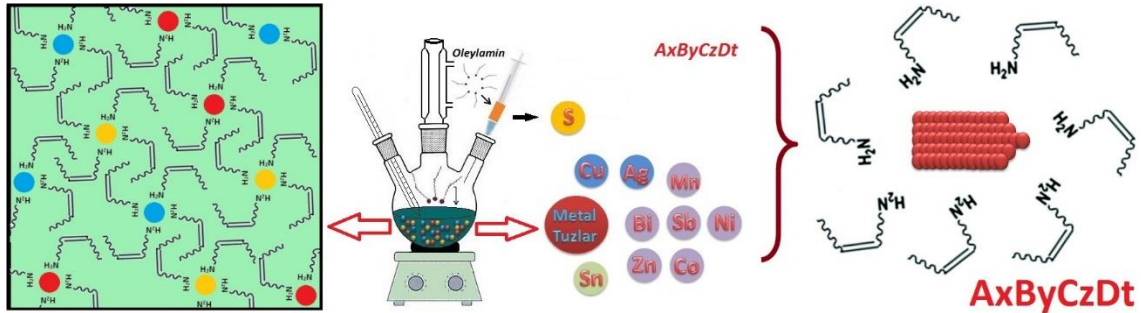
Dönüşümlü voltametri (CV): Elektrokimyasal özellikler, CH-760D potentiostat ile incelenmiştir.

Akım yoğunluğu-voltaj (J-V) ölçümleri: Sentezlenen nano-parçacıkların fotoelektriksel özellikleri, boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmalarıyla incelenmiştir. Bu hücrelerin J-V karakteristik grafikleri, 100 mW/cm² güneş ışınımına sahip ışık kaynağı ve Keithley 2400 kaynak ölçer (Sourceter) ile elde edilmiştir.

Yapılan TEM ve SEM gibi yapısal analizlerinden elde edilen resimlerden tane boyutu ve boyut dağılımının belirlenmesinde, ayrıca yüksek çözünürlük TEM sonuçlarından düzlemler arası mesafelerin ölçülmesinde, **ImageJ** programı kullanılmıştır. Elde edilen deneysel veriler **OriginPro 8.5** programıyla işlenerek grafiklere dönüştürülmüştür.

3.3. Nano-parçacıklarının Sentez Prosedürleri

Tez kapsamında dörtlü Cu₂BSnS₄ ve üçlü Cu_xB_yS_z nano-çubuksu kristal yapıların sentez denemeleri sıcak besleme yöntemi ile gerçekleştirmiştir. Şekil 3.1’de tezde kullanılmış olan sentez yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu bağlamda tez kapsamında üretim denemesi gerçekleştirilen her bir malzeme için kullanılan sentez prosedürlerinden aşağıda detaylı bir şekilde bahsedilmiştir.



Şekil 3.1. Tezde kullanılan sentez prosedürüne ait şematik gösterim

3.3.1. Bakır temelli dörtlü nano-parçacıkların sentez prosedürü

Cu₂XSnS₄ (CXTS, X: Zn, Co, Ni ve Mn) Sentezleri: İlk olarak 1 mmol bakır(II) asetat, 0,5 mmol X(II) asetat (hedeflenen kompozisyona bağlı olarak her bir element ayrı ayrı alınmıştır) ve 0,5 mmol kalay(II) asetat tuzları bir balon içerisine alınıp 10 mL oleylamin (OLA) içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan bu çözelti argon atmosferinde, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve sıcaklık 260 °C’ye

ayarlanmıştır. Sentez sıcaklığı 180 °C' ye ulaştığında daha önce ayrı bir tüp içerisinde hazırlanan 0,26 mL DDT ve 1,76 mL t-DDT karışımı ilk hazırlanan çözelti içerisine enjekte edilmiştir. Bu şekilde karıştırılmaya devam edilen çözeltinin sıcaklığı 260 °C' ye sabitlenmiş ve bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca sentez devam ettirilmiştir. Daha sonra sentez ortamı oda sıcaklığına soğuması için beklemeye bırakılmıştır. Soğuma işlemi gerçekleşince reaksiyon sonucu elde edilen karışım bir beher içerisinde 35 mL tolüen ve 5 mL etanol ile karıştırılarak 1 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Bu şekilde elde edilen nano-parçacıklar etanol ile yıkanıp bir süreliğine (1 saat) kurumaya bırakılmıştır.

3.3.2. Bakır temelli üçlü nano-parçacıkların sentez prosedürü

CuXS sentezleri: 1 mmol Cu(II) asetat, 1mmol X(II) asetat (X: Co, Ni) veya 0,1 mmol X(II) asetat (X: Zn ve Mn) ve 1,25 mL DDT bir balon içerisine alınıp 10 mL ODE içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan çözelti argon atmosferinde 130 °C' de şeffaf ve homojen çözelti oluşturulana kadar karıştırılmıştır. Homojen çözeltinin sıcaklığı 230 °C' ye ayarlanmış ve sıcaklık yaklaşık 150 °C' ye ulaştığında, ayrı bir yerde hazırlanan 1 mmol toz sülfür içeren OLA-S karışımı sentez ortamına enjekte edilmiştir. Sentez sıcaklığı 230 °C' ye sabitlendiğinde 10 dakika boyunca çözelti argon atmosferinde karıştırılmaya devam edilmiş ve bu sürenin sonunda ise sentez sonlandırılmıştır. Sentez işlemlerini takiben uygulanan çöktürme ve yıkama prosedürü yukarıda CXTS için verilen işlemlere paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

CuSbS₂ (S-CAS, T-CAS ve R-CAS) sentezleri: 1 mmol bakır(II) asetat, 1 mmol antimon(III) klorür tuzları bir balon içerisine alınıp 15 ml OLA (R-CAS için %90 saflıkta OLA kullanılmıştır) içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan bu çözelti argon atmosferinde, manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 15 dakika karıştırılmış ve sıcaklık 240 °C' ye ayarlanmıştır. Sentez sıcaklığı 180 °C sıcaklığa ulaştığında S-CAS için 2 ml OLA içinde çözdürülmüş 2 mmol toz sülfür, T-CAS ve R-CAS için 0,26 ml DDT ve 1,76 ml t-DDT karışımı balon içerisine enjekte edilmiştir. Bu şekilde karıştırılmaya devam edilen çözeltinin sıcaklığı 240 °C 'ye sabitlenmiş ve bu sıcaklıkta S-CAS ve R-CAS sentezi 40 dakika, T-CAS sentezi 30 dakika boyunca devam ettirilmiştir. Daha sonra balon oda sıcaklığına soğuması için beklemeye bırakılmıştır. Sentez işlemlerini takiben uygulanan çöktürme ve yıkama prosedürü yukarıda CXTS için verilen işlemlere paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

CuBiS₂ sentezi: 0,2 mmol Cu(II) asetat, 1 mmol Bi(III) asetat, 8 mL oleik asit 50 mL'lik balon içerisine alınarak argon atmosferinde karıştırılmaya başlanmıştır. Ardından reaksiyon ortamı ısıtılmaya başlanmış ve sıcaklık 60 °C'ye ulaştığında bu sıcaklıkta 1 saat süre ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda ayrı bir yerde hazırlanan 3 mL oktadesen (ODE) + 0,210 mL bis(trimetilsililmetil) sülfid (TMS) karışımı sentez ortamına enjekte edilmiş ve sıcaklık 240 °C'ye ayarlanmıştır. Sentez sıcaklığı 240 °C'ye ulaştığında üç farklı sürede (5,10 ve 15 dk) reaksiyon ortamından numune çekilmiş (3 mL) ve alınan bu çözeltiler buz banyosunda soğutulmuştur. Reaksiyon sonucu elde edilen karışımlar bir beher içerisinde aseton ile karıştırılarak 1 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüj edilerek çöktürülmüş ve nihai kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Tiyospinel CuCo₂S₄, CuCo₅S₈ ve CuNiCoS₄ sentezleri; 1,75 mmol trioktilfosfin oksit (TOPO), stokiometrik oranlarda Cu(II) asetat, Co(II) asetat ve/veya Ni(II) asetat 10 mL ODE ile 50 mL'lik balon içerisinde karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti argon atmosferinde oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 210 °C' ye ayarlanmış ve sıcaklık yaklaşık 120 °C' ye ulaşıncaya, ayrı bir yerde hazırlanan 0,125 mL DDT ve 0,875 mL t-DDT karışımı sentez ortamına enjekte edilmiştir. Sentez sıcaklığı 210 °C' ye sabitlendiğinde 30 dakika boyunca çözelti argon atmosferinde karıştırılmaya devam edilmiş ve bu sürenin sonunda ise sentez sonlandırılmıştır. Daha sonra balon, oda sıcaklığına soğuması için beklemeye bırakılmıştır. Soğuma işlemi gerçekleşince reaksiyon sonucu elde edilen karışım bir beher içerisinde 30 mL tolüen ve 20 mL etanol ile karıştırılarak 1 dakika boyunca 4000 rpm hızında santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Ardından elde edilen nano-parçacıklar etanol ile yıkanıp 1 saat kadar kurumaya bırakılmıştır.

3.4. Nano-kompozit Üretim Denemeleri

3.4.1. Bakır temelli dörtlü kristal yapıların nano-kompozit denemeleri

CNT-Cu₂XSnS₄ Sentez Denemeleri: 0,25 mmol bakır(II) klorür, 1 mmol X(II) klorür (X: Zn, Co, Mn ve Ni), 0,25 mmol kalay klorür, 0,5 mmol tiyoasetamid, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp azot atmosferinde karıştırılarak çıkış maddelerinin çözünmesi ve reaksiyon ortamının oksijenden arındırılması sağlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti azot atmosferinde, manyetik karıştırıcı

yardımıyla karıştırılmış ve 200°C sıcaklığa ayarlanarak 24 saat bekletilmiştir. Sentez sonunda çözeltiye 15 mL etanol eklenilerek 1 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Bu şekilde elde edilen malzeme etanol ile yıkanıp kurumaya bırakılmıştır.

3.4.2. Bakır temelli üçlü kristal yapıların nano-kompozit denemeleri

CNT-CuXS Sentez Denemeleri: 0,25 mmol bakır(II) klorür, 0,25 mmol X(II) klorür (X: Zn, Co, Mn ve Ni-(hedeflenen kompozisyona bağlı olarak her bir element ayrı ayrı alınmıştır)), 0,5 mmol tiyoasetamit, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp, devamında izlenilen proses aşamaları önceki denemelerle aynı şekilde uygulanarak sentezler tamamlanmıştır.

CNT-CuSbS₂ Sentez Denemeleri: 0,25 mmol bakır(II) klorür, 0,25 mmol antimon(III) klorür, 0,5 mmol tiyoasetamit, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp, devamında izlenilen proses aşamaları önceki denemelerle aynı şekilde uygulanarak sentezler tamamlanmıştır.

CNT-CuBiS₂ Sentez Denemeleri: 0,25 mmol bakır(II) klorür, 0,25 mmol bizmut(III) klorür, 0,5 mmol tiyoasetamit, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp, devamında izlenilen proses aşamaları önceki denemelerle aynı şekilde devam ettirilerek sentez tamamlanmıştır.

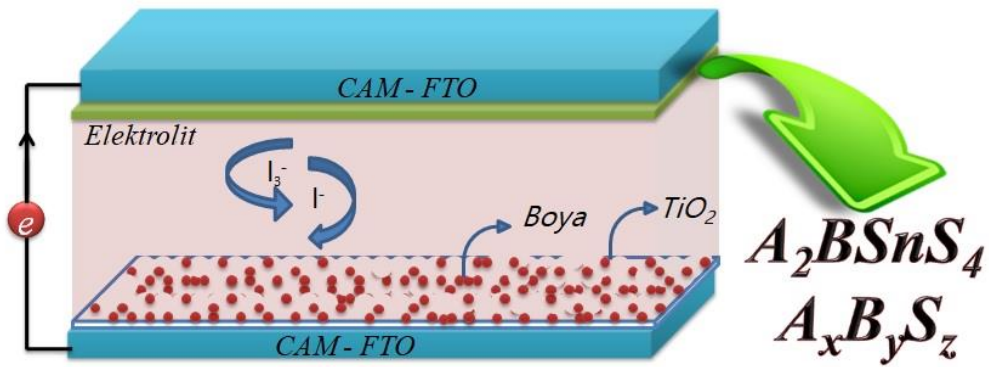
CNT-CuCo₂S₄ Sentez Denemeleri: 0,125 mmol bakır(II) klorür, 0,25 mmol kobalt(II) klorür, 0,5 mmol tiyoasetamit, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp, devamında izlenilen proses aşamaları önceki denemelerle aynı şekilde devam ettirilerek sentez tamamlanmıştır.

CNT-CuCo₅S₈ Sentez Denemeleri: 0,125 mmol bakır(II) klorür, 0,625 mmol kobalt(II) klorür, 1 mmol tiyoasetamit, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp, devamında izlenilen proses aşamaları önceki denemelerle aynı şekilde devam ettirilerek sentez tamamlanmıştır.

CNT-CuNiCoS₄ Sentez Denemeleri: 0,125 mmol bakır(II) klorür, 0,125 mmol kobalt(II) klorür, 0,125 mmol nikel(II) klorür, 0,5 mmol tiyoasetamit, 6,25 mg CNT, 15 mL dietilen glikol 50 mL'lik balon içerisine alınıp, devamında izlenilen proses aşamaları önceki denemelerle aynı şekilde devam ettirilerek sentez tamamlanmıştır.

3.5. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Üretim Çalışmaları

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalardan biri de boya duyarlı güneş hücresi (BDGH) uygulamasıdır. Şekil 3.2’de üretimleri gerçekleştirilmiş olan hücre yapısı şematize edilmiştir. Boya duyarlı güneş hücreleri; fotoanot, sıvı elektrolit ve karşıt elektrot olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Literatürde çoğunlukla fotoanot olarak boya ile duyarlaştırılmış TiO_2 film, elektrolit olarak iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) çifti ve karşıt elektrot olarak da platin kullanılmaktadır. Ancak platinin pahalı olması ve buna bağlı olarak kullanımının sınırlı olması nedeniyle tez kapsamında üretilen malzemelerin platine alternatif bir malzeme olarak literatüre sunulabilirliğinin araştırılması da amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda BDGH’lerinin üretimi ve yapılan çalışmaların detayları aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. Tezde üretimi gerçekleştirilen BDGH şematik gösterimi

3.5.1. Boya duyarlı güneş hücrelerinin üretim aşamaları

Camların temizlenmesi: Flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı camlar 1,5 x 1,5 cm olacak şekilde kesilmiş, sırasıyla deterjan çözeltisi, saf su, etanol ve tekrar saf su da 15'er dakika ultrasonik banyoda bekletilerek temizlenmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bu sayede ticari olarak temin edilmiş olan FTO yüzeylerindeki olası kirlilikler ortadan kaldırılmaya çalışılmış ve nano-parçacıkların yüzeye daha iyi temas etmeleri sağlanmaya çalışılmıştır.

TiO₂ kompakt tabakasının hazırlanması: 2 M'lık HCl çözeltisi ihtiva eden 5 mL etanol içerisine 0,35 mL tetraizopropilortatitanat ilave edilmiş ve çözelti 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, daha önce temizlenmiş olan FTO yüzeylerine 3000 rpm dönme hızıyla 30 saniye, döndürerek (Spin-coating) kaplanmıştır.

Kaplamanın ardından üretilen filmler 150 °C’de 30 dakika bekletilerek TiO₂ pastanın kaplanmasına hazır hale getirilmiştir.

TiO₂ çalışma elektrotunun üretimi: 0,5 g Ti(IV) oksit, 0,2 mL asetik asit ve 0,2 mL saf su agat havan içerisinde homojen bir karışım elde edilinceye kadar (30 dk) karıştırılmıştır. Elde edilen karışım üzerine, %10’luk 2 mL etilselüloz-etanol çözeltisi ve 0,2 mL tetraizopropilortatitanat eklenmiş ve havan içerisinde karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından karışıma 8 mL etanol eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla bir gece (12 saat) karışması sağlanmıştır. Son olarak çözelti içerisindeki fazlalık etanol buharlaştırılarak TiO₂ pasta elde edilmiştir. Elde edilen pasta 0,25 cm² olacak şekilde ayarlanan aktif alana konularak sıyırma (doctor-blade) yöntemiyle FTO cam üzerine kaplanmış ve sonrasında 150 °C’de 15 dakika boyunca kurutulmuştur. Bu kaplama işlemi istenilen kalınlığın elde edilebilmesi için üç kez tekrar edilmiştir. Sonrasında kaplanan pastanın üzerine tekrar TiO₂ kompakt tabaka kaplanmış ve filmler 325, 380, 460 ve 500 °C’ler de toplamda 60 dakika süreyle ısıtılma maruz bırakılmıştır. Son olarak da ısıtılma işlemi görmüş TiO₂ filmler 0,5 mM N719 boya çözeltisine daldırılarak 60 °C’de bir gece bekletilmiş ve TiO₂ filmler boyayla duyarlaştırılmıştır.

Elektrolitin hazırlanması: 0,6 M 1-metil-3-propilimidazolyum iyodür (PMII), 0,03 M iyot (I₂), 0,1 M guanidintiyosiyonat ve 0,5 M 4-*tert*-butilpridin asetonitril/valeronitril (85:15) karışımına eklenerek karanlık ortamda 2 saat karıştırılarak hazırlanmıştır.

Karşıt elektrotların üretimi: Sentezlenen nano-parçacıkların klorobenzen/kloroform (9:1) karışım çözeltisi içerisinde dağıtılması ile 10 mg/mL’lik stok süspansiyon karışımlar hazırlanmıştır. Elde edilen bu karışım, FTO cam üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle 3000 rpm’de 30 saniye kaplanmış ve bu işlem beş defa tekrar edilmiştir. Her kaplamanın ardından, çözücülerin film içerisinde uzaklaşması, nanoparçacık kaplı FTO’ların, 150 °C’de 5 dakika bekletilmesi ile sağlanmaya çalışılmış ve daha yoğun bir film bu şekilde elde edilmiştir.

CNT katkılı kompozitlerden karşıt elektrot üretimi ise sıyırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin detayları şu şekildedir; ilk önce üretilen bir nano-parçacıklardan havan içerisine 5 mg alınmış ve ardından üzerine 100 µL toluen eklenerek karıştırılmıştır. Ardından, ayrı bir sentez balonu içerisinde hazırlanan CNT-OLA (1mg/mL) stok karışımından 50 µL alınarak havadaki karışımın üzerine eklenmiştir. Bu karışım homojen hale gelene kadar iyice karıştırılmış ve bu işlemi takiben elde edilen karışım daha önce temizliği yapılan FTO cam üzerine sıyırılarak

kaplanmıştır. Üretilen filmlerdeki OLA'yı uzaklaştırmak ve parçacıkların cam yüzeyine daha iyi tutunmalarını sağlamak için kompozit filmler, vakumlu fırında, 450 °C'de 30 dakika tavlansarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Son olarak, bu şekilde hazırlanan fotoanot ve karşıt elektrotlar sandviç şeklinde bir araya getirilmiş ve aralarına sıvı elektrolit enjekte edilerek, şekil 3.2'deki gibi hücre üretimi tamamlanmıştır.

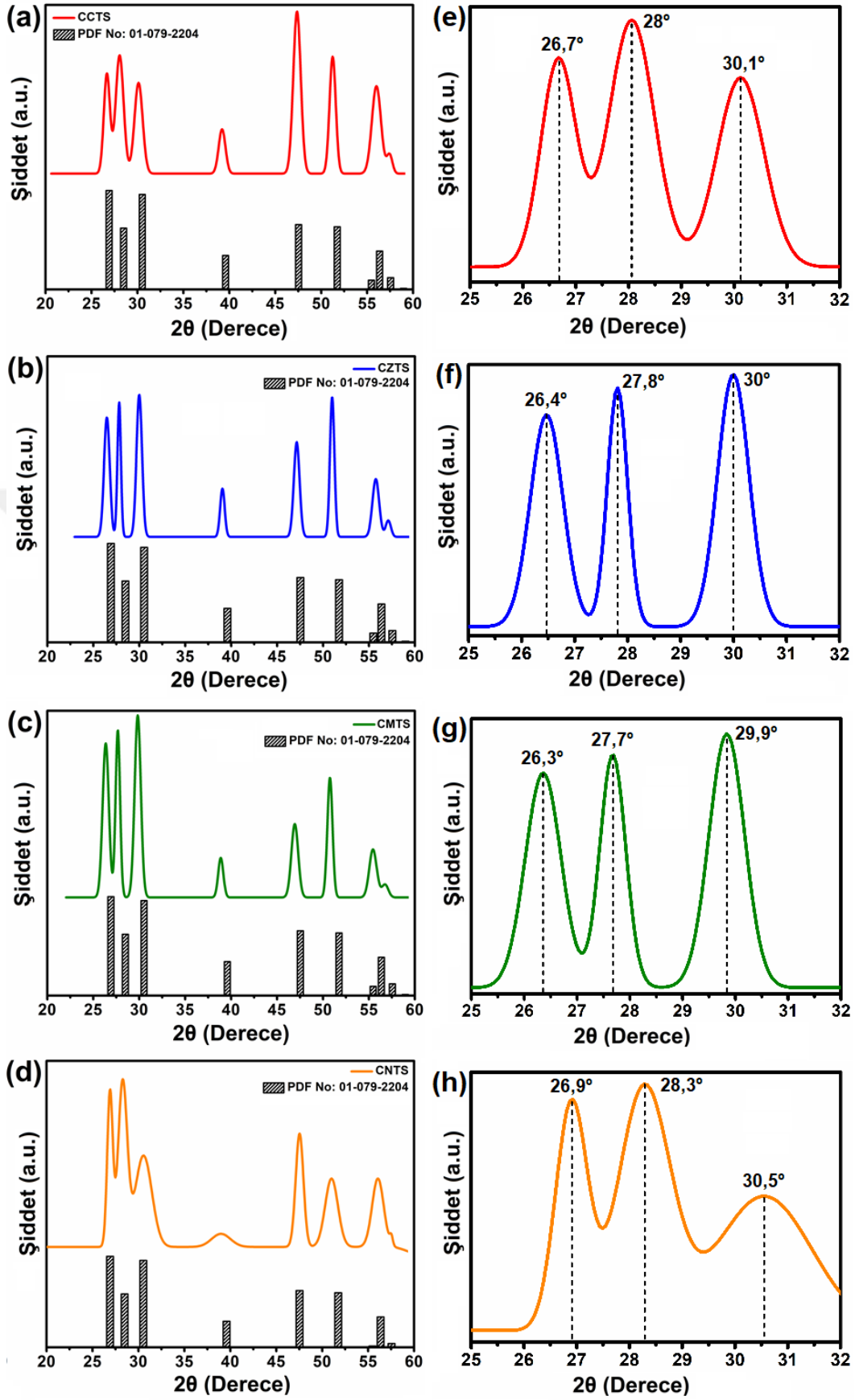


4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Bakır Temelli Dörtlü Kristal Yapıların Karakterizasyon Çalışmaları

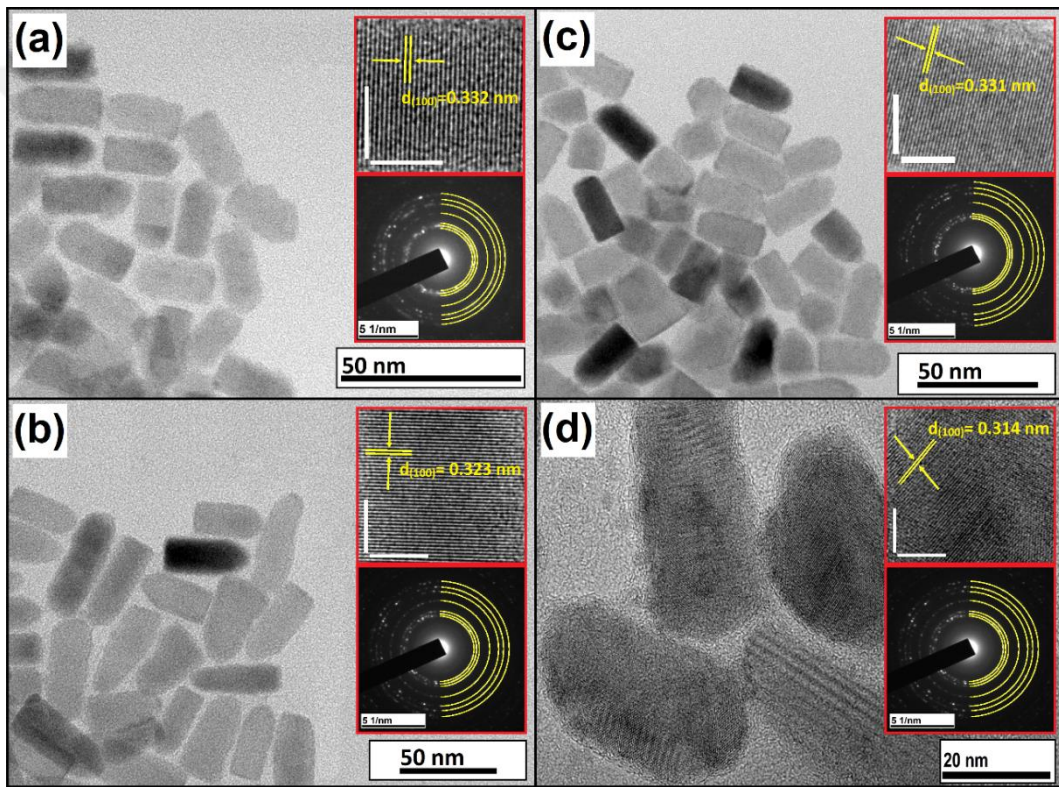
Tez kapsamında üretilmesi hedeflenen dörtlü formdaki bakır temelli $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ ve $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CXTS) nano-çubuksu parçacıkların sentezleri sıcak besleme metoduyla gerçekleştirilmiştir. Sentezler sonucu elde edilen nano-parçacıklar etanol ile yıkanarak üzerlerinde kalmış olabilecek fazlardan yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması sağlanmış ve ardından bir süreliğine kurumaya bırakılarak analizlere hazır hale getirilmiştir.

Üretilen parçacıkların faz ve kristal yapı analizleri X-ışını kırınım difraktometresi ile gerçekleştirilmiş ve CCTS, CZTS, CMTS ve CNTS nano-çubuksu parçacıklara ait XRD desenleri Şekil 4.1 (a-d)'de sırasıyla verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde, kaydedilen ana kırınım piklerin, hegzagonal (würtzit) kristal yapısının (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine karşılık geldiği görülmektedir (JCPDS 01-079-2204). Bununla beraber, üretilen dörtlü malzemelerde ikinci katyonun değişmesi ile kristal yapının düzenlemesinde herhangi bir değişiklik meydana gelmediği ve hegzagonal simetrisinin korunduğu pik değerlerinden anlaşılmaktadır. Ancak ikinci katyon olarak kullanılan Ni^{+2} (0,55 Å), Mn^{+2} (0,66 Å), Co^{+2} (0,58 Å) ve Zn^{+2} (0,60 Å) elementlerinin iyonik yarıçaplarının birbirinden farklı olması, kristal yapıdaki atomlar arası mesafelerin kısmen değişmesine neden olmuştur. Katkılanan iyonun çapının artması veya azalması, kristal yapıdaki düzlemler arası mesafelerin artmasına veya azalmasına neden olduğundan, Bragg eşitliği ($n\lambda=2d\sin\theta$) gereği, düzlemler arası mesafenin artması kırınım açılarının daha düşük derecelere kaymasına neden olurken mesafenin azalması ise daha yüksek derecelere kaymalara neden olmaktadır (Şekil 4.1(e-h)). Ayrıca, değişken ikinci katyonların, farklı bağlanma enerjilerine sahip olmalarına bağlı olarak, düzlemsel büyüme yoğunluklarındaki değişimler de açıkça görülmektedir. İncelenen XRD desenlerinde herhangi başka bir fazlara ait karakteristik bir pik görülmemesi de üretilen nano-çubuksu parçacıkların, hegzagonal kristal yapısında ve istenilen saflıkta başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir.



Şekil 4.1. CCTS (a-e), CZTS (b-f), CMTS (c-g) ve CNTS (d-h) nano-çubuksu parçacıkların genel ve yakınlştırılmış XRD desenleri.

CXTS nano-çubuksu parçacıkların morfolojik özellikleri TEM, HR-TEM ve SAED analizleriyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir. TEM görüntülerinden, üretilen nano-parçacıkların genel itibari ile nano-mermiye benzer bir morfolojide olduğu ve ortalama kenar uzunluklarının 10 ile 40 nm arasında değiştiği açıkça görülmektedir. Ancak CNTS parçacıkları için elde edilen TEM sonuçları diğer 3 malzemeden kısmen farklılık göstermiştir. Bu durum ikinci katyon olarak kullanılan nikelin bağlanma ilgisinin diğer ikinci katyon olarak kullanılan üç elementten daha yüksek olması şeklinde açıklanmıştır (Co: 0,66 eV, Zn: -0,6 eV, Mn: -0,5 eV, Ni: 1,16 eV).

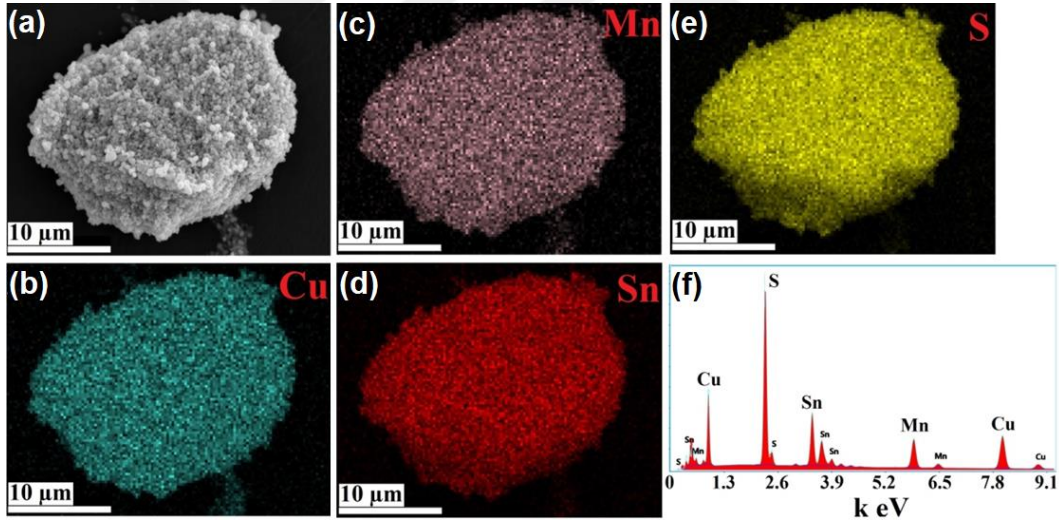


Şekil 4.2. CCTS (a), CZTS (b), CMTS (c) ve CNTS (d) nano-çubuksu kristal yapıların TEM, HR-TEM ve SAED görüntüleri.

HR-TEM sonuçları atomların kristal kafes içerisinde düzgün bir şekilde düzenlendiklerini ve CXTS nano-çubuksu parçacıklarının yüksek kristallikte olduklarını göstermektedir. CCTS, CZTS, CMTS ve CNTS nano-parçacıklarının düzlemler arası mesafeleri sırasıyla 0,332 nm, 0,323 nm, 0,331 ve 0,314 nm olarak ölçülmüştür. Bu ölçümler, 01-079-2204 numaralı JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) standardı ile karşılaştırıldığında, elde edilen ölçüm değerleri ile 26,9°’deki (100) düzlemine karşılık olarak verilen ($d_{(100)}$: 0,331 nm) mesafe değerlerinin uyumlu

olduğu görülmüştür. Bununla beraber elde edilen parçacıkların kristallik dereceleri SAED ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.2’de iç resim olarak verilen SAED görüntülerdeki belirgin noktacık ihtiva eden halkalar, elde edilen nanoparçacıkların iyi kristallenmiş çoklu kristal yapıda olduğunu göstermektedir.

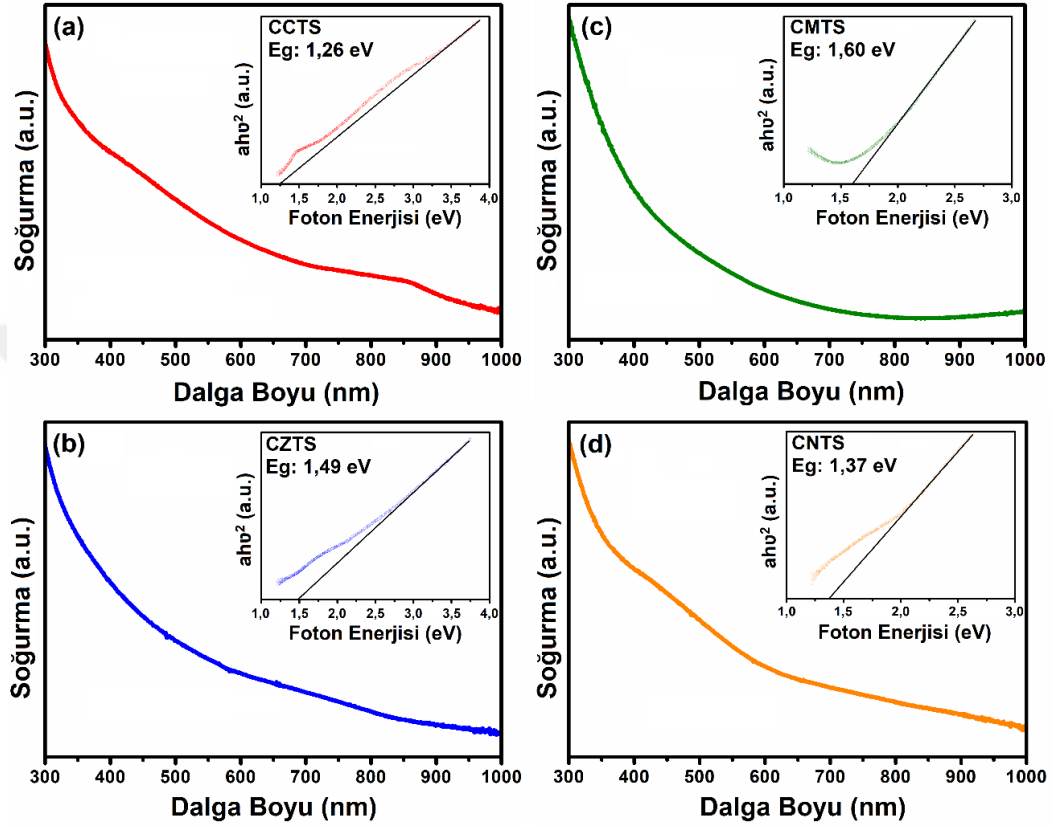
Üretimi gerçekleştirilen çubuksu kristal yapılardan birisi olan CMTS bileşiğinin atomik dağılım homojenitesi ve oranları, elementel haritalama ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometre (EDS) analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.3’de verilen analiz sonuçlarından, Cu, Mn, Sn ve S elementlerinin kristal içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı açıkça görülmektedir. EDS ölçümleriyle de üretilen nano-parçacıkların kimyasal bileşim oran hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda ise üretilen nano-parçacıkların bileşim oranlarının Cu, Mn, Sn ve S için sırasıyla atomik olarak 0,52, 0,27, 0,25 ve 0,97 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların ideal atomik oranlara (Cu:0,5, Mn:0,25, Sn:0,25 ve S:1) oldukça yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. CMTS nano-çubuksu kristal yapılarının analiz yapılan bölgesinin SEM görüntüsü (a). Yapılan elementel haritalama sonucu elde edilen, Cu (b), Mn (c), Sn (d), S (e) elementlerine ait dağılım haritası görüntüleri ve EDS analiz sonucu (f)

Yapısal karakterizasyonlara ilave olarak elde edilen parçacıkların optik özellikleri UV-Vis soğurum spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. CCTS, CZTS, CMTS ve CNTS parçacıklarının soğurum grafikleri Şekil 4.4 (a-d)’de sırasıyla verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, nano-çubuksu parçacıkların morötesi bölgesinde yüksek soğurum gösterdiği, dalga boyunun artmasıyla birlikte soğurumun da azalma eğilimine girdiği görülmektedir. Ayrıca elde edilen soğurum sonuçlarından, Şekil 4.4’de iç resim olarak verilen, Tauc yöntemiyle bant aralığı enerji grafikleri

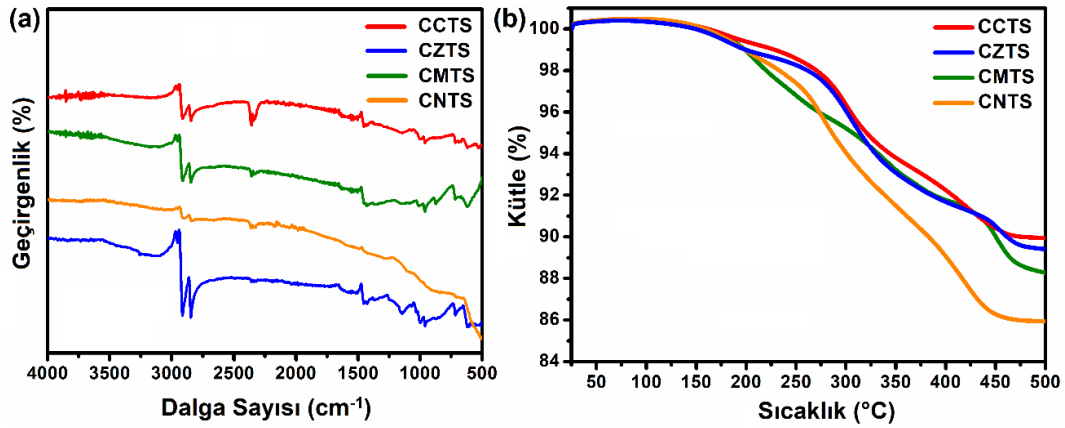
çizilmiş ve nano-parçacıkların bant aralıkları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda CXTS nano-çubuksu kristal yapıların bant aralık değerleri, CCTS, CZTS, CMTS ve CNTS için sırasıyla 1,26, 1,49, 1,60 ve 1,37 eV olduğu tespit edilmiştir (Ozel, 2016; Ahmoum ve ark., 2020).



Şekil 4.4. CCTS (a), CZTS (b), CMTS (c) ve CNTS (d) nano-çubuksu kristal yapıların soğurum diyagramları (Nano-parçacıkların bant aralığı-enerji grafikleri iç şekil olarak verilmiştir)

CXTS parçacıklarının yüzeyinde bulunabilecek organik moleküllerin varlığı FTIR analizi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5(a)'da verilmiştir. OLA'ya ait 1328 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , $1450\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki ve $2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantları, sırasıyla C-N gerilme moduna, C-H moduna, N-H esneme moduna ve C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşim moduna karşılık geldiği bilinmektedir. Bununla beraber, CXTS'lerin FTIR sonuçlarında, OLA'ya ait $2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantları zayıf bir şekilde görülürken diğer karakteristik absorpsiyon bantları zayıf titreşim gösterdiklerinden görülememiştir. Bu sonuçlar, sentezler sonucu üretilen parçacıkların yüzeyinde az da olsa OLA'nın varlığını sürdürdüğünü göstermektedir. Ayrıca tüm malzemelerde aynı FTIR sonuçları elde

edilmişken, sadece CNTS için zayıf absorpsiyon bantları elde edilmiştir. Bu da CNTS'nin OLA ile daha zayıf bir şekilde bağ yaptıklarını göstermektedir.



Şekil 4.5. CXTS nano-çubuksu kristal yapıların FTIR (a) ve TGA (b) analiz sonuçları.

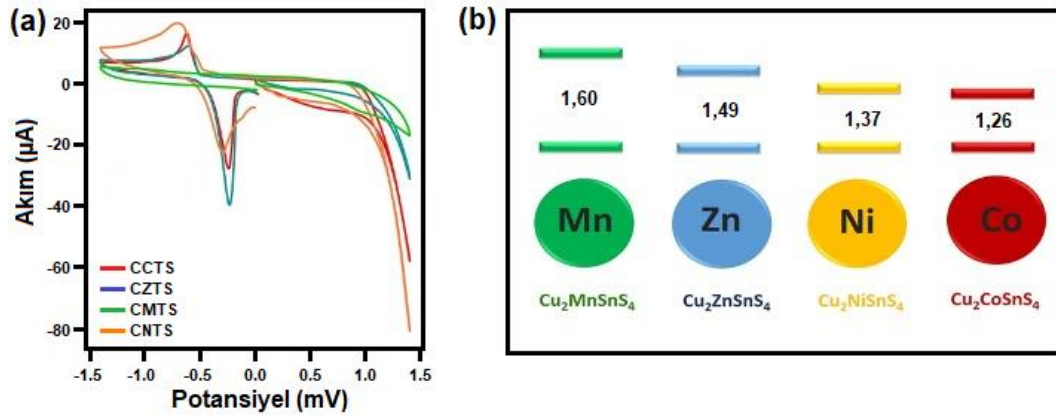
Termogravimetrik analiz (TGA), CXTS nano-çubuksu kristal yapıların termal özelliklerini incelemek amacıyla yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.5(b)'de verilmiştir. TGA sonuçlarına göre ilk kütle kaybı, 200 °C'de sülfürün buharlaşmasından kaynaklı olarak başlamış ve bu kütle kaybı 450 °C'ye kadar devam etmiştir. Sıcaklık 500 °C'ye ulaştığında ise kütle kaybı sonlanmış ve yaklaşık kütle kaybı oranları hesaplanmıştır. TGA analizlerinde kütle kayıp eğrileri 450-500 °C bölgesinde yatay bir seyir aldığından ölçümler 500 °C' de sonlandırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda ise CCTS'nin %9,39, CZTS'nin %11, CMTS'nin %12 ve CNTS'nin %14 oranlarında bir kütle kaybına maruz kaldığı belirlenmiştir. Bu kütle kayıplarının OLA+S ve OLA+S+Sn'nin buharlaşmasından kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir. Bununla beraber, grafikte görülen değişken kütle kaybı değerlerinin FTIR sonuçları ile uyum içerisinde olmadığı görülmüştür. Bu durumun, alaşım elementlerinden olan sülfür ve kalay atomlarının yüksek sıcaklığın etkisi ile yüzey aktiflerle birlikte ortamdan kısmen uzaklaşmasından kaynaklandığı, şeklinde yorumlanmıştır.

Yapısal ve optik karakterizasyonlara ilaveten sentezlenen CXTS nano-çubuksu kristal yapıların elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. CV ölçümlerinde destek elektrolit olarak kullanılan tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) asetonitril içerisinde hazırlanmıştır.

$$E_{DB} = -(E_{onset., yükseltgenme} + 4,75) \text{ (eV)} \quad (4.1)$$

$$E_{IB} = -(E_{onset, indirgenme} + 4,75) \text{ (eV)} \quad (4.2)$$

Elde edilen (Şekil 4.6(a)) voltamogramdan, valans ve iletim bant seviyeleri, indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinden, yukarıda verilen (Denklem 4.1 ve 4.2) denklemler yardımıyla hesaplanmıştır. Burada E_{DB} değerlik bant seviyesine, E_{IB} iletim bant seviyesine karşılık gelirken, E_{onset} ise indirgenme ve yükseltgenme piklerinin başlangıç potansiyellerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.6(a)'da CXTS nano-çubukların -1400 mV ile 1400 mV aralığında azot atmosferi altında kaydedilen döngüsel voltamogramları gösterilmektedir. Yukarıda verilen denklemlerden, CNTS, CCTS, CZTS ve CMTS parçacıklarının iletkenlik bandı enerji seviyeleri sırasıyla -5,655 eV, -5,607 eV, -5,719 eV ve -5,665 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. CNTS (turuncu çizgi), CCTS (kırmızı çizgi), CZTS (mavi çizgi) ve CMTS (yeşil çizgi) nano-çubuk katalizörlerine ait döngüsel voltamogramlar (a). CNTS, CCTS, CZTS ve CMTS katalizörlerinin optik bant boşluk değerleri (b).

Çizelge 4.1. CXTS nano-çubuksu parçacıklarının hesaplanan DB ve İB enerji seviyeleri

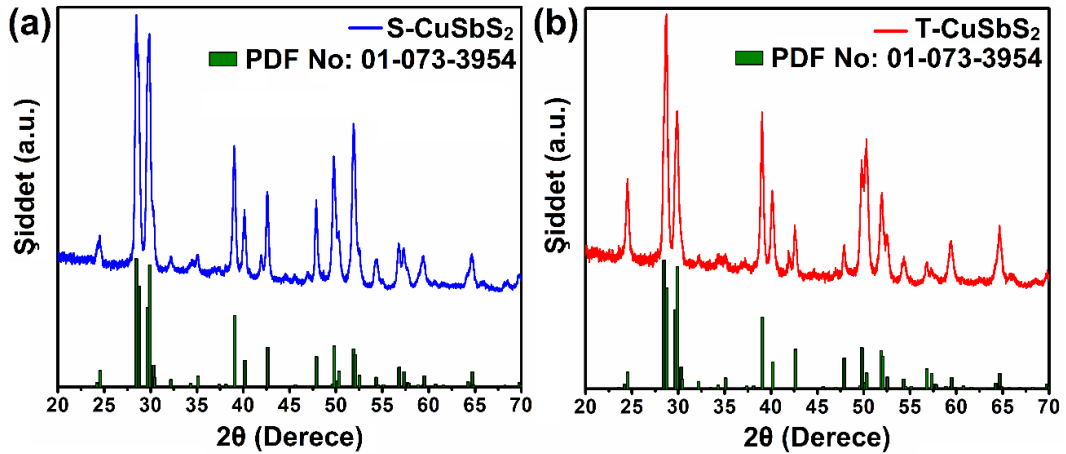
	CNTS	CCTS	CZTS	CMTS
$E_{onset,yük.}$ (V)	0,905	0,857	0,969	0,915
$E_{onset,ind.}$ (V)	-0,498	-0,430	-0,419	-0,685
Değerlik Bandı (eV)	-5,655	-5,607	-5,719	-5,665
İletkenlik Bandı (eV)	-4,252	-4,320	-4,331	-4,065
Electrokimyasal Bant Aralığı (eV)	1,403	1,287	1,388	1,60
Optik Bant Aralığı (eV)	1,37	1,26	1,49	1,60

Değerlik bant enerji seviyeleri ise CNTS, CCTS CZTS ve CMTS için sırasıyla -4,252 eV, -4,320 eV -4,331 eV ve -4,065 eV olarak hesaplanmıştır. CNTS, CCTS CZTS ve CMTS elektrokimyasal bant boşlukları sırasıyla 1,403 eV, 1,287 eV 1,388 eV ve 1,60 eV olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal ve optik değerler daha iyi kıyaslama yapılabilmesi açısından tabloya dönüştürülmüş ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu çizelgeden, elektrokimyasal ölçümler sonucu elde edilen bant aralığı değerleriyle, optik bant boşluğu sonuçlarının birbirleriyle uyum içerisinde oldukları görülmektedir.

4.2. Bakır Temelli Üçlü Kristal Yapıların Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. CuSbS₂ karakterizasyon çalışmaları

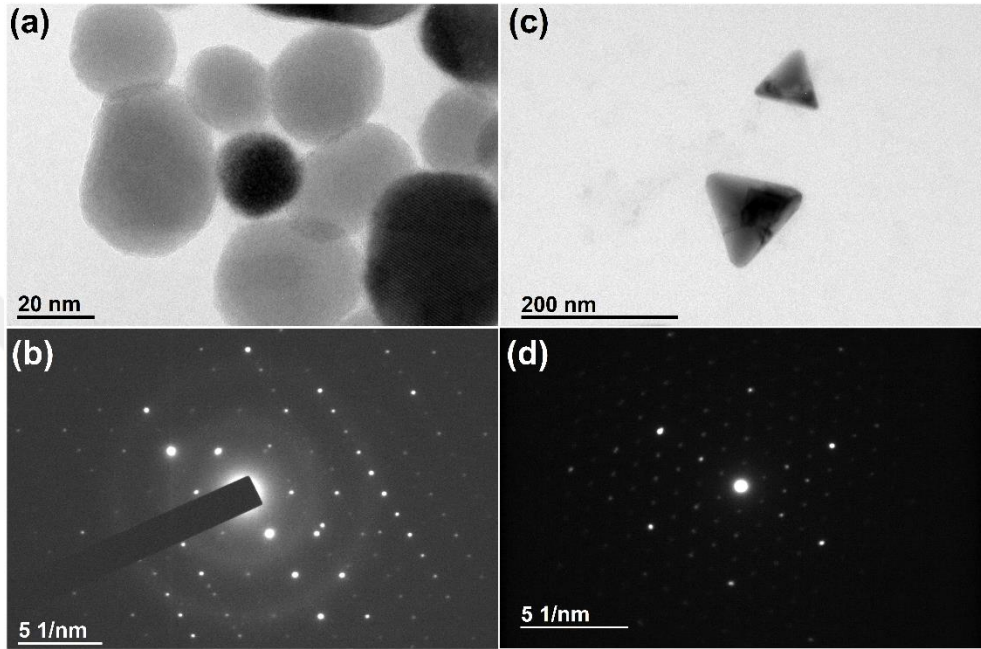
Üç bileşenli alaşımların sentez çalışmaları ilk olarak küresel ve üçgensel şekilli CuSbS₂ (Spherical-CAS (S-CAS) ve Triangular-CAS (T-CAS)) parçacıklar üzerine gerçekleştirilmiştir. CAS nano-parçacıklarının sentezleri de yukarıdaki kısımda verilen dörtlü kristal yapıların sentezleri referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen sentez çalışmaları sonucu elde edilen veriler aşağıdaki şekilde (Şekil 4.7) kıyaslanarak verilmiştir.



Şekil 4.7. Küresel (a) ve üçgensel (b) nano-parçacıkların XRD sonuçları.

S-CAS ve T-CAS nano-parçacıklarının XRD desenleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Elde edilen XRD desenleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, kırınım piklerinin ortorombik kristal yapısıyla eşleştiği ve her iki kristal yapı için de kırınım deseninin benzer olduğu görülmektedir (PDF No: 01-073-3954). Ancak Şekil 4.7(a-b)’de

görüldüğü üzere, yüzey aktif madde OLA ile kullanılan değişken sülfür kaynağı (toz sülfür ve DDT/t-DDT) etkileşimlerinden dolayı kırınım piklerinin şiddetleri, her iki malzeme için de farklılık göstermiştir. Bununla beraber, elde edilen kırınım desenlerinde farklı fazlara ait pikler gözlemlenmemiştir. Bu da sentezlenen malzemelerin saf bir şekilde üretildiğinin bir göstergesidir.

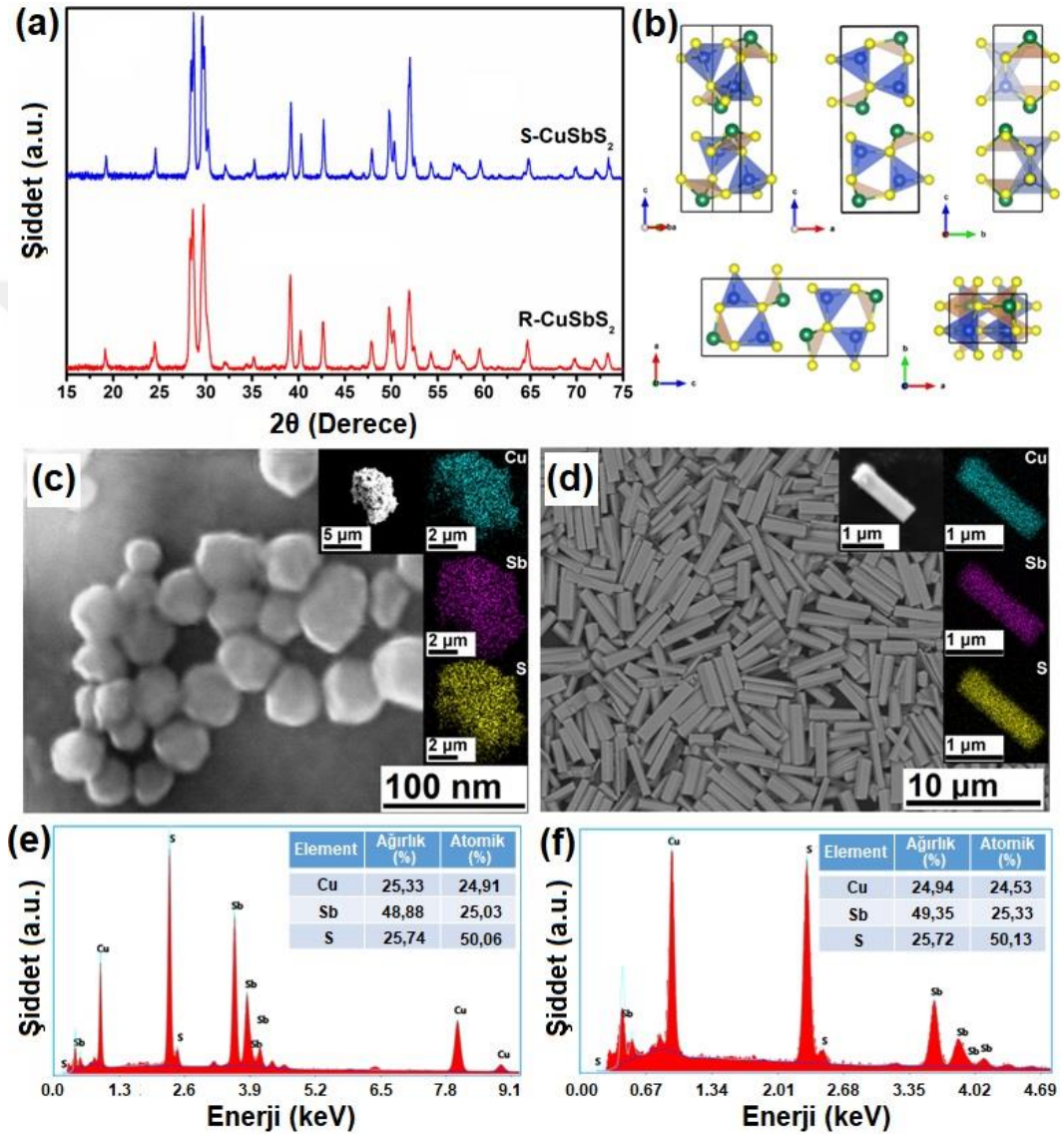


Şekil 4.8. Küresel (a-c) ve üçgensel (b-d) şekillenmiş CuSbS_2 nano-parçacıklarına ait TEM ve SAED görüntüleri.

Üretimi gerçekleştirilen CAS nano-parçacıkların morfolojik ve kristalografik özellikleri Şekil 4.8’de verilen TEM ve SAED görüntüleriyle analiz edilmiştir. TEM görüntülerinden, S-CAS nano-parçacıklarının 20 ile 40 nm arasında değişen küresel şekillerde oluştuğu görülürken, T-CAS nano-parçacıklarının kenar uzunlukları 80 ile 120 nm arasında değişen eşkenar üçgen şekillerde oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.8(c-e-d)’de verilen SAED görüntülerinden, S-CAS parçacıklarının çoklu kristal özellik sergilediği görülürken, T-CAS parçacıklarının tekli kristal özellik sergilediği tespit edilmiştir.

Analiz sonuçları Şekil 4.7 ve 4.8’de verilen CAS sentez denemelerinde küresel ve üçgensel morfolojilerde parçacıkların elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte tezde hedeflenen homojen çubuksu CuSbS_2 parçacıklarının üretimi için T-CAS sentezine paralel denemeler yapılmıştır. Bu sentez denemelerinde, saflık derecesi yüksek OLA kullanılmış ve sentez süresi de 30 dakikadan 40 dakikaya yükseltilmiştir.

Kullanılan yüzey aktif maddenin saflık derecesinin ve sentez süresinin artırılması, homojen mikro-çubuksu parçacıkların başarılı bir şekilde üretilmesine olanak sağlamıştır. Şekil 4.9'da üretilen mikro-çubuksu CuSbS_2 parçacıklarının ve yukarıda TEM görüntüleri verilen, küresel nano-parçacıkların XRD, SEM ve EDS-Elementel haritalama analiz sonuçları kıyaslanarak verilmiştir.



Şekil 4.9. Küresel ve mikro-çubuksu CuSbS_2 parçacıklarının XRD (a), SEM ve elementel haritalama (c-d) ve EDS (e-f) sonuçları. Ortorombik kristal yapının farklı yönlerdeki şematik gösterimi (b).

XRD desenleri incelendiğinde, mikro-çubuksu parçacıkların kristal yapısının daha önceki çalışmalarda üretilen S-CAS ve T-CAS nano-parçacıklarının kristal yapısıyla aynı olduğu görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise üretilen çubuksu parçacıkların mikro boyutta, küresel parçacıkların ise nano boyutta ve her ikisi

içinde boyut dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen mikro-çubukların ortalama 3 µm uzunluğa ve 0,7 µm genişliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Küresel parçacıkların ise boyutlarının, Şekil 4.8(a)'da verilen TEM sonuçlarıyla uyumlu olarak, yaklaşık 40 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra elementel haritalama ile parçacıklardaki atomik dağılımların homojenliği incelenmiştir. Elementel haritalama sonuçları, Cu, Sb ve S atomlarının her iki malzeme içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını net bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.9(e-f)'de verilen EDS sonuçlarından üretilen parçacıkların ideal stokiyometride (1/1/2) elde edildikleri tespit edilmiştir.

CAS parçacıklarının şekil kontrolü üzerine gerçekleştirilen sentez çalışmalarında, sentezlerde toz sülfür kullanıldığında küresel şekilli nano-parçacıkların, sıvı sülfür kaynağı (t-DDT/DDT) kullanıldığında ise üçgen ve çubuksu yapıların elde edildiği analiz sonuçlarından gözlemlenmiştir. Ayrıca kullanılan yüzey aktif maddenin saflık derecesinin ve sentez süresinin arttırılması da üçgensel morfolojide üretilen parçacıkların, çubuksu şekillerde elde edilmesini sağladığı görülmüştür. Bu sonuçlar, sülfür kaynağı çeşidine, miktarına, yüzey aktif maddenin saflık derecesine ve sentez süresine bağlı olarak CuSbS₂'nin şekil kontrolünün sağlanabileceğini göstermektedir.

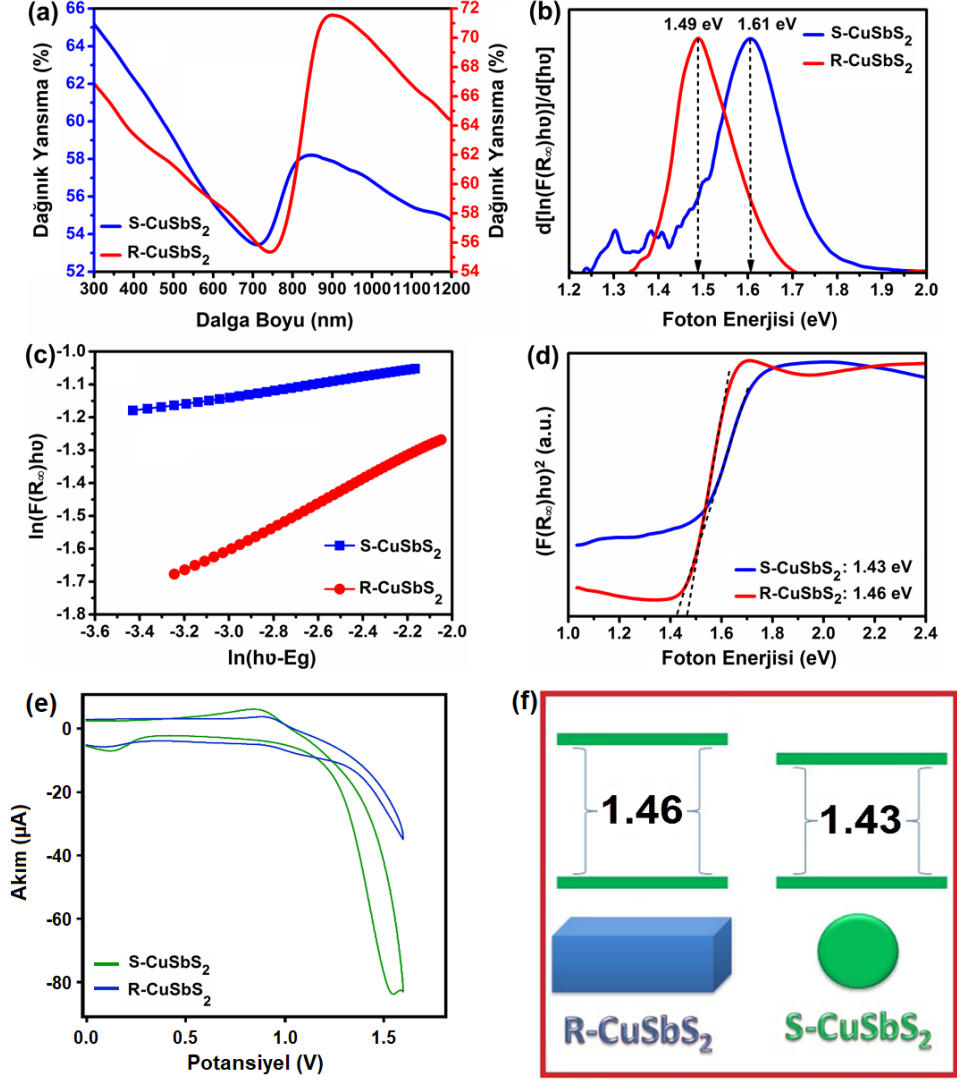
Üretilen mikro-çubuksu ve küresel parçacıkların optik özellikleri dağınık yansıma analiziyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Elde edilen dağınık yansıma datalarından, denklem 4.3'de verilen Kubelka-Munk eşitliği yardımıyla, Kubelka-Munk fonksiyonu (soğurum) hesaplanmıştır.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{(2R_{\infty})} \quad (4.3)$$

$$(F(R_{\infty})h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (4.4)$$

Burada $F(R_{\infty})$ Kubelka-Munk fonksiyonu (soğurum), R_{∞} dağınık yansıma, $h\nu$ foton enerjisi, A enerjiden bağımsız bir sabit, E_g optik bant aralığı ve m bant geçiş türüne göre değişiklik gösteren üstel bir değerdir. Örneğin m sayısının 1/2 veya 3/2 değerlerini alması, sırasıyla izinli veya izinsiz doğrudan (direct) bant geçiş türüne karşılık gelirken, bu sayının 2 veya 3 değerlerini alması, sırasıyla izinli veya izinsiz dolaylı (indirect) bant geçiş türüne karşılık gelmektedir. Bu m değerinin

hesaplanabilmesi için denklem 4.4 tekrar düzenlenerek denklem 4.5 ve 4.6 elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Küresel ve mikro-çubuksu kristal yapıların dağınık yansımaya (a), $d[\ln(F(R_\infty)h\nu)]/d[h\nu]-h\nu$ (b), $\ln(F(R_\infty)h\nu)-\ln(h\nu-E_g)$ (c), enerji bant aralığı (d) ve CV (e) grafikleri. Küresel ve mikro-çubuksu kristal yapıların bant aralık değerlerinin şematik gösterimi (f).

$$\ln(F(R_\infty)h\nu) = \ln A + m \ln(h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

$$\frac{d[\ln(F(R_\infty)h\nu)]}{d[h\nu]} = \frac{m}{(h\nu - E_g)} \quad (4.6)$$

Denklem 4.6'dan yola çıkarak çizilen $d[\ln(F(R_\infty)h\nu)]/d[h\nu]-h\nu$ grafiğinden (Şekil 4.10(b)) yaklaşık optik bant aralığı değerleri S-CuSbS₂ ve R-CuSbS₂ kristal yapıları için

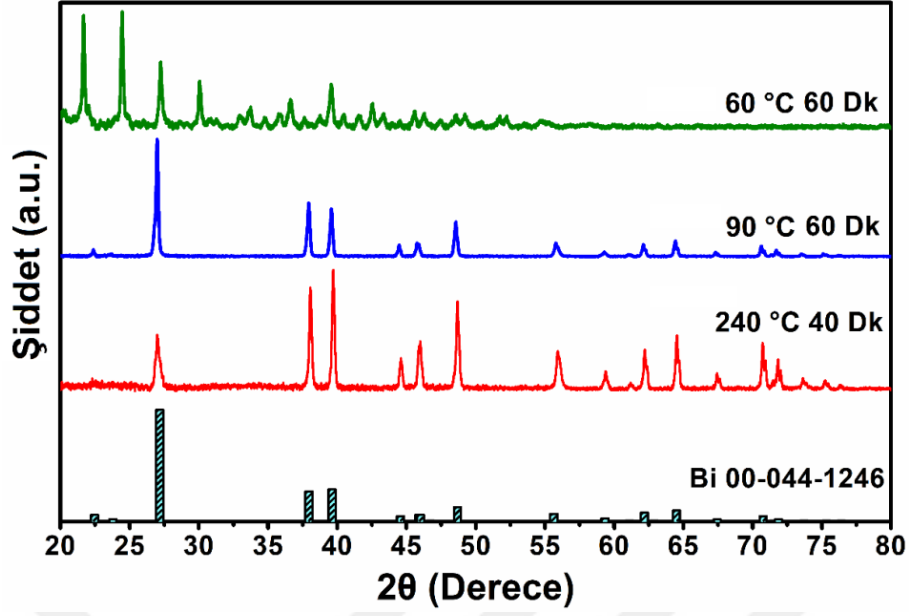
sırasıyla 1,61 eV ve 1,49 eV olarak tespit edilmiştir. Bu değerler bant geçiş türünün belirlenebilmesi için kullanılan tahmini değerlerdir. Ayrıca elde edilen bu tahmini bant aralığı değerleri denklem 4.5'te yerine yazılarak, Şekil 4.10(c)'de verilen, $\ln(F(R_\infty)h\nu)$ 'ye karşılık $\ln(h\nu-E_g)$ grafiği çizilmiş ve grafiklerin eğimi hesaplanmıştır. Her iki grafiğin eğiminin de 0,5'den küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu da üretilen bakır antimon sülfid kristal yapılarının her ikisinin de izinli doğrudan geçiş bant türüne sahip olduklarını göstermektedir. Bu nedenle optik bant aralığı değerlerinin tespiti için $(F(R_\infty)h\nu)^2$ -foton enerjisi grafiği çizilmiş ve elde edilen grafiğin doğrusal kısmı fit edilmiştir. Bu işlemlerin sonucunda optik bant aralık değerleri S-CuSbS₂ için 1,43 eV, R-CuSbS₂ için 1,46 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.10(e)'de verilen döngüsel voltamogramlardan, üretilen parçacıkların iletim (S-CAS: -0,05 eV ve R-CAS: -0,02 eV) ve valans (S-CAS: 1,38 eV ve R-CAS: 1,44 eV) bant seviyeleri tespit edilmiş ve elektrokimyasal bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, elektrokimyasal bant aralık değerlerinin, optik ölçümler sonucu elde edilen değerler ile aynı olduğu belirlenmiştir.

4.2.2. CuBiS₂ sentez ve karakterizasyon çalışmaları

Tez kapsamında bakır temelli bizmut içeren kristal yapıların sentez çalışmaları da diğer malzemelerde olduğu gibi değişken reaksiyon şartlarında gerçekleştirilerek yorumlanmıştır. Bu bağlamda 5 farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin ilki literatür örneğinde de olduğu gibi düşük sıcaklıklarda (60 °C ve 90 °C) (Wang ve ark., 2017) ve DDT sülfür kaynağı varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait XRD sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir.

Şekil 4.11'de verilen XRD desenleri incelendiğinde 60 °C'de gerçekleştirilen sentez denemesinde kristal yapı oluşumuna dair pikler gözlemlense de bu kırınım piklerinin herhangi bir kristal yapıya karşılık gelmediği görülmüştür. 90 °C'de gerçekleştirilen sentezde ise sadece bizmut oluşumu gözlemlenmiştir.

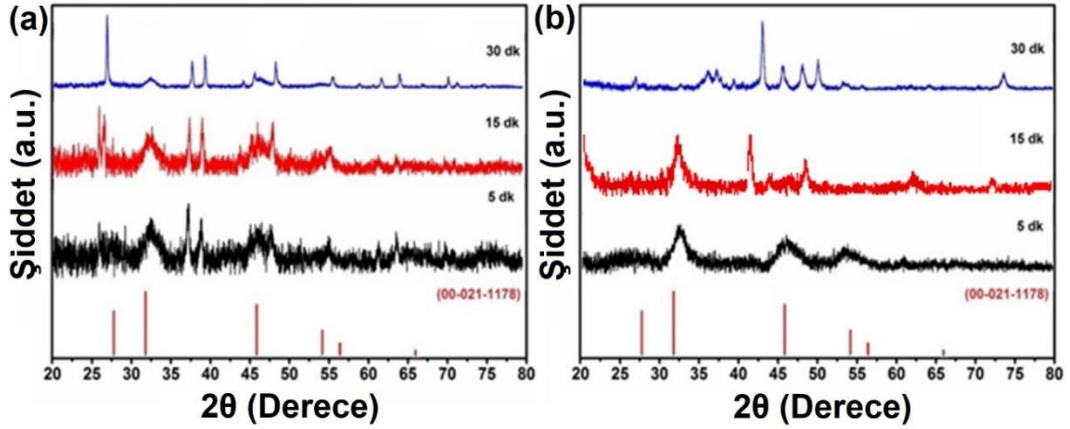
XRD analizleri sonucunda düşük sıcaklıkların bu malzemelerin oluşumu için yetersiz olduğu kanaatine varılmış ve daha önceki denemelerde kullanılan, kısmen yüksek olan, sıcaklıkta (240°C) sentez denemesi yapılmıştır. Bu denemeye ait XRD sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu sonuçtan, sentez süresinin arttırılmasının da oluşan malzemeler üzerinde bir değişiklik sağlamadığı ve sadece bizmut kristallerinin oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.11. 60 °C, 90 °C ve 240 °C’lerdeki sıcaklıklarda üretim denemesi gerçekleştirilen CuBiS₂ numunelerine ait XRD sonuçları.

Bu denemeleri takiben, CuBiS₂ kristal yapısının oluşabilmesi için sıcaklığın kritik bir parametre olmayabileceği kanaatine varılmış ve farklı bir sülfür kaynağı kullanılarak sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde sülfür kaynağı olarak TMS kullanılmış ve 240 °C de farklı sürelerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait XRD sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir.

Şekil 4.12(a)’da, hiçbir ön işlem yapılmadan sentez ortamının doğrudan 240 °C’ye hızlıca ısıtılması sonucu elde edilen malzemelere ait XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 4.12(b)’de ise sentez ortamının öncelikle 60 °C’ye ısıtıldığı ve bu sıcaklıkta 60 dk argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, reaksiyon ortamının hızlıca 240 °C sıcaklığa ısıtılması ile gerçekleştirilen sentez denemesi sonucu elde edilen malzemelere ait XRD sonuçları görülmektedir. Şekil 4.12(a)’da verilen sonuçlar incelendiğinde, bütün sentez sürelerine ait XRD deseninde referans pikler harici piklere de rastlanmıştır. Ancak Şekil 12(b)’de verilen ve reaksiyon ortamının bir saat süre ile oksijenden arındırılma işlemi uygulanan sentezlerin, 5 dk süre ile gerçekleştirilen denemesine ait XRD deseninin ise sadece CuBiS₂ fazına ait pikler ile eşleştiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan istenilen faz yapısının çok kısa sürelerde (5 dk) elde edildiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.12. CuBiS₂ numunelerinin, 240 °C sıcaklıkta ön işlemsiz **(a)** ve 60 °C’de 60 dk boyunca oksijenden arındırma işlemi uygulanarak gerçekleştirilen **(b)** sentez denemelerine ait XRD sonuçları.

Yukarıda verilen CuBiS₂ denemeleri sonucu elde edilen kristal yapıların XRD sonuçları detaylı değerlendirildiğinde, standart CuBiS₂ kristal yapısının elde edilebilmesi için, sülfür kaynağı olarak TMS, yüzey aktif madde olarak Oleik asit, sentez sıcaklığı olarak 240 °C ve oksijenden arındırma prosedürü uygulanmasının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.3. Üçlü CuXS (X= Zn, Co, Ni ve Mn) nano-parçacıklarının sentez ve karakterizasyon çalışmaları

Antimon ve bismut harici tez kapsamında olan bakır temelli üçlü kristal yapıların üretilmesi üzerine birçok farklı sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir ve bu denemeler sonucunda elde edilen nihai sentez prosedürü materyal ve yöntem bölümünde verilmiştir. Bu bağlamda, konunun daha iyi anlaşılmasını sağlayabilmek için bu kısımda hem sentez denemeleri hem de sonuçlar birlikte verilmiştir.

4.2.3.1. CXS nano-parçacıkları için 1. üretim yöntemi denemeleri

Tez kapsamında üretilmesi planlanan, antimon ve bismut ihtiva eden kristal yapılar hariç diğer bakır temelli üçlü kristal yapıların sentez çalışmalarına CuZnS’nin sentez denemeleriyle başlanmıştır. Sentez çalışmaları yukarıda bahsedilen T-CAS ve R-CAS kristallerinin sentezine paralel bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç madde değişimlerine bağlı olarak gerçekleştirilen sentez işlemlerinde birtakım düzenlemeler

yapılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen sentez çalışmalarının detayları aşağıda verilmiştir.

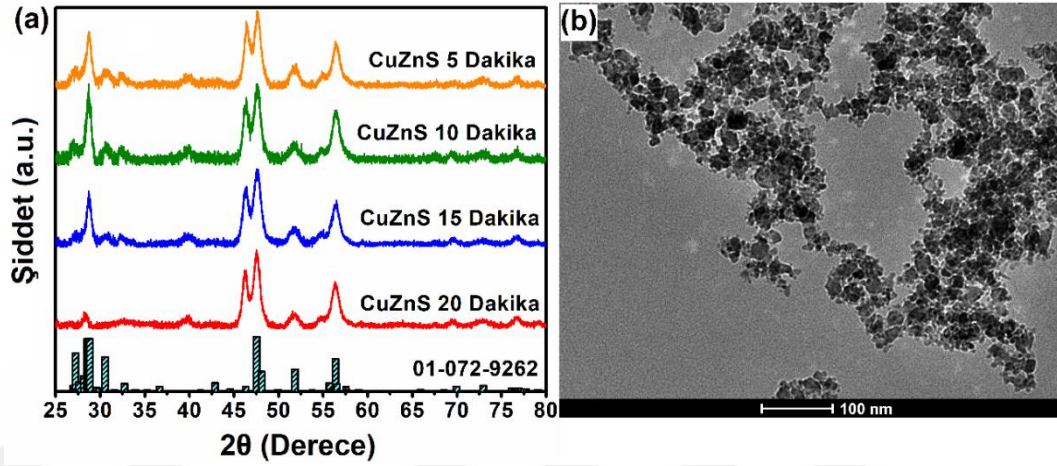
CuZnS sentezi; İlk olarak 1 mmol bakır(II) asetat ve 1 mmol çinko(II) asetat tuzları bir balon içerisine alınıp 10 mL OLA veya ODE (farklı denemelerde ayrı ayrı kullanılmıştır) içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan bu çözelti argon atmosferinde, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve sıcaklık 230-260 °C' ye ayarlanmıştır. Sentez sıcaklığı 180 °C sıcaklığa ulaştığında daha önce ayrı bir tüp içerisinde hazırlanan 0,26 mL DDT ve 1,76 mL t-DDT karışımı balon içerisine enjekte edilmiştir. Bu şekilde karıştırılmaya devam edilen çözeltinin sıcaklığı 230-260 °C'ye sabitlenmiş ve bu sıcaklıkta 5-90 dakika boyunca sentez devam ettirilmiştir. Daha sonra balon oda sıcaklığına soğuması için beklemeye bırakılmıştır. Soğuma işlemi gerçekleşince reaksiyon sonucu elde edilen karışım bir beher içerisinde 35 mL tolüen ve 5 mL etanol ile karıştırılarak 1 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Ardından elde edilen malzeme etanol ile yıkanıp bir süreliğine kurumaya bırakılmıştır.

CuZnS yapısının elde edilebilmesi üzerine gerçekleştirilen sentez denemeleri sonucu elde edilen parçacıkların faz, kristal yapı ve morfolojik analizleri XRD ve TEM ile yapılmış, farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen malzemelerin XRD ve TEM sonuçları Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

Şekil 4.13(a)'da ODE içerisinde, 230 °C'de ve 5, 10, 15 ve 20 dakikalarda sentez denemeleri gerçekleştirilen CZS parçacıklarının XRD desenleri görülmektedir. XRD desenleri incelendiğinde, farklı sürelerde üretilen malzemelerin tamamının standart (JCPDS 01-072-9262) hegzagonal kristal yapısıyla eşleştiği anlaşılmaktadır. Ancak 5, 10 ve 15 dakika süre sonucu elde edilen parçacıkların desenleri benzerlik gösterirken, 20 dakika süre ile gerçekleştirilen senteze ait kırınım desenindeki ilk kırınım pik şiddetleri diğerlerine göre düşük çıkmıştır. Bu sonuçlardan, 5 dakikalık süre ile gerçekleştirilen sentez denemesi sonucu üretilen malzemelerde, sürenin az olmasından dolayı homojen bir parçacık dağılımının elde edilemeyeceği, 15 dakikalık sentezden sonra ise pik şiddetlerindeki azalmadan dolayı kristal yapıda bozulmaların başlayabileceği değerlendirilmesi yapılmıştır. Bundan dolayı CZS nano-parçacıkların üretimi için en uygun sentez süresinin 10 dakika olduğu kanaatine varılmış ve takip eden çalışmalar bu süre referans alınarak gerçekleştirilmiştir.

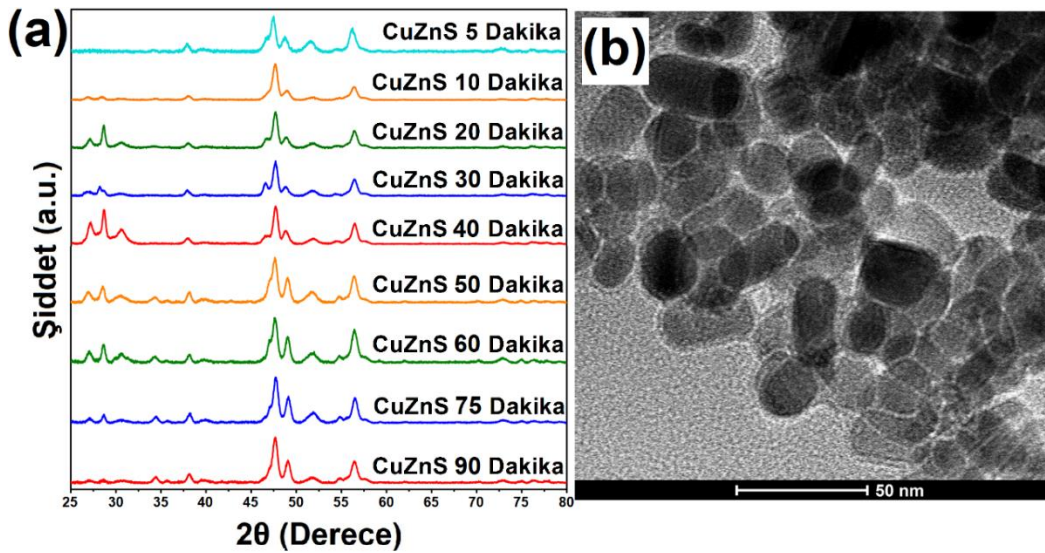
230 °C' de 10 dakika boyunca sentezlenen nano-parçacıkların TEM görüntüleri Şekil 4.13(b)'de verilmiştir. Sentezler sonucu elde edilen TEM görüntüleri, üretilen CZS nano-parçacıkların düzensiz boyut ve şekil dağılımına sahip olduklarını

göstermektedir. Ayrıca yapılan ölçümler sonucunda ise ortalama tanecik boyutunun 10 nm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. CZS nano-parçacıkların 230 °C’de farklı sentez sürelerindeki XRD sonuçları (a) ve 10 dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM görüntüsü (b).

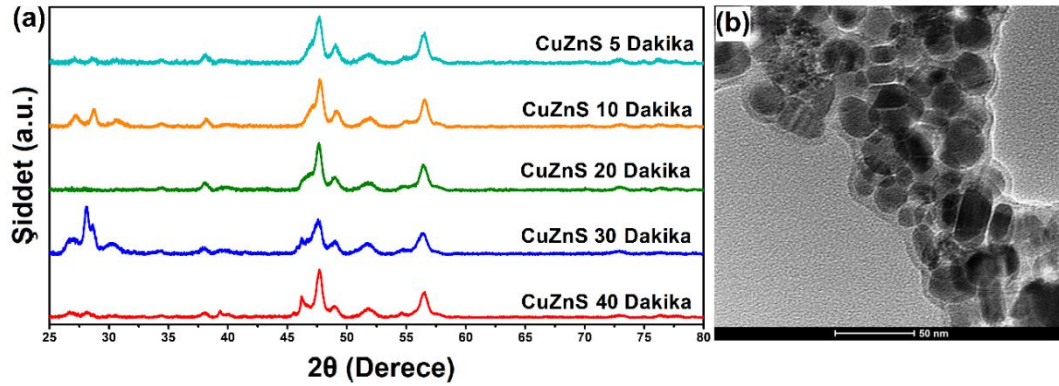
230 °C’ de gerçekleştirilen sentez denemelerinde istenilen çubuksu kristal yapılar elde edilememiştir. Bunun sebebinin, sıcaklığın yetersiz olması ve yüzey aktif maddenin uygun olmayabileceği değerlendirilmiştir. Bu nedenle sentez sıcaklığı ve yüzey aktif madde değiştirilerek yeni sentez denemeleri yapılmıştır. Bu sentez denemelerinde yüzey aktif madde olarak ODE yerine OLA kullanılmış ve sentez sıcaklığı da 230 °C’den 240 °C’ye çıkarılmıştır.



Şekil 4.14. CZS nano-parçacıkların 240 °C’ de farklı sentez sürelerindeki XRD (a) sonuçları ve 40 dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM görüntüsü (b).

240 °C sıcaklıkta ve farklı sürelerde sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezler sonucu elde edilen malzemelere ait XRD desenleri Şekil 4.14(a)'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, sentez süresinin artmasıyla pik şiddet değerlerinin arttığı ve standart kırınım değerleriyle uyumlu desenlerin (JCPDS 01-072-9262) elde edildiği görülmektedir. Bununla beraber, 40 dakika süre ile gerçekleştirilen denemeden sonraki XRD kırınım desenlerinde, pik şiddetinin azaldığı dolayısıyla kristal yapıda bozulmaların başlamış olabileceği değerlendirilmiştir. Bu nedenle 240 °C 'de gerçekleştirilen sentez için optimum sürenin 40 dakika olduğu sonucuna varılmıştır.

240 °C'de 40 dakika boyunca sentezi gerçekleştirilen CZS nano-parçacıklarının TEM görüntüleri Şekil 4.14(b)'de verilmiştir. Bu şartlarda elde edilen TEM görüntülerinden CZS nano-parçacıkların hem çubuksu ve hem de küresel şekillerde oluştuğunu görülmektedir. Bununla beraber, sentez sonucu elde edilen parçacıkların homojen bir dağılıma sahip olmadıkları ve parçacıkların ortalama 25 nm boyutlarında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. CZS nano-parçacıklarının 260 °C' de farklı sentez sürelerindeki XRD sonuçları (a) ve 30 dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM görüntüsü (b).

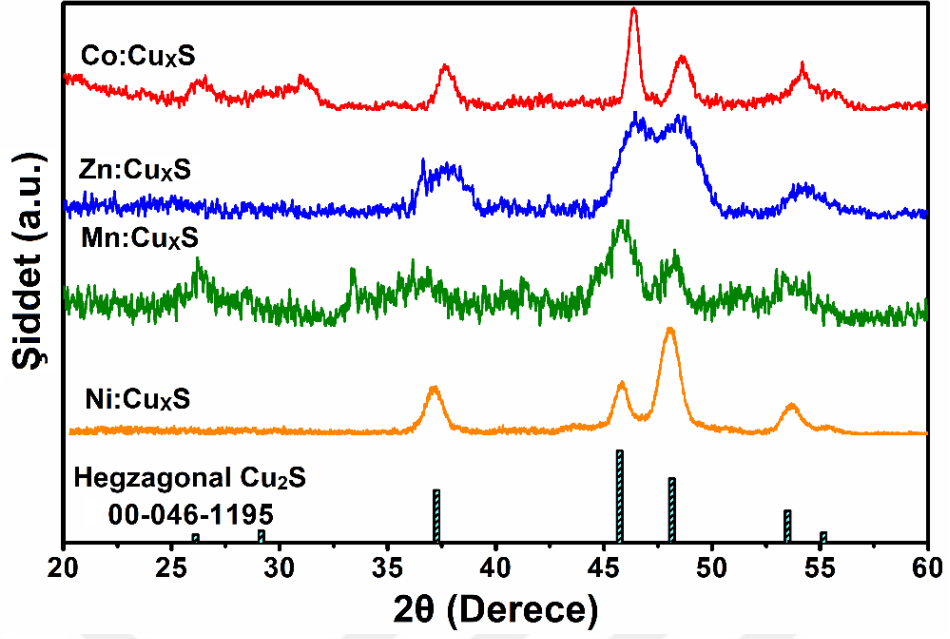
240 °C' de gerçekleştirilen sentezlerde istenilen homojen çubuksu şekillerde CZS elde edilememiştir. Parçacık oluşumundaki homojenitenin sağlanamaması yine sentez sıcaklığının yetersiz olmasına bağlanmış ve bu nedenle sentez sıcaklığı 260 °C'ye çıkarılarak farklı sürelerde sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen nano-parçacıkların karakterizasyonları, XRD ve TEM analizleriyle gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15(a-b)'de verilmiştir. Şekil 4.15(a)'da verilen XRD desenleri incelendiğinde, pik şiddetleri en belirgin şekilde ortaya çıkan kristal yapı parçacıkların 260 °C' de 30 dakika boyunca yapılan sentez ile elde edilmiş olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.15(b)'deki 30'dk süre ile gerçekleştirilen senteze ait TEM

görüntüsünden ise, CZS nano-parçacıklarının çubuksu ve kürecik şekillerde oluştuğu görülmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda ortalama tanecik boyutunun ise yaklaşık 25 nm olduğu görülmüştür.

Antimon ve bizmut ihtiva eden kristal yapılar hariç literatürde bulunmayan bakır temelli üçlü kristal yapıların sentez denemeleri yukarıda da anlatıldığı üzere ilk olarak CZS nano-parçacıklarının senteziyle gerçekleştirilmiştir. Çubuksu şekillerde nano-parçacıkların elde edilebilmesi için yüzey aktif maddeler ve sentez koşulları değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Ancak bu denemelerin sonucunda istenilen kristal yapıda nano-parçacıklar üretilmesine rağmen, şekilsel homojenlik elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak, kullanılan yüzey aktif maddelerin ve başlangıç maddelerin koordinasyon sayısı ve bağ yapabilme özelliklerinin, çubuksu şekilde parçacıkların büyümesi için uygun olmaması gösterilmiştir. Bu nedenle yeni başlangıç maddeleri kullanımı veya bu maddelerin konsantrasyonundaki değişiklikler çubuksu şekillerde parçacık üretimine olanak sağlayabileceği için yeni sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen ilave sentez denemelerinde, yukarıda anlatılan yöntemden farklı olarak sıvı sülfür kaynağı olan DDT ve farklı konsantrasyonlarda başlangıç maddeleri kullanılmıştır.

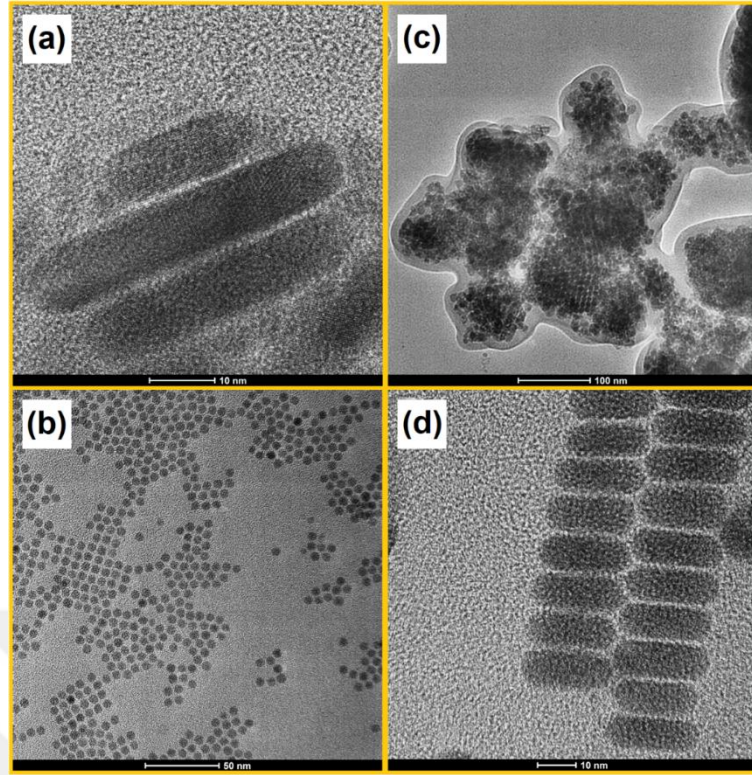
4.2.3.2. CXS nano-parçacıkları için 2. üretim yöntemi denemeleri

M:Cu_xS sentezleri; İlk olarak 1 mmol Cu(II) asetat, 1mmol X(II) (M= Co, Zn, Mn ve Ni) asetat ve 1,25 mL DDT bir balon içerisine alınıp 10 mL ODE içerisinde çözündürülmüştür. Hazırlanan çözelti argon atmosferinde 130 °C’ de şeffaf ve homojen çözelti oluşturulana kadar karıştırılmıştır. Homojen çözeltinin sıcaklığı 230 °C’ ye ayarlanmış ve sıcaklık yaklaşık 150 °C’ ye ulaşınca, ayrı bir yerde hazırlanan 1 mmol toz sülfür içeren OLA-S karışımı sentez ortamına enjekte edilmiştir. Sentez sıcaklığı 230 °C’ ye sabitlendiğinde 10 dakika boyunca çözelti argon atmosferinde karıştırılmaya devam edilmiş ve bu sürenin sonunda ise sentez sonlandırılmıştır. Daha sonra balon, oda sıcaklığına soğuması için beklemeye bırakılmıştır. Soğuma işlemi gerçekleşince reaksiyon sonucu elde edilen karışım bir beher içerisinde 30 mL tolüen ve 10 mL etanol ile karıştırılarak 1 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Ardından elde edilen malzeme etanol ile yıkanıp bir süreliğine kurumaya bırakılmıştır. Üretilen malzemelerin yapısal karakterizasyonları XRD ve TEM analizleri ile yapılmıştır.



Şekil 4.16. M:Cu_xS nano-parçacıklarına ait XRD sonuçları (1 mmol X).

Yapılan analizler sonucunda elde edilen nano-parçacıklara ait XRD desenleri Şekil 4.16' da verilmiştir. Üretilen her dört malzemeye ait XRD desenleri detaylı incelendiğinde, yaklaşık 38°, 46° ve 48° derecelerdeki ana kırınım piklerinin, hegzagonal kristal yapının (102), (110) ve (103) düzlemlerine karşılık geldiği görülmektedir (JCPDS 00-046-1195). M:Cu_xS kristal yapısındaki M katyonu yerine Co, Zn, Mn ve Ni elementlerinin gelmesiyle, elde edilen XRD kırınım desenlerindeki pik pozisyonlarında, belirgin kaymalar gerçekleşmiştir. Ayrıca Zn:Cu_xS ve Mn:Cu_xS parçacıklarına ait XRD desenlerinde bazı belirlenemeyen kırınım piklerine rastlanmıştır. Bu da üretilen malzemelerden, Zn ve Mn ihtiva eden parçacıkların saf bir şekilde elde edilemediğini göstermektedir. Sentezlenen M:Cu_xS parçacıklarının TEM analizi sonuçları Şekil 4.17' de verilmiştir. TEM sonuçları detaylı bir şekilde incelendiğinde Co ve Ni ihtiva eden kalkojenitlerin çubuksu yapıda şekillendikleri (Şekil 4.17a-d), Zn ve Mn ihtiva edenlerin ise nano-noktacık şeklinde kristallendikleri açıkça görülmektedir (Şekil 4.17c-b). TEM görüntüleri üzerinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, çubuksu morfolojideki parçacıkların en-boy uzunlukları Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS için sırasıyla yaklaşık 20-50 ve 20-25 nm olarak hesaplanmıştır. Kürecik şekilli parçacıkların çaplarının ise Zn:Cu_xS için 5-8 nm ve Mn:Cu_xS için 5-20 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bununla beraber, noktacık şekilli parçacıklardan Zn ihtiva eden bileşimlerin neredeyse tek boyuta sahip oldukları da açık bir şekilde görülmektedir.



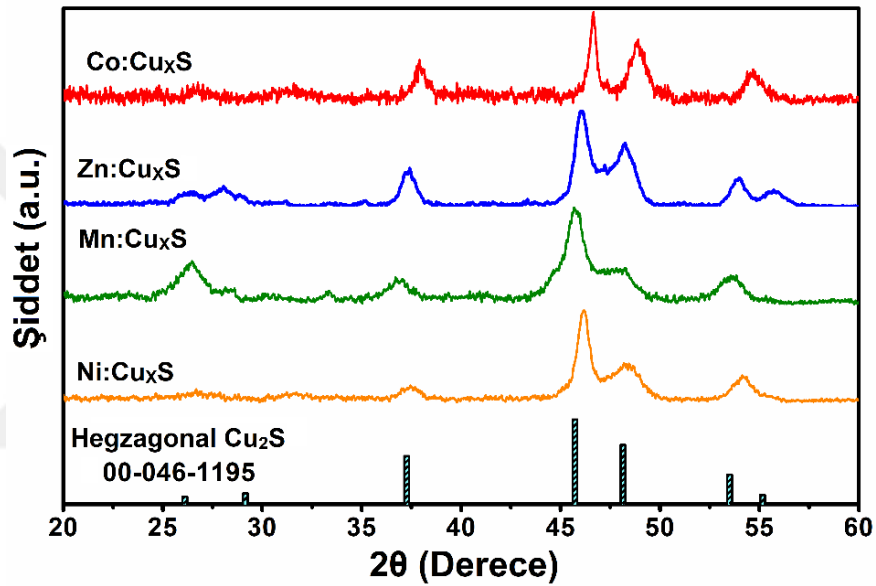
Şekil 4.17. Co:Cu_xS (a), Zn:Cu_xS (b), Mn:Cu_xS (c) ve Ni:Cu_xS (d) nano-parçacıklarının TEM sonuçları (1 mmol X)

Bu sonuçlardan, Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS bileşiklerinin istenilen çubuksu şekillerde üretildiği, Zn:Cu_xS ve Mn:Cu_xS' nin ise nano-noktacık şeklinde üretildiği görülmektedir. Bu durum M:Cu_xS kristal yapısında değişken olan ikinci M katyonlarının OLA-ODE ile farklı bağlanma enerjilerine sahip olmaları ve parçacıkları oluşturan elementlerin manyetik özelliklerinin değişkenlik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.16 ve 4.17' deki XRD ve TEM sonuçları birlikte değerlendirildiğinde ise, üretilen malzemelerin tamamının hegzagonal Cu₂S kristal yapısında elde edildiği, ancak hedeflenen çubuksu şekillerde üretimlerin gerçekleştirilemediği anlaşılmıştır. Bu dört malzemeden sadece Ni ve Co ihtiva eden bileşiklerin, hedeflendiği gibi nano-çubuksu şekillerde elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle yukarıda verilen üretim şartlarında saf hegzagonal kristal yapıda, çubuksu şekillerde elde edilemeyen Zn ve Mn ihtiva eden bileşiklerin de çubuksu şekillerde üretimlerinin gerçekleştirilebilmesi için yeni sentez denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, başlangıç madde oranlarının parçacık şekilleri üzerinde fazlaca etkili olduğu bilindiğinden, daha önce 1 mmol olarak alınan X(II) asetatların miktarları 0,25 mmol alınarak yeni denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucu elde edilen nano-malzemelerin faz, kristal

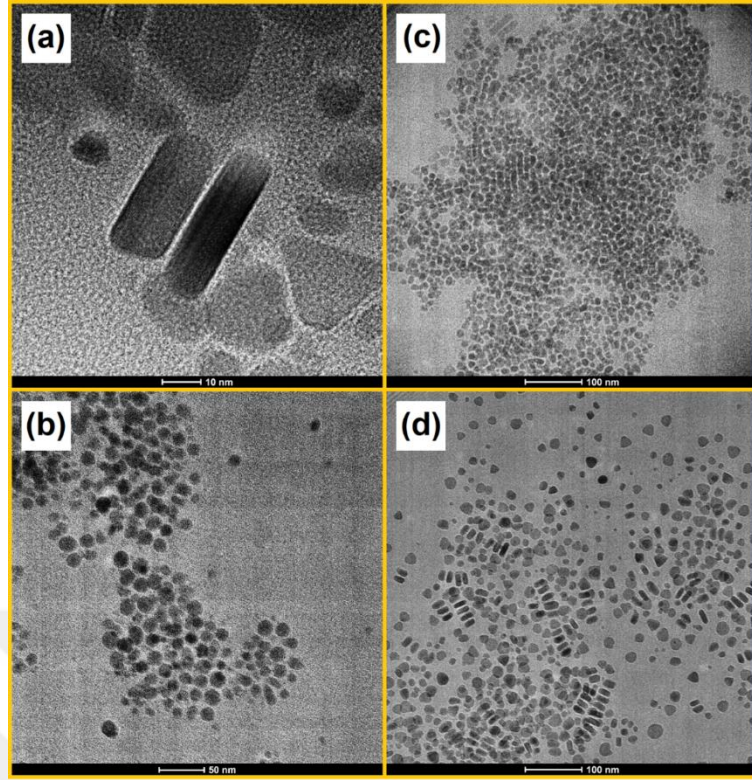
yapı ve morfoloji özellikleri, XRD (Şekil 4.18) ve TEM (Şekil 4.19) analizi ile belirlenerek aşağıdaki kısımlarda detaylarından bahsedilmiştir.

Şekil 4.18’de verilen XRD desenleri incelendiğinde, önceki denemeye kıyasla 0,25 mmol X(II) asetat kullanımı ile daha saf nano-parçacıkların oluşturulabildiği ve tüm parçacıkların aynı kristal yapıda çökdikleri görülmüştür. Bununla beraber, aynı şartlarda ve dört farklı katyonun ayrı ayrı kullanılması ile üretilen malzemelerden elde edilen XRD desenlerindeki pik derecelerindeki kaymalar ve şiddetlerindeki farklılıklar, yukarıda da verildiği gibi kullanılan farklı özelliklerdeki katyonların çap ve elektriksel özelliklerindeki farklılaşmadan kaynaklanmaktadır.

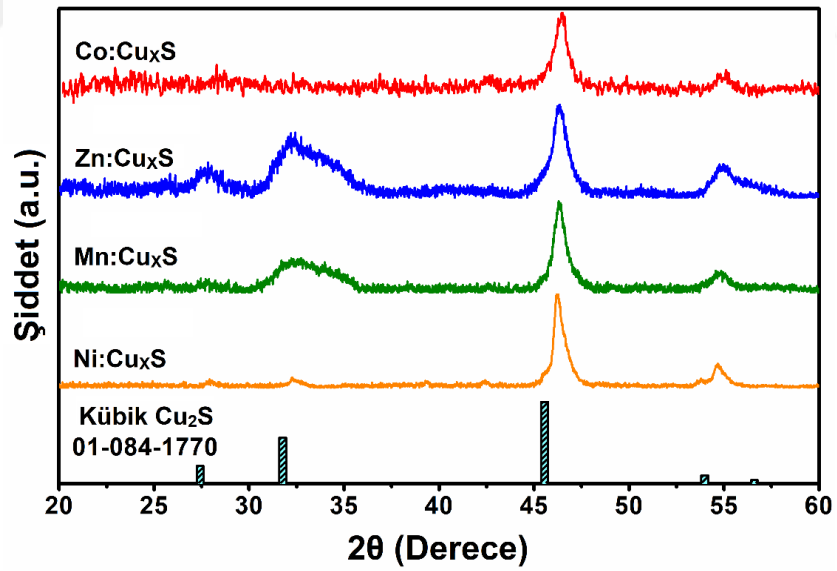


Şekil 4.18. M:Cu_xS nano-parçacıklarının XRD sonuçları (0,25 mmol X)

Şekil 4.19’daki TEM görüntüleri incelendiğinde sentezler sırasında X(II) asetat miktarının azaltılmasıyla parçacık şekillerindeki değişim açıkça görülmektedir. Bu görüntülerden ikinci katyon miktarının azaltılması ile, Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS bileşiklerinin şekilsel homojenliklerinin kaybolmaya başladığı, çubuksu parçacıkların yanında farklı şekillerde parçacıkların da olduğu, Zn:Cu_xS bileşiğinde ise homojen nano-noktacık parçacık yapısının bozulduğu gözlenmiştir. Bununla beraber, başlangıç madde oranlarının azaltılması ile mangan ihtiva eden kristal yapıda çubuksu şekillenmelerin gözlemlenmeye başlaması nedeniyle ikinci katyon miktarı biraz daha azaltılarak (0,1mmol) ilave sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucu elde edilen parçacıklar, XRD ve TEM analizleriyle karakterize edilmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.



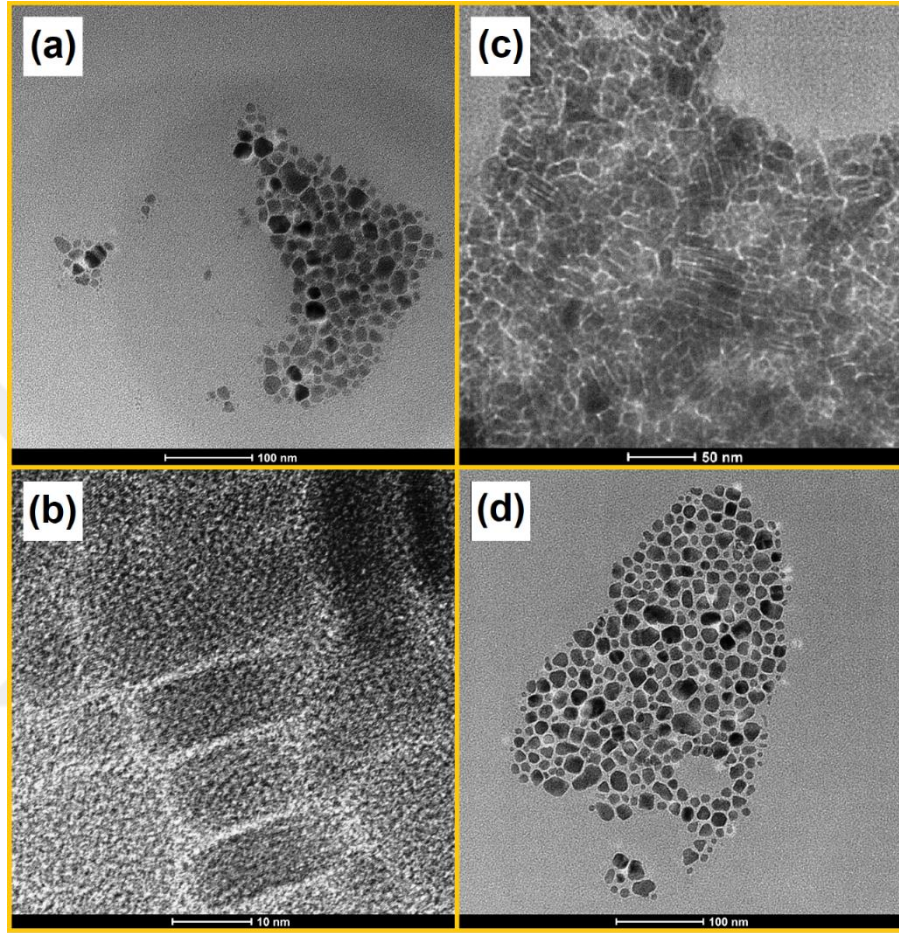
Şekil 4.19. Co:Cu_xS (a), Zn:Cu_xS (b), Mn:Cu_xS (c) ve Ni:Cu_xS (d) nano-parçacıklarının TEM sonuçları (0,25 mmol X)



Şekil 4.20. M:Cu_xS nano-parçacıklarının XRD sonuçları (0,1mmol X)

Şekil 4.20’de verilen XRD desenlerinden açıkça görülebileceği gibi sentezler sırasında X katyon oranlarının azaltılması, üretilen malzemelerin fazlarının hegzagonalden kübik kristal yapıya dönüşmesine neden olmuştur. Bu durum, kristal yapıya eklenen ikinci katyon atomlarının, nano-parçacıkların oluşumunda bir katalizör

görevi görmesi, yüksek konsantrasyonlarda malzemelerin hegzagonal kristal yapısında oluşmasına neden olurken, konsantrasyon miktarının azalmasıyla kübik kristal yapıya dönüşümün gerçekleşmiş olabileceği şeklinde açıklanmıştır (Banerjee ve ark., 2013; Shombe ve ark., 2020).

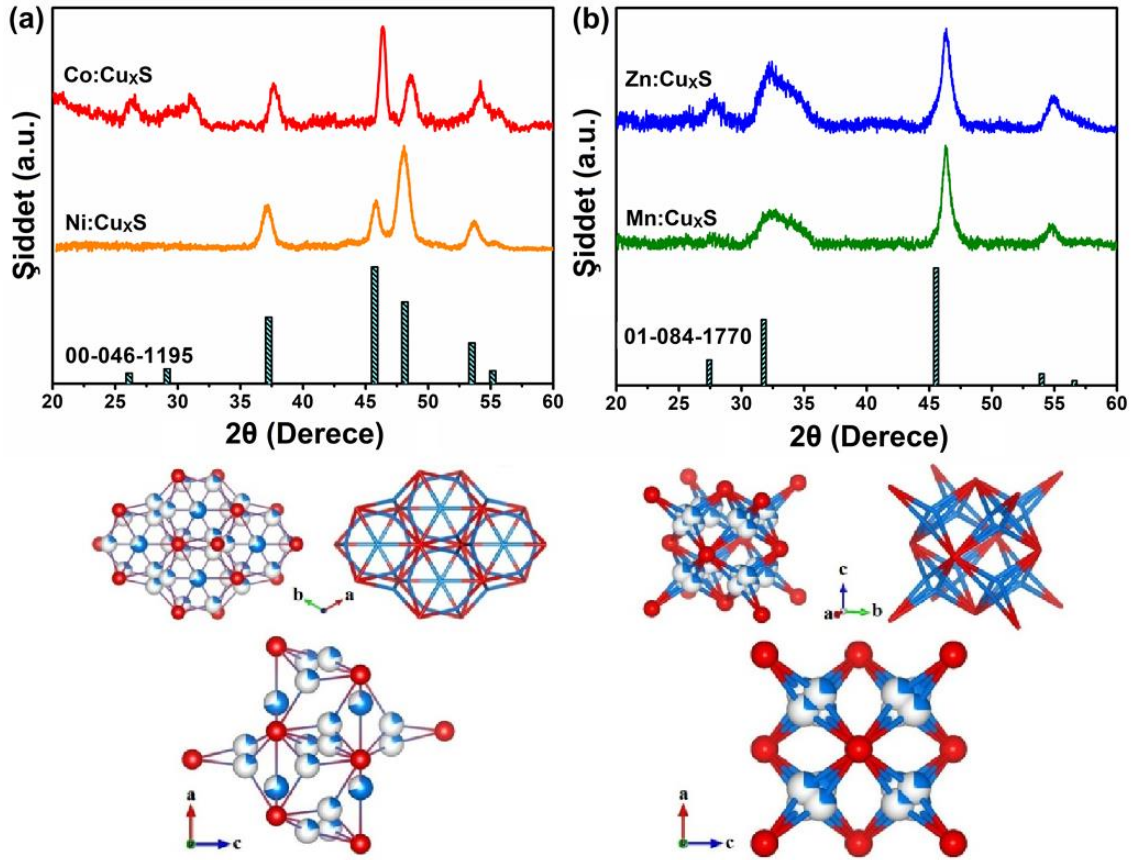


Şekil 4.21 Co:Cu_xS (a), Zn:Cu_xS (b), Mn:Cu_xS (c) ve Ni:Cu_xS (d) nano-parçacıklarının TEM sonuçları (0,1mmol X)

Şekil 4.21’de verilen TEM görüntüleri incelendiğinde X katyonu oranının değişmesi ile yukarıda gözlemlendiği gibi farklı şekillerde nano-parçacıklar elde edilmiştir. Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS nano-parçacıklarının kürecik-üçgen-kare şekillerde oluştuğu, Zn:Cu_xS ve Mn:Cu_xS nano-parçacıklarının ise çubuksu şekillerde oluştuğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu parçacıkların boyutları, Co:Cu_xS için 5-20 nm, Zn:Cu_xS için 10-25 nm, Mn:Cu_xS için 10-30 nm ve Ni:Cu_xS için 5-30 nm olarak hesaplanmıştır.

Bakır temelli üçlü yapılardan M:Cu_xS’lerin çubuksu şekillerde üretilmesi için birçok deneme yapılmış ve yukarıdaki kısımlarda anlatılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, M katyonun 1 mmol alınmasıyla Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS nano-parçacıklarının

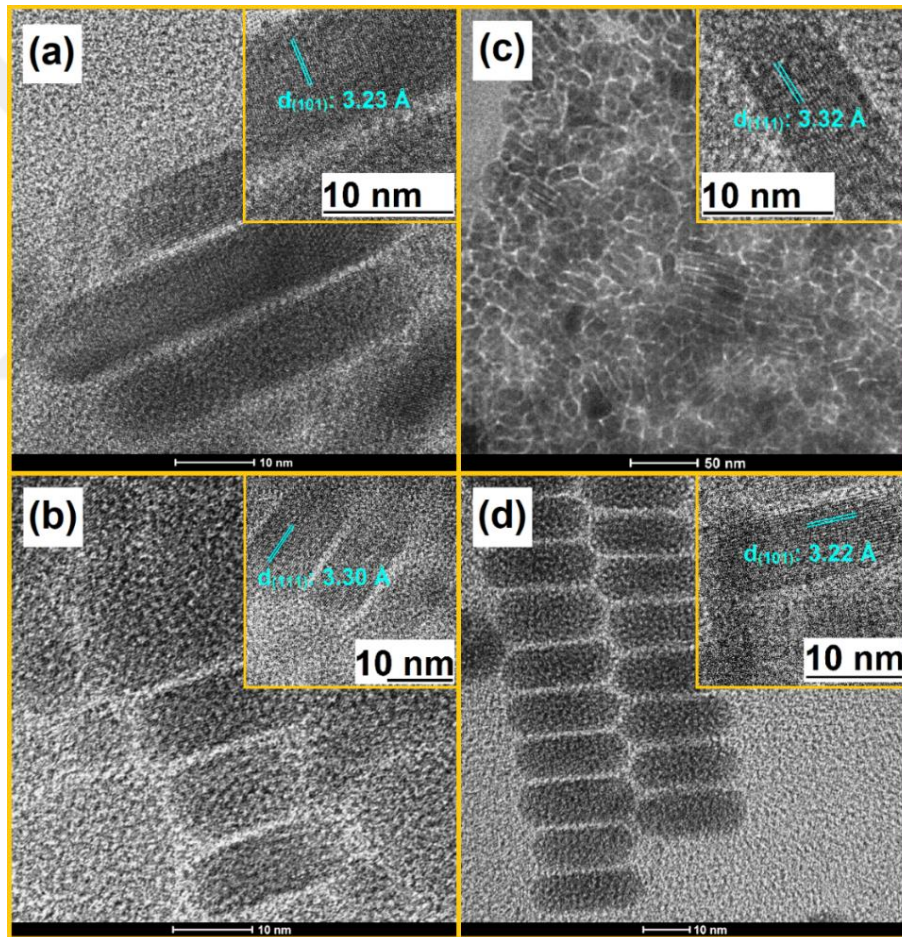
çubuksu şekillerde üretilbileceği, $\text{Zn}:\text{Cu}_x\text{S}$ ve $\text{Mn}:\text{Cu}_x\text{S}$ nano-parçacıklarının çubuksu formları ise X katyonunun 0,1 mmol alınmasıyla elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmalar sonucu elde edilen ve sadece çubuksu kristal yapılara ait birleştirilmiş XRD-TEM sonuçları sırası ile Şekil 4.22 ve 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Co:Cu_xS, Ni:Cu_xS (a), Zn:Cu_xS ve Mn:Cu_xS (b) nano-çubuksu parçacıkların nihai XRD sonuçları ve 3D kristal yapı gösterimleri

Bakır temelli üçlü alaşım sentezlerinde, yüzey aktif madde ve başlangıç maddelerinin değiştirilmesi ile farklı şekil (çubuksu-noktacık) ve kompozisyonlarda (Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS, Zn:Cu_xS ve Mn:Cu_xS) nano-parçacıkların üretilbileceği gösterilmiştir. Bu farklılaşmanın, M:Cu_xS bileşiğinde değişken olan M katyonu ile kullanılan yüzey aktif maddeler (OLA-ODE) arasındaki bağlanma enerjisindeki ve bu katyonların elektriksel/manyetik özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklı oldukları olduğu düşünülmektedir. Üretilen nihai nano-çubuksu malzemelerin düzlemler arası mesafeleri, Co:Cu_xS için 3,23 Å, Ni:Cu_xS için 3,22 Å, Zn:Cu_xS için 3,30 Å ve Mn:Cu_xS için 3,32 Å olarak ölçülmüştür. Bu mesafeler Zn:Cu_xS ve Mn:Cu_xS için kübik kristal yapısına ait JCPDS 01-084-1770 standart kırınımın kartının 27,4°’deki (111) düzlemine

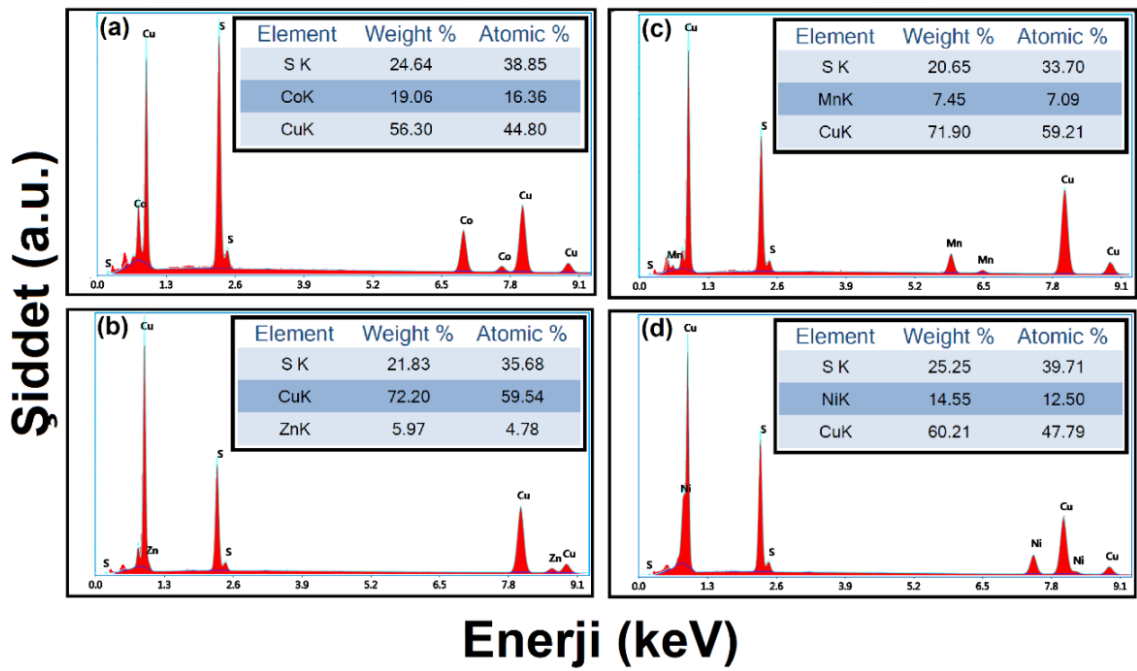
karşılık gelirken, Co:Cu_xS ve Ni:Cu_xS için hegzagonal kristal yapısına ait JCPDS 00-046-1195 standart kırınımın kartının 29,1°’deki (101) düzlemine karşılık gelmektedir (Şekil 4.23 iç şekiller). Ancak Ni:Cu_xS parçacıklarının XRD deseninde bu düzleme ait kırınım piki, diğer piklerin şiddetlerinin fazla olması ve dolayısıyla bu pikin baskılanmasından dolayı, net bir şekilde görülememektedir. Bununla beraber, Co:Cu_xS ile Ni:Cu_xS ve Zn:Cu_xS ile Mn:Cu_xS bileşikleri aynı kristal yapıya sahip olmalarına rağmen ve aynı yönde büyüdükleri halde düzlemler arası mesafeleri farklılık göstermiştir. Bu farklılığın sebebi M:Cu_xS kristal yapısında değişken olan katyonların iyonik çaplarının Ni²⁺ (0,55 Å), Mn²⁺ (0,66 Å), Co²⁺ (0,58 Å) ve Zn²⁺ (0,60 Å) birbirinden farklı olması şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.23 Co:Cu_xS (a), Zn:Cu_xS (b), Mn:Cu_xS (c) ve Ni:Cu_xS (d) nano-çubuksu yapıların nihai TEM ve HR-TEM (iç şekil) sonuçları.

Elde edilen M:Cu_xS nano-çubuksu kristal yapıların kimyasal bileşenleri ve oranları EDS analizi ile karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar da Şekil 4.24’ de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarından M:Cu_xS nano-çubuksu kristal yapılarının

bakır (I) sülfid yapısıyla eşleştiği görülmekle birlikte ve herhangi bir safsızlık pikine rastlanmaması da parçacıklardaki saflık durumunu belirtmektedir. Bununla beraber bu yapı içerisine difüze olan ilave katyonların katkı oranları her bir bileşik için değişim gösteriştir. Bu sonuçlar TEM analizleri ile kıyaslandığında, aynı şartlarda üretilmiş olan bileşikler için, Co ve Ni içerenlerde %10 üzeri bir katkılanma gözlemlenmişken, Zn ve Mn içerenlerde ise yapı içerisine difüze olma oranı %5 civarında kalmıştır. Buradaki difüze olma miktarının iyonik çaplarla alakalı olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca, katkılanma oranına bağlı olarak daha net ve homojen parçacıkların oluşumu da diğer iki bileşik içinde katkı oranının artırılabilmesi ile daha homojen parçacıkların elde edilebilecek nitelikte olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

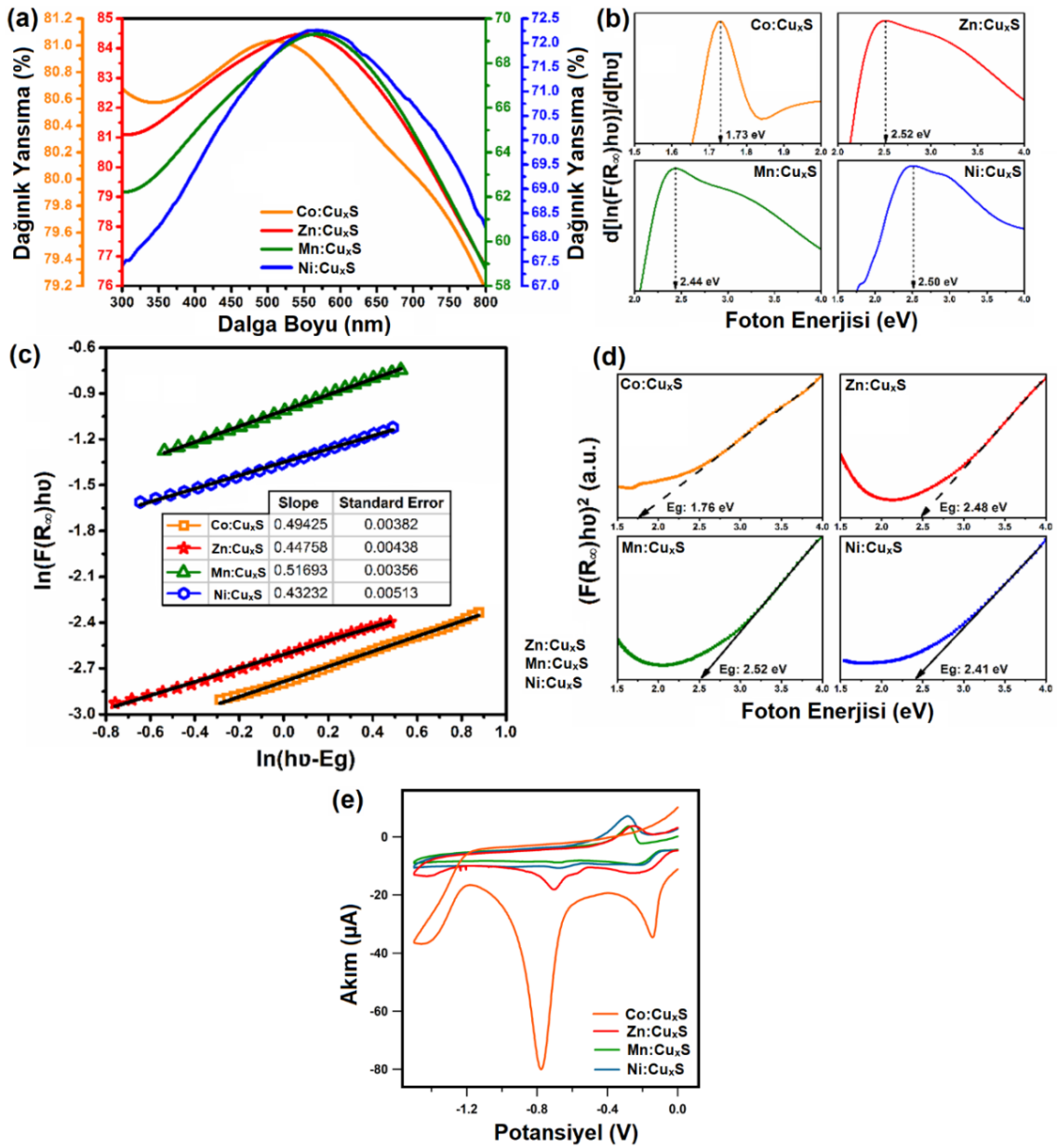


Şekil 4.24. Co:Cu_xS (a), Zn:Cu_xS (b), Mn:Cu_xS (c) ve Ni:Cu_xS (d) nano-çubuksu kristallerin EDS sonuçları.

M:Cu_xS nano-çubuksu kristal yapıların optik özellikleri dağınık yansıma analiziyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.25(a)' da verilmiştir. Elde edilen bu verilerden Kubelka-Munk fonksiyonu (soğurum) hesaplanmıştır. Şekil 4.25(b)' de verilen $d[\ln(F(R_{\infty})h\nu)]/d[h\nu]-h\nu$ grafiği ile yaklaşık bant aralıkları tespit edilmiş ve $\ln(F(R_{\infty})h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.25(c)). Bu grafikten her bir eğrinin eğimi hesaplanmış ve M:Cu_xS nano-parçacıklarının bant geçiş türleri belirlenmiştir. İzinli doğrudan geçiş türüne sahip olan malzemelerin bant aralıkları, Şekil 4.25(d)' de verilen bant aralığı enerji diyagramından tespit edilmiştir. Bant aralığı enerji

diyagramlarının lineer kısımlarının fit edilmesiyle, bant aralıkları Co:Cu_xS için 1,76 eV, Zn:Cu_xS için 2,48 eV, Mn:Cu_xS için 2,52 eV ve Ni:Cu_xS için 2,41 eV olarak bulunmuştur.

M:Cu_xS nano-çubuksu yapıların elektrokimyasal özellikleri ise CV analizi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.25(e)' de verilmiştir. Şekil 4.25(e)' den de açıkça görülebileceği gibi malzemelerin iletim bant enerji seviyelerine karşılık gelen, ilk indirgeme pikleri Ni:Cu_xS, Co:Cu_xS, Mn:Cu_xS ve Zn:Cu_xS için sırasıyla -0,171 V, -0,140 V, -0,186 V ve -0,188 V noktalarında tespit edilmiştir.

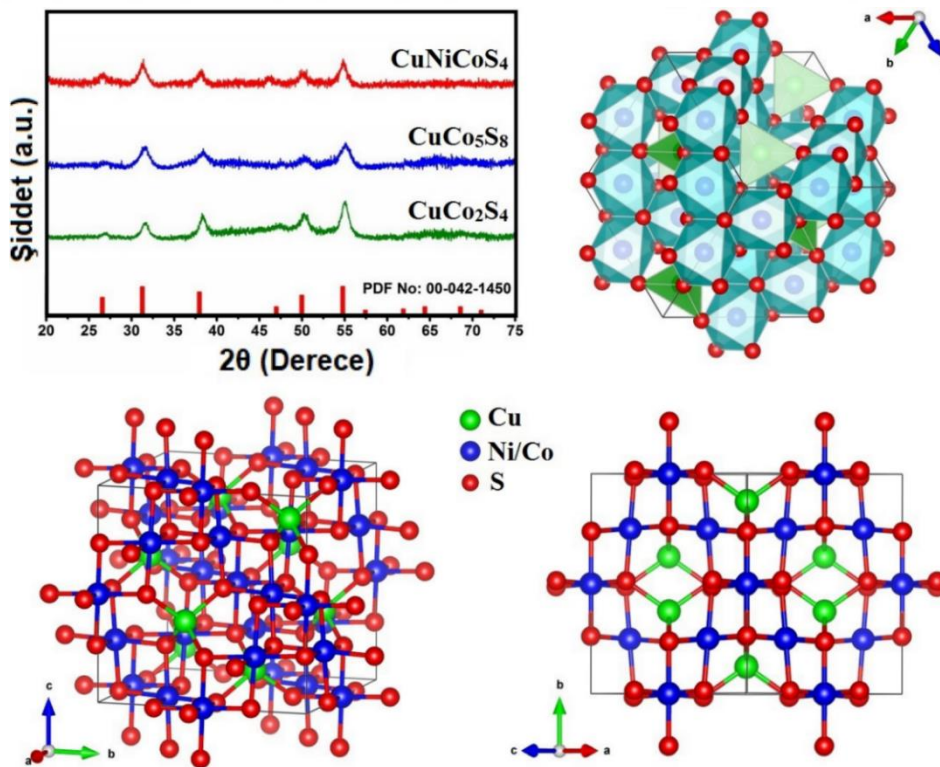


Şekil 4.25. M:Cu_xS nano-parçacıklarının difüz reflektans (a), $d[\ln(F(R_{\infty})hv)]/d[hv]$ -hv grafiği (b), $\ln(F(R_{\infty})hv) - \ln(hv - E_g)$ grafiği (c), bant aralığı enerji diyagramı (d) ve CV analiz sonuçları (e).

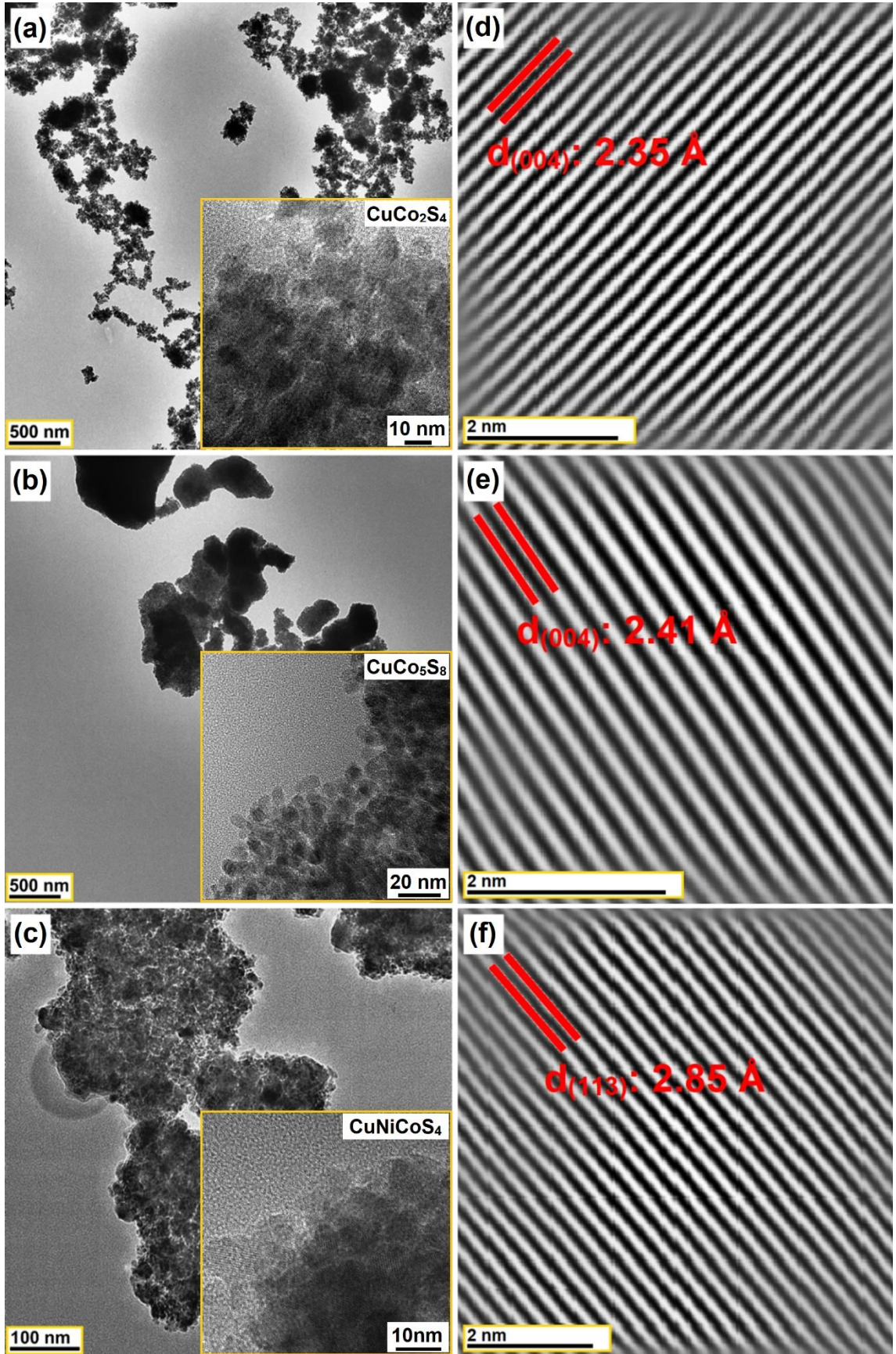
4.2.4. Tiyospinel CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 kuantum noktacıkların karakterizasyon çalışmaları

Bu kısımda, tiyospinel CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 bileşikleri, mevcut (CXTS ve CXS sentez yöntemleri) sıcak besleme sentez yöntemi düzenlenerek üretilmiştir. Üretilen nano-parçacıkların faz, kristal ve morfolojik özellikleri XRD, TEM, SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir.

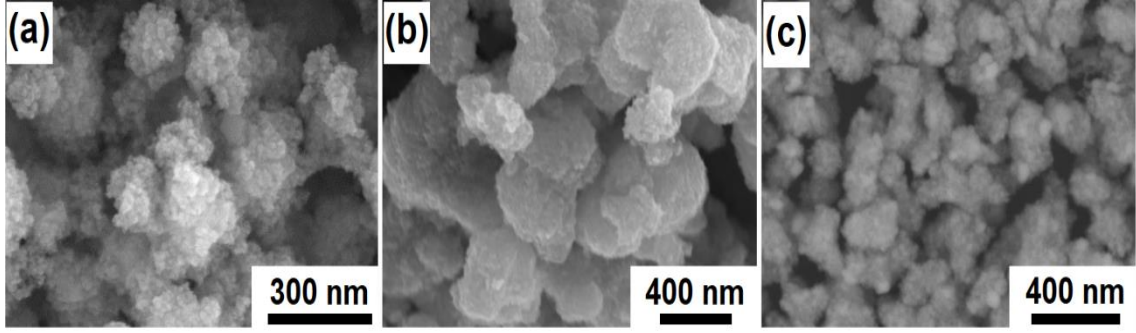
Şekil 4.26' da sentezi gerçekleştirilmiş üç farklı tiyospinel bileşiğine ait XRD desenleri ve kristal yapının üç boyutlu gösterimleri verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen her üç tiyospinel malzemeye ait kırınım desenleri incelendiğinde, yaklaşık 26, 31, 38, 47, 50 ve 54°'lerdeki pikler sırasıyla kübik kristal yapının (022), (113), (004), (224), (115) ve (044) düzlemlerine karşılık geldiği görülmektedir (JCPDS 00-042-1450). XRD desenlerinde gözlemlenen $\approx 54^\circ$ 'deki en şiddetli kırınım piklerinden Scherrer denklemi kullanılarak parçacıkların ortalama boyutları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, üretilen üç farklı malzemenin boyutlarının aynı ve yaklaşık 5 nm civarında oldukları tespit edilmiştir. Elde edilen kristal büyüklüğünün Şekil 4.27' de verilen SEM ve TEM sonuçlarıyla da uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26. Tiyospinel nano-parçacıklarının XRD sonuçları ve kristal yapının farklı yönlerdeki şematik gösterimi.



Şekil 4.27. CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 nano-parçacıklarının TEM (a-b-c), HR-TEM (d-e-f) sonuçları (İç şekiller: Yakınlaştırılmış TEM görüntüleri)

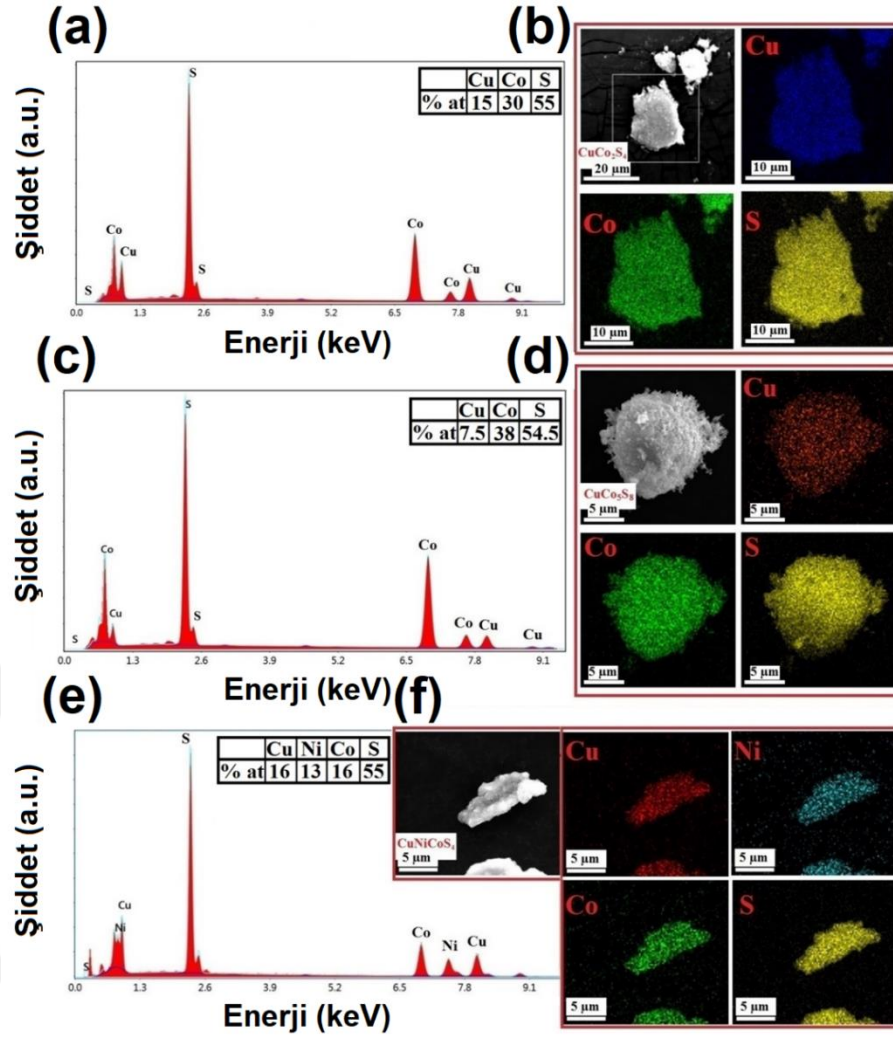


Şekil 4.28. CuCo_2S_4 (a), CuCo_5S_8 (b) ve CuNiCoS_4 (c) nano-parçacıklarının FE-SEM görüntüleri.

Şekil 4.27(a-b-c)' de tiyospinel nano-parçacıkların TEM görüntüleri verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tiyospinel malzemeler birbirleri ile çok iyi kenetlendiklerinden (manyetik etkileri, elektrostatik-sterik-elektrosterik kuvvetlerden dolayı) ileri düzey bir TEM görüntüsü elde edilememiştir. Bu görüntüler detaylı bir şekilde incelendiğinde nano-parçacıkların düzensiz boyut ve şekil dağılıma sahip oldukları anlaşılmaktadır. Şekil 4.27' de iç resim olarak verilen, yakınlaştırılmış TEM görüntülerinden, ortalama parçacık boyutları CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 için sırasıyla 5,7 ve 8 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.28(a-b-c) de verilen FE-SEM görüntülerinden ise nano-parçacıkların TEM görüntüleri ile uyumlu bir şekilde topaklanmış halde bulundukları görülmektedir.

EDS analizleri ile sentezlenen tiyospinel malzemelerin bileşim oranları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.29' de verilmiştir. EDS sonuçlarından üretilen malzemelerin kompozisyonları CuCo_2S_4 için 1/2/3,7, CuCo_5S_8 için 1/5,07/7,3 ve CuNiCoS_4 için 1,23/1/1,23/4,2 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerlerin teorik değerlere (CuCo_2S_4 : 1/2/4, CuCo_5S_8 : 1/5/8 ve CuNiCoS_4 : 1/1/1/4) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra elementel haritalama analizleri ile parçacıklardaki atomik dağılım homojenliği incelenmiştir. Bu sonuçlar, her bir tiyospinel malzemeyi oluşturan atomların homojen dağılımını açıkça göstermektedir.

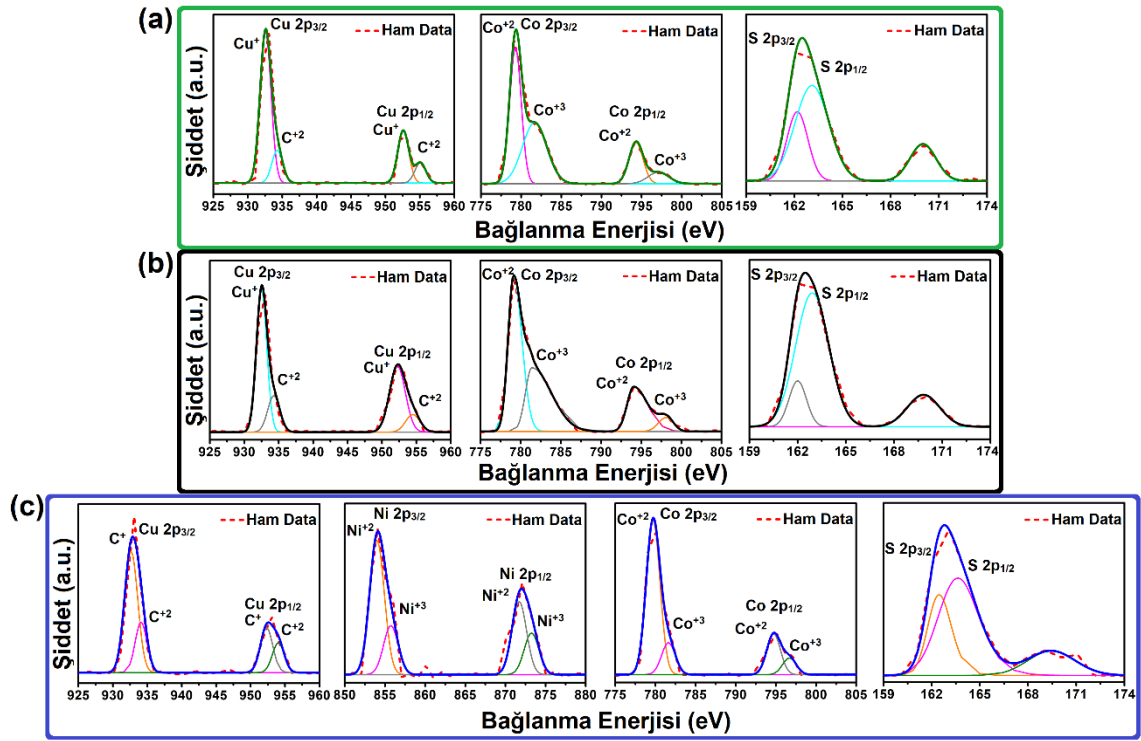
Bu çalışma sonucunda üç farklı kompozisyondaki CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 bileşikler, mevcut sentez yöntemleri düzenlenerek başarılı bir şekilde üretilmiş ancak çubuksu şekillerde parçacıklar elde edilememiştir. Bunun sebebinin ise, yukarıda da anlatıldığı şekilde, malzemelerin manyetik etkileri, elektrostatik-sterik-elektrosterik kuvvetler olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.29. CuCo_2S_4 (a-b), CuCo_5S_8 (c-d) ve CuNiCoS_4 (e-f) nano-parçacıklarının EDS ve Elementel haritalama sonuçları

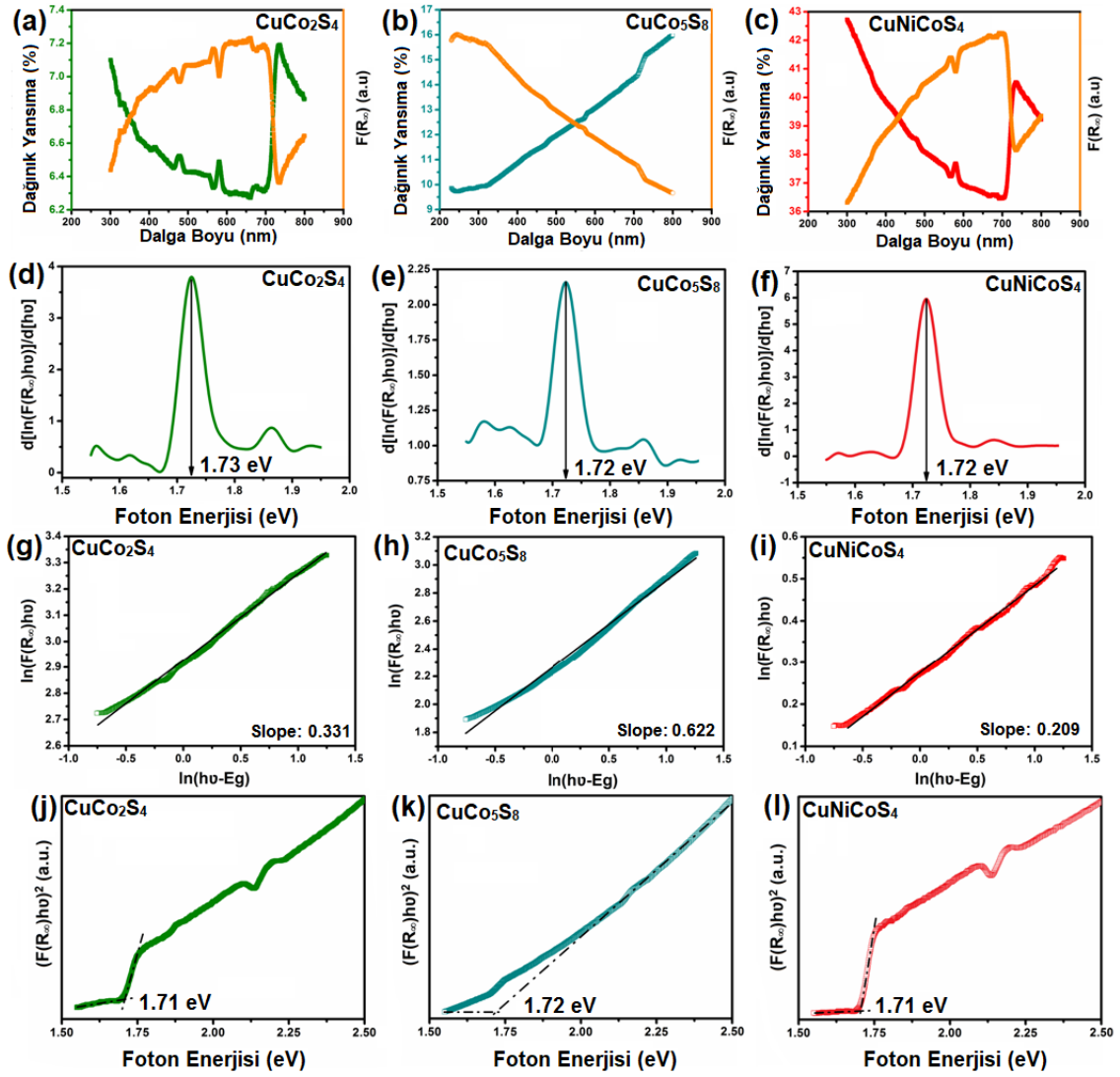
Tiyospinel malzemelerin XPS analizleri ile kimyasal değerlilik (valence) durumları incelenmiştir. Şekil 4.30'da, üretilen malzemelere ait, Cu 2p, Co 2p, Ni 2p ve S 2p yüksek çözünürlüklü XPS sonuçları verilmiştir. Şekil 4.30(a-b-c)'de verilen Cu 2p sonuçları incelendiğinde, yaklaşık 392 ve 952 eV civarında, sırasıyla Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2}'ye ait iki şiddetli pik görülmektedir. Bu pikler, tiyospinel nano-parçacıklarındaki bakırın, Cu⁺ ve Cu²⁺ yükseltgenme seviyelerinde olduklarını göstermektedir. Benzer şekilde Co 2p'ye ait XPS spektrumunda, 779,5 eV ve 794,5 eV civarlarında görülen şiddetli piklerin, sırasıyla Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2}'ye ait olduğu belirlenmiştir (Dakshana ve ark., 2020). Ayrıca bu her iki pikin, kobalt elementinin Co²⁺ ve Co³⁺ yükseltgenme seviyelerine ait pikleri içerdiği tespit edilmiştir. 778 eV ve 794 eV bağlanma enerjisi noktalarındaki piklerin Co²⁺'ye ait olduğu, 781,5 eV ve 798 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen piklerin ise Co³⁺'e ait olduğu belirlenmiştir. Bu yükseltgenme

seviyelerine ait piklerin yarılma değerleri Co^{2+} için 16 eV ve Co^{3+} için 16,5 eV olarak hesaplanmıştır (Hou ve ark., 2016). CuNiCoS₄ tiyospinellerinin Ni 2p XPS analizi incelendiğinde, 853,9 eV ve 872,8 eV'lerdeki piklerin Ni^{+2} yükseltgenme seviyesine, 857,3 eV ve 874,8 eV bağlanma enerjilerindeki piklerin ise Ni^{+3} yükseltgenme seviyesine ait olduğu belirlenmiştir (Wen ve ark., 2017).



Şekil 4.30. CuCo₂S₄ (a), CuCo₅S₈ (b) ve CuNiCoS₄ (c) nano-parçacıklarının XPS sonuçları

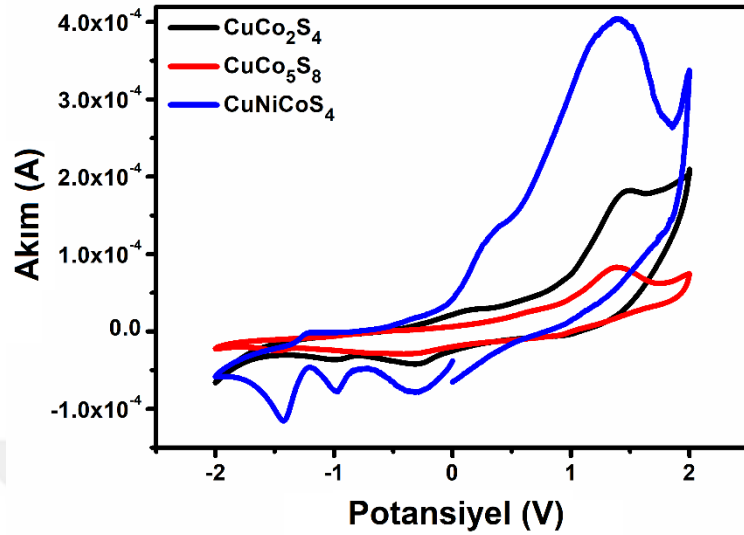
Ayrıca tiyospinel malzemelerin S 2p'ye ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları birbiriyle benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlar dikkatlice incelendiğinde 162,5 civarında görünen S 2p pikinin, 2p_{1/2} (163 eV) ve 2p_{3/2} (161.5 eV) çekirdek seviyelerine ait olduğu anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra 169 eV civarındaki pik ise sülfürün yüksek yükseltgenme seviyelerine ($\text{S}_4\text{O}_2^{6-}$) veya düşük koordinasyon (SO_4^{2-}) durumuna atfedilmiştir (Loussot ve ark., 2006; Wiltout ve ark., 2016). Elde edilen S 2p spektrumlarında, sülfat piklerinin görülmesi, malzemelerin kısmi olarak oksitlenmesi şeklinde yorumlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar incelendiğinde, nano-parçacıkları oluşturan elementlerin Cu^{+2} , Co^{+3} , Ni^{+3} ve S^{-2} valans durumunda olmaları CuCo₂S₄, CuCo₅S₈ ve CuNiCoS₄ kompozisyonları ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca Cu^{+} , Co^{+2} ve Ni^{+2} indirgenme seviyelerinin tespit edilmesi de bu elementlerin kristal yapı içerisinde farklı valans durumlarında bulunabileceklerini göstermektedir.



Şekil 4.31. CuCo_2S_4 , CuCo_5S_8 ve CuNiCoS_4 nano-parçacıklarının dağınık yansıma (a-c), yaklaşık bant aralığı (d-f), $\ln(F(R_\infty)h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ (g-i) ve enerji bant aralığı (j-l) grafikleri.

Tiyospinel nano-parçacıklarının optik özellikleri dağınık yansıma analiziyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.31(a-c)' de verilmiştir. Elde edilen bu datalardan Kubelka-Munk Fonksiyonu hesaplanmış ve bant geçiş türleri belirlenmiştir. Şekil 4.31(d-f)' de verilen $d[\ln(F(R_\infty)h\nu)]/d[h\nu] - h\nu$ grafiği ile yaklaşık bant aralıkları tespit edilmiş ve $\ln(F(R_\infty)h\nu) - \ln(h\nu - E_g)$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.31(g-i)). Bu grafikten her bir eğrinin eğimleri hesaplanmış ve bant geçiş türü belirlenmiştir. İzinli doğrudan geçiş türüne sahip olan malzemelerin bant aralıkları, Şekil 4.31(j-l)' de verilen bant aralığı enerji diyagramından tespit edilmiştir. Bant aralığı enerji diyagramlarının lineer kısımlarının fit edilmesiyle, bant aralıkları CuNiCoS_4 için 1,71 eV, CuCo_5S_8 için 1,72 eV ve CuCo_2S_4 için 1,71 eV olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu değerler, nano-

parçacıkların yaklaşık 700 nm civarından başlayıp morötesi bölgeleri de dâhil olmak üzere geniş bir bölgede soğurum yaptığını göstermektedir.



Şekil 4.32. CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 ve CuNiCoS_4 nano-parçacıklarının oksijensiz ortamdaki dönüşümlü voltamogramları.

Tiyospinel nano-parçacıklarının elektrokimyasal özellikleri CV yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.32’ de CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 ve CuNiCoS_4 nano-parçacıkların -2000 mV ile 2000 mV aralığında azot atmosferi altında kaydedilen döngüsel voltamogramları gösterilmektedir. Voltamogramlardaki ilk yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla değerlik ve iletkenlik bantlarını işaret etmektedir. CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 ve CuNiCoS_4 katalizörlerinin yükseltgenme pikleri sırasıyla 1,37 V, 1,45 V ve 1,33 V olarak bulunmuş ve bu değerler değerlik bantlarına işaret etmektedir. CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 ve CuNiCoS_4 katalizörlerine ait ilk indirgenme pikleri ise sırasıyla -0,34 V, -0,31 V ve -0,27 V değerlerinde bulunmuştur ve bu da iletkenlik bandına işaret etmektedir. Bulunan bu değerlerden CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 ve CuNiCoS_4 nano-parçacıklarının elektrokimyasal bant seviyeleri sırasıyla 1,71 eV, 1,76 eV ve 1,6 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlarda optik (CuNiCoS_4 : 1,71 eV, CuCo_5S_8 : 1,72 eV ve CuCo_2S_4 : 1,71 eV) ve elektrokimyasal bant aralıklarının birbirleriyle uyum içerisinde oldukları görülmüştür. Bunlara ek olarak CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 nano-parçacıklarında sırasıyla birer adet -1,47 V ve -0,97 V değerlerinde geçiş seviyeleri bulunmuştur. Ancak, Şekil 4.32’ de görüldüğü üzere kristal yapıya nikel eklendiğinde, CuNiCoS_4 , -0,97 V ve -1,41 V değerlerinde iki geçiş seviyesi görülmektedir (Qi ve ark., 2008;

Gasparotto ve ark., 2011; Jha ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2012; Yao ve ark., 2013; Shi ve ark., 2017).

Tez kapsamında birçok farklı kompozisyon ve şekilde üretimler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda sonuçların topluca değerlendirilebilmesi için üretimi gerçekleştirilen malzemeler Çizelge 4.2’ de özetlenerek verilmiştir.

Çizelge 4.2. Tez kapsamında üretilen malzemelerin nihai sentez koşullarını gösteren çizelge

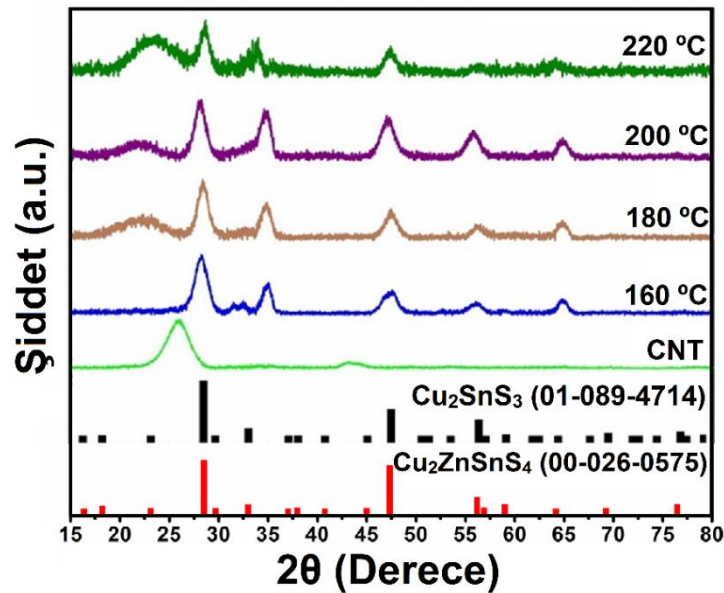
	Malzeme	Kullanılan Yüzey Aktif Madde ve Sülfür Kaynağı	Sentez Sıcaklığı (°C)	Sentez Süresi (Dk)	Sonuç
Bakır Temelli 4’lü Malzemeler	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	OLA / (t-DDT-DT)	260	30	Çubuksu
	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	OLA / (t-DDT-DDT)	260	30	Çubuksu
	$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	OLA / (t-DDT-DDT)	260	30	Çubuksu
	$\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$	OLA / (t-DDT-DDT)	260	30	Çubuksu
Bakır Temelli 3’lü Malzemeler	S-CuSbS_2	OLA / (Toz sülfür)	240	40	Kürecik
	T-CuSbS_2	OLA / (t-DDT-DDT)	240	30	Üçgen
	R-CuSbS_2	OLA / (t-DDT-DDT)	240	30	Mikro-çubuksu
	CuBiS_2	ODE / (TMS)	240	5	-
	$\text{Co:Cu}_x\text{S}$	ODE-OLA / (Toz sülfür-DDT)	230	10	Çubuksu
	$\text{Ni:Cu}_x\text{S}$	ODE-OLA / (Toz sülfür-DDT)	230	10	Çubuksu
	$\text{Zn:Cu}_x\text{S}$	ODE-OLA / (Toz sülfür-DDT)	230	10	Çubuksu
	$\text{Mn:Cu}_x\text{S}$	ODE-OLA / (Toz sülfür-DDT)	230	10	Çubuksu

Tez kapsamında üretimi gerçekleştirilen bütün malzemelerin kompozit üretim denemeleri de gerçekleştirilmiş ve bu denemelerde kullanılan sentez aşamaları Materyal ve Yöntem bölümünde detaylıca verilen sentez yöntemine paralel şekilde ancak sentez ortamına CNT (6,25 mg) ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk kompozit yapı üretim denemeleri Cu_2XSnS_4 üzerinde gerçekleştirilmiş ve detaylarından aşağıdaki kısımlarda bahsedilmiştir.

4.3. Nano-kompozit Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

4.3.1. CNT- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları

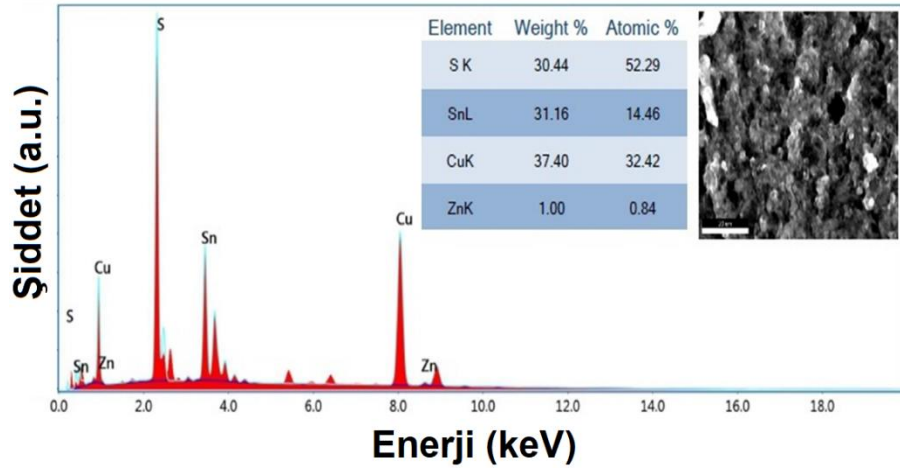
Bakır temelli dörtlü kristal yapıların sentez denemelerine öncelikle literatürde örnekleri de bulunan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 'in sentez denemeleriyle başlanmıştır. Bu sentez denemelerinde sıcaklık optimizasyonu yapılarak, saf ve iyi kristalleşmiş karbon destekli nano-parçacıkların hangi sıcaklık değerinde elde edilebileceği incelenmiştir. Stokiyometrik oranlarda başlangıç maddeleri alınarak gerçekleştirilen bu denemeler 160 ila 220 °C arası değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve denemeler sonucunda elde edilen malzemelerin faz durumları XRD analizleri ile incelenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.33' de verilmiştir.



Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kompozit CNT- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sentezlerine ait XRD analiz sonuçları

CNT-Cu₂ZnSnS₄ kompozit sentez denemesine ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde, gerçekleştirilen bütün sentez denemelerinde istenilen faz yapısına ait pikler gözlemlenmiştir. Ancak Cu₂ZnSnS₄ ile Cu₂SnS₃ faz yapılarına ait pikler aynı kırınım desenlerinde gözlemlendiğinden hangi faz yapısında parçacıkların elde edildiği sadece XRD ile anlaşılamamıştır. Bununla beraber, her ne kadar kristal yapısı net belirlenemese de 200 °C sıcaklıkta üretimi gerçekleştirilen kompozitlerin kırınım deseninde safsızlıklara ait net pikler gözlemlenmediğinden sentez sıcaklığının 200 °C olmasına karar verilmiştir.

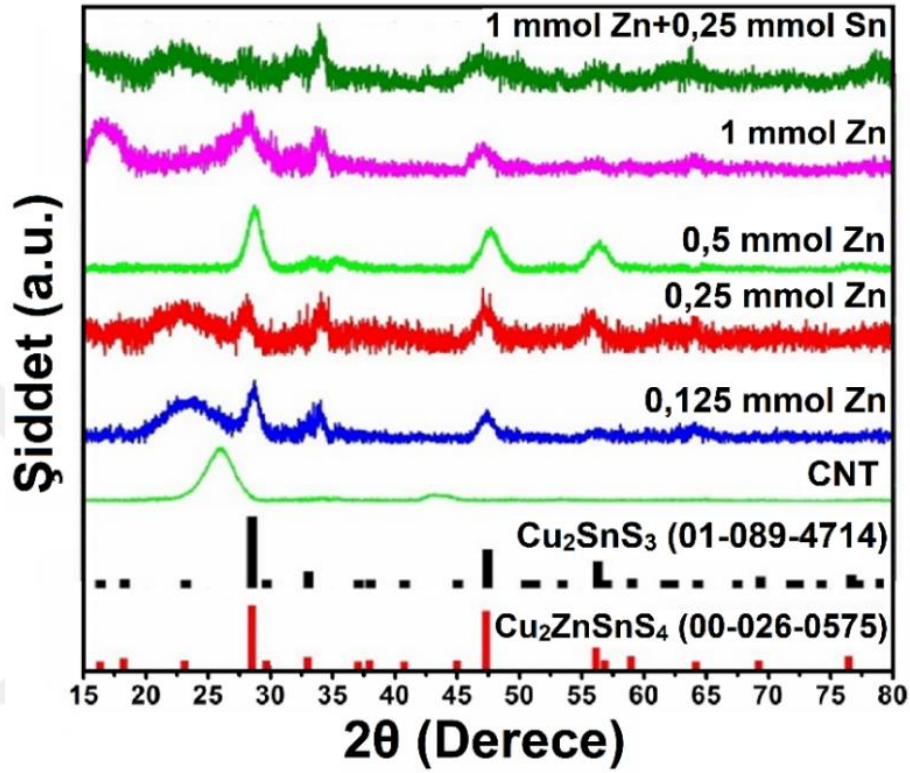
XRD analizleri ile net bir sonuç elde edilemediğinden 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen sentez sonucu elde edilen parçacıkların kompozisyon oranları EDS analizi ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen EDS analiz sonuçları (Şekil 4.34) incelendiğinde, yapı içerisinde bulunan çinko miktarının aşırı az miktarda olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan, sentez denemelerinde Cu₂SnS₃ kristal yapısının oluştuğu çinkonun ise çok az bir miktarda kristal yapıya difüz olduğu değerlendirilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilmiş olan ilk denemelerde çinko miktarı istenilen (%12,5) düzeyden çok daha düşük seviyelerde gözlemlendiğinden, çinko ve kalay oranlarının değiştirilmesi ile ilave denemeler yapılmış istenilen kompozisyon ve faz yapısındaki kompozitler elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 4.34. 200 °C’de sentezi gerçekleştirilen CNT-Cu₂ZnSnS₄ kompozitine ait EDS analiz sonucu

Stokiyometrik oranlarda alınan başlangıç maddeleri ile gerçekleştirilen sentez denemelerinde istenilen sonucun elde edilememesi üzerine, stokiyometrik olmayan oranlarda başlangıç maddeleri alınarak istenilen kompozisyon oranındaki kompozit yapılar elde edilmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen sentez denemelerinde çinko oranı

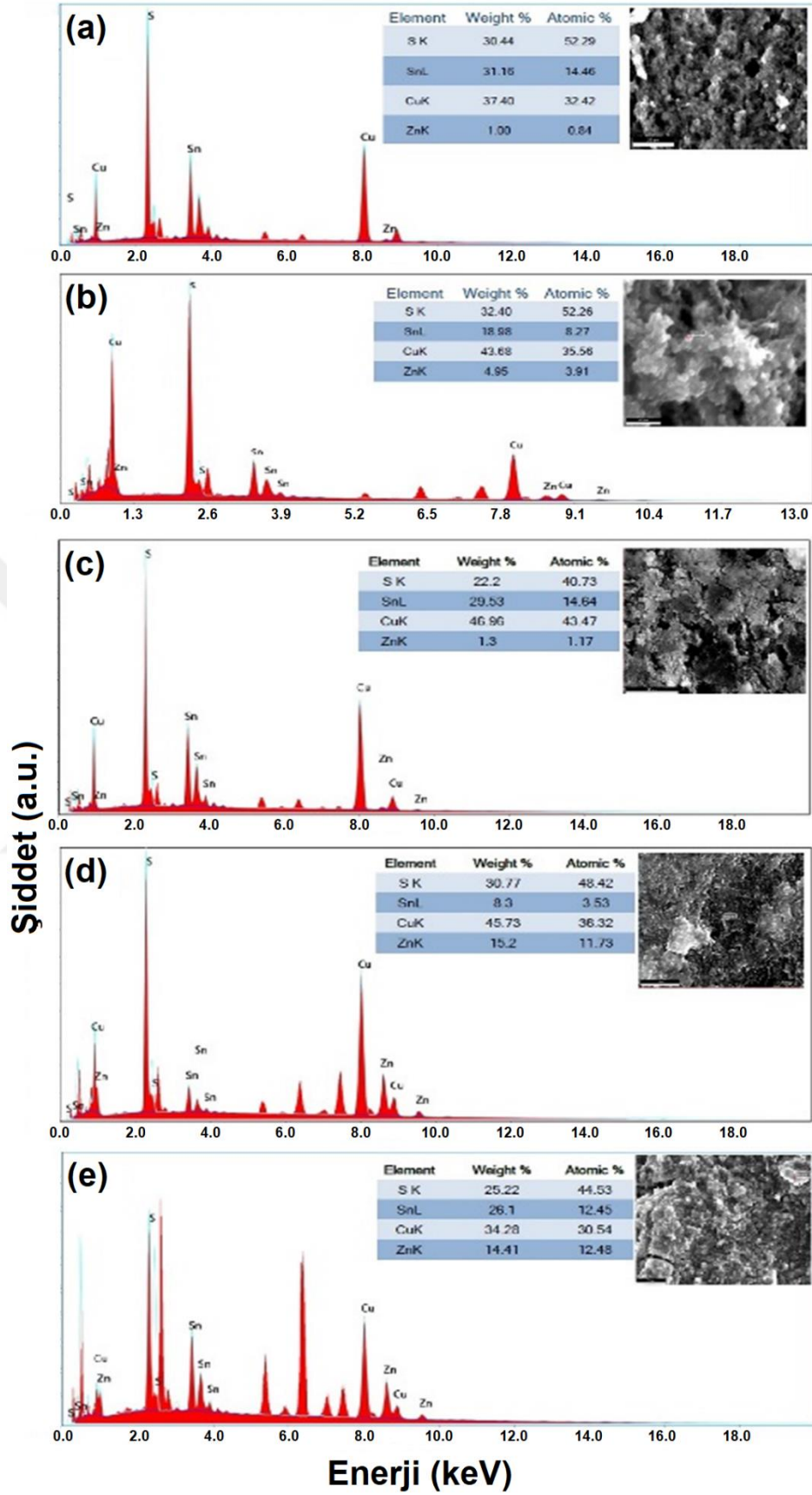
arttırılıp kalay oranı azaltılarak istenilen kompozisyondaki kristal yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda normal sentez şartlarında çinko ve kalay 0,125 mmol alındığından, bu denemelerde çinko oranı 1,25 mmol'e kadar kademeli olarak (10 kata kadar) arttırılmış ve kalay oranı da aynı oranda azaltılarak sentezler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.35. Farklı çinko ve kalay oranları kullanılarak gerçekleştirilen CNT-Cu₂ZnSnS₄ sentezlerine ait XRD analiz sonuçları

Gerçekleştirilen sentez denemeleri sonucu elde edilen kristal yapıların faz analizleri XRD yöntemi ile yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.35' de verilmiştir. Bu sonuçlar detaylı bir şekilde incelendiğinde, stokiometrik oran değişikçe, her ne kadar istenilen kristal yapıya ait pikler gözlemlense de XRD kırınım deseninde bozulmaların meydana geldiği anlaşılmaktadır.

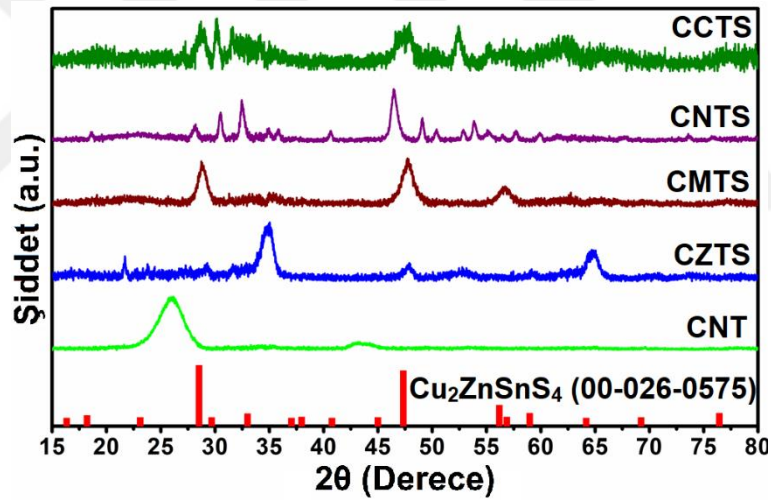
Faz analizi çalışmasına ilave olarak üretilen malzemelerin kompozisyon oranları EDS analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 0,125, 0,25, 0,50, 1 mmol çinko başlangıç maddesi kullanılan denemelerde istenilen stokiometrik oranlarda bir bileşim gözlemlenememiştir. Ancak, standart Cu₂ZnSnS₄ JCPDS kartı ile en uyumlu desenin, 1 mmol Zn ve 0,25 mmol Sn kullanılarak yapılan denemede elde edildiği, şekil 4.36(e)'de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.36. Farklı çinko ve kalay oranları kullanılarak gerçekleştirilen CNT-Cu₂ZnSnS₄ sentezlerine ait EDS analiz sonuçları (a) 0,125 mmol Zn, (b) 0,25 mmol Zn, (c) 0,5 mmol Zn, (d) 1 mmol Zn, (e) 1 mmol Zn + 0,25 mmol Sn

4.3.2. CNT-Cu₂XSnS₄ kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları

İlk kompozit yapı üretim denemeleri CZTS ile yapıldıktan sonra tezde üretilmesi planlanan diğer dört bileşenli kompozisyonlara ait (Cu₂XSnS₄) denemeler de yukarıda verilen optimizasyon sonucu elde edilmiş nihai şartlara göre gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucu elde edilen numunelerin faz analizleri, XRD ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.37’de verilmiştir. Bu sonuçlarından mangan ihtiva eden bileşik hariç diğerlerinde CXTS yapısının oluştuğuna dair pikler gözlemlenmemiştir. XRD analiz sonuçları EDS analizleri ile desteklendiğinde, çinko ihtiva eden kompozitlerde olduğu gibi manganın da yapı içerisindeki yüzde atomik oranının yaklaşık %0,7 olduğu görülmüştür. Bu değer, ideal (%12,5) kabul edilen CXTS kristal yapısındaki birleşim oranından oldukça düşük çıktığı analiz sonuçları ile gösterildiğinden, Cu₂XSnS₄ kompozit yapısının istenilen homojenlikte elde edilemediği anlaşılmıştır.

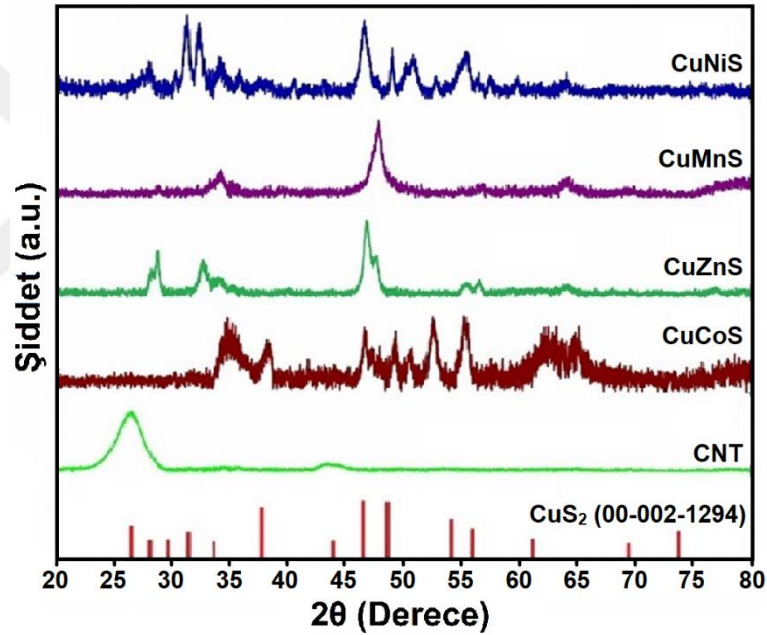


Şekil 4.37. Kompozit CNT-Cu₂XSnS₄ sentezlerine ait XRD sonuçları

Bakır temelli dörtlü alaşım kompozit üretimi için gerçekleştirilen sentez denemelerinde, sentez ortamına eklenen CNT’nin bir nevi katalizör görevi görerek, parçacıkların çok hızlı oluşmasına ve devam eden sentez süresince oluşan parçacıkların aniden parçalanarak tekrar ikincil fazlara (CuS, CuSnS vb.) ayrışmasına sebebiyet verdiği değerlendirilmiştir. Bununla beraber, CNT katkısının kristal yapı oluşumu sırasında atomik çarpılmaya sebep oluğu ve istenilen homojen fazlarda parçacıkların oluşumuna imkân vermediği sonucuna varılmıştır.

4.3.3. CNT-CXS kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları

CXTS kristal yapılarının kompozit denemelerini takiben, tezde bulunan diğer bakır temelli üçlü kristal yapıların kompozit denemelerine devam edilmiştir. Bu denemeler sonucunda üretilen malzemelerin faz analizleri XRD ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.38’ de verilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde referans CuS_2 (00-002-1294) ile eşleştirilen kompozitlerin istenilen kristal yapıda ve fazda oluşmadığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak bakır temelli dörtlü bileşiklerde olduğu gibi CNT katkısının kristal yapı oluşumu sırasında atomik çarpılmaya sebep olduğu ve istenilen kristal yapı ve fazlarda parçacıkların oluşumuna imkân vermediği değerlendirilmiştir.

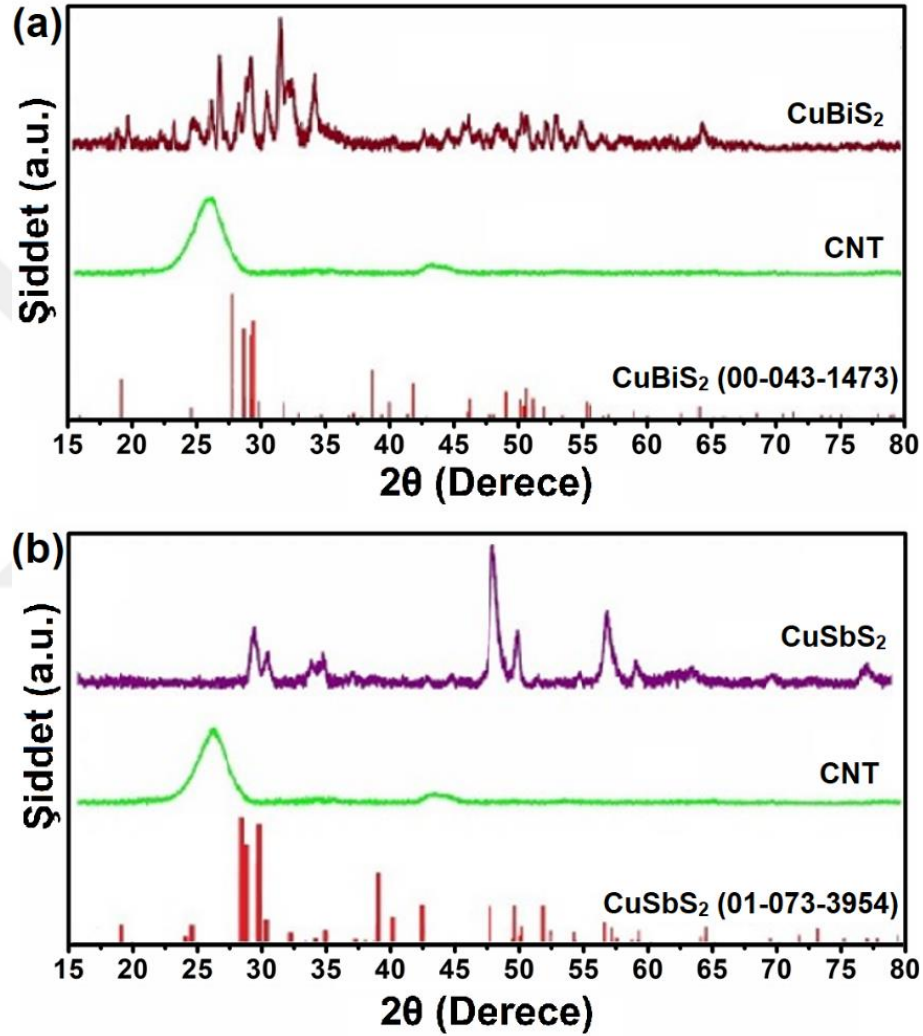


Şekil 4.38. Kompozit CNT-CuXS sentezlerine ait XRD analiz sonuçları

4.3.4. CNT-CuBiS₂ ve CNT-CuSbS₂ kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları

Tez kapsamında üretilen CuBiS_2 ve CuSbS_2 bileşiklerinin kompozit denemeleri de gerçekleştirilmiş ve bu denemelere ait XRD desenleri Şekil 4.39(a-b)’ de verilmiştir. CNT- CuBiS_2 kompozit denemesine ait kırınım deseni incelendiğinde, üretilen malzemelere ait kırınım piklerinin, referans kristal yapı ile eşleşmediği görülmüştür. İstenilen kristal yapı ve fazda parçacıkların oluşmaması, bizmut elementi ile

gerçekleştirilen sentezlerde bizmutun bir diğer başlangıç maddesi olan bakır ile bağ yapmakta zorlanmasına ve CNT katkısının kristal yapı oluşumu sırasında atomik çarpılmaya sebebiyet vermesine bağlanmıştır. CuSbS_2 'nin kompozit denemesine ait XRD analiz sonucundan ise (Şekil 4.39(b)), referans kristal yapıya (CuSbS_2 (pdf no:01-073-3954)) ait bazı piklerin kırınım deseninde mevcut olduğu ancak istenilen düzeyde saf bir kristal yapının elde edilemediği görülmüştür.

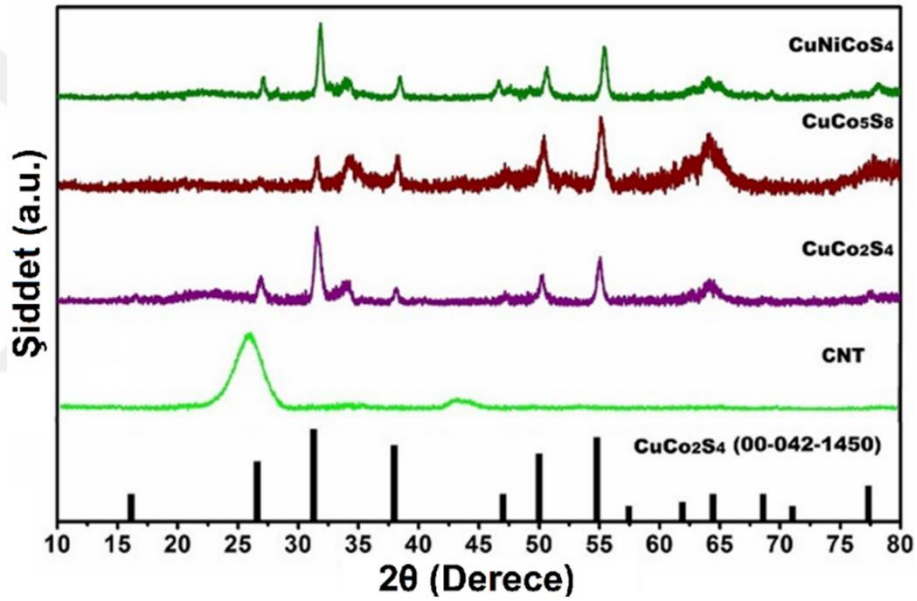


Şekil 4.39. Kompozit CNT- CuBiS_2 (a), kompozit CNT- CuSbS_2 (b) sentezlerine ait XRD analiz sonuçları

4.3.5. CNT- CuCo_2S_4 , CNT- CuCo_5S_8 ve CNT- CuNiCoS_4 kompozitlerinin sentez ve karakterizasyon çalışma sonuçları

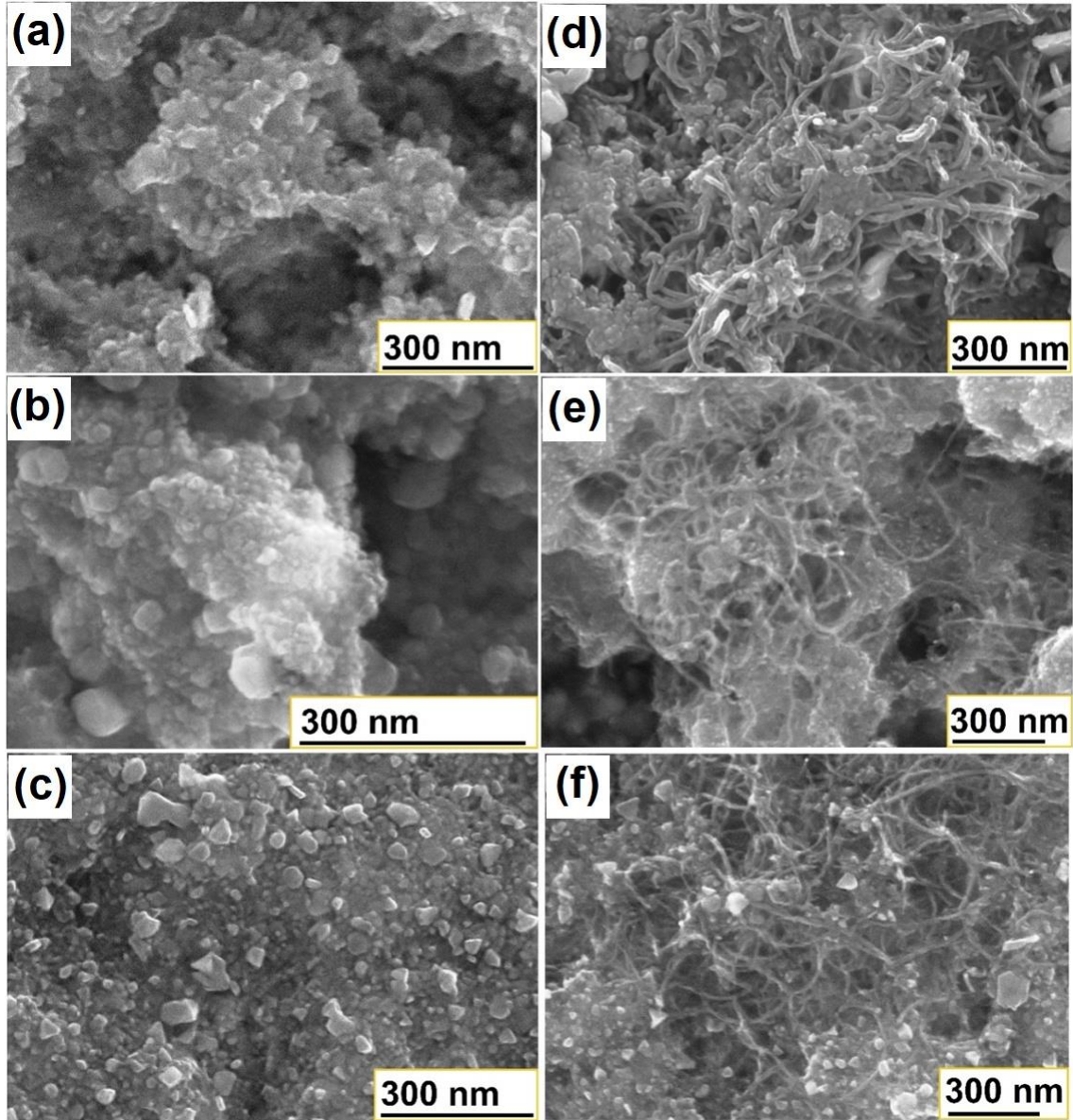
Üretimi gerçekleştirilen CNT-Tiyospinel kompozit yapıların faz ve kristal yapı analizleri X-ışını kırınım difraktometresi ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar

Şekil 4.40' da verilmiştir. Nano-kompozit yapıların XRD kırınım desenleri incelendiğinde, 26,6, 31,3, 38,01, 47, 50 ve 54,8°deki şiddetli pikler sırasıyla tiyospinel fazlarına ait (022), (113), (004), (224), (115) ve (044) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS 00-042-1450). Sentez denemesi gerçekleştirilen üç yapı içinde benzer kırınım desenleri gözlemlenmiştir. Malzemelerdeki kompozisyon farklılıklarından dolayı beklenildiği gibi kırınım piklerinde çok küçük kaymalar gözlemlenmiştir. Bununla beraber, üretilen her üç malzemeye ait XRD desenleri (Şekil 4.40) detaylı bir şekilde incelendiğinde, yaklaşık 33° civarında standart kırınım deseni harici bir pik gözlemlenmiştir. Buna rağmen diğer denemelerle kıyaslandığında tiyospinel malzemelerin kompozitlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği düşünülebilir.



Şekil 4.40. Kompozit CNT-Tiyospinel sentezlerine ait XRD analiz sonuçları

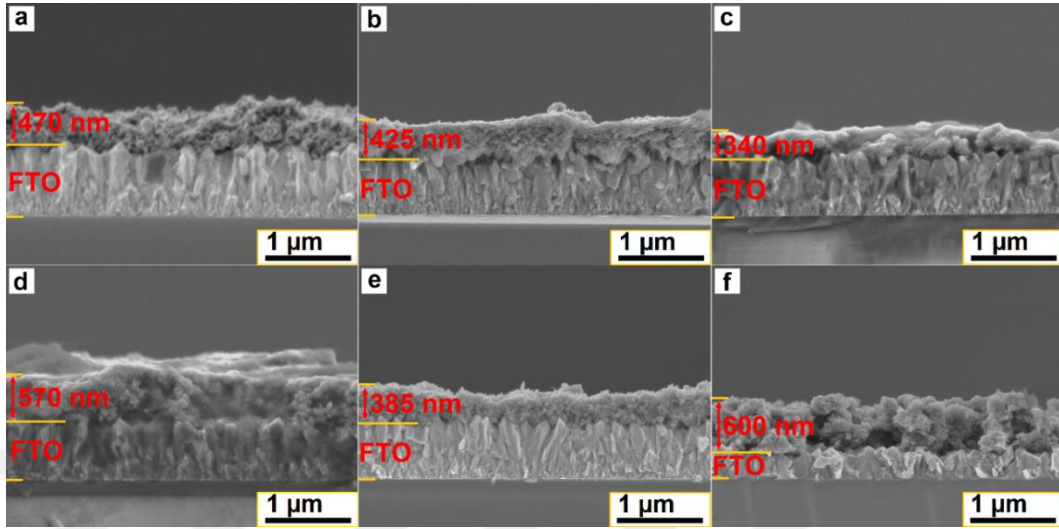
Tiyospinel nano-parçacıklar ve CNT destekli kompozitleri ince film olarak FTO camlar üzerine kaplanmış ve bu filmlerin yapısal karakterizasyonları SEM analizleriyle incelenmiştir. Saf nanokristaller ile CNT destekli kompozitlerinin morfolojik özelliklerinin kıyaslanabilmesi için SEM yüzey görüntüleri birleştirilerek verilmiştir. Bu görüntülere göre, saf nano-parçacıkların düzgün olmayan topaklanmış şekillerde film oluşturduğu görülürken (Şekil 4.41 (a-b-c)), CNT-tiyospinel kompozitlerin ise (Şekil 4.41(d-e-f)) birbirleriyle heterojen bir şekilde karıştığı görülmektedir. Ayrıca nano-parçacıkların CNT'yi topaklanmış bir şekilde kapladığı ve CNT'lerin birbiriyle temas halinde oldukları da anlaşılmaktadır.



Şekil 4.41. CuCo_2S_4 (a) CuCo_5S_8 (b) CuNiCoS_4 (c) nano-parçacıklarının ve CNT- CuCo_2S_4 (d), CNT- CuCo_5S_8 (e), CNT- CuNiCoS_4 (f) kompozitlerin SEM görüntüleri.

Tiyospinel nano-parçacıklarının ve CNT destekli kompozitlerinin ince filmlerine ait kesit alan SEM görüntüleri Şekil 4.42’de verilmiştir. Nano-parçacıklar ile kompozit filmler, aynı koşullarda üretilmesine rağmen, Şekil 4.42’de de görülebileceği gibi kaplama işlemi sonucunda tüm numuneler için farklı kalınlıklarda filmler oluşmuştur. Üretilen filmlerin ortalama kalınlıkları CuCo_2S_4 için 470 nm, CuNiCoS_4 için 425 nm, CuCo_5S_8 için 340, CNT- CuCo_2S_4 için 570 nm, CNT- CuNiCoS_4 için 385 nm ve CNT- CuCo_5S_8 için 600 nm olarak ölçülmüştür. Eşit kalınlıkta filmlerin üretilmesi için birçok deneme yapılmasına rağmen film kalınlıkları açısından tutarlı bir sonuç elde

edilememiştir. Bu nedenle BDGH çalışmalarına filmlerin bu halleriyle devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.42. CuCo_2S_4 (a) CuNiCoS_4 (b) CuCo_5S_8 (c) nano-parçacıklarının ve CNT- CuCo_2S_4 (d) CNT- CuNiCoS_4 (e) CNT- CuCo_5S_8 (f) kompozitlerinin kesit alan SEM görüntüsü.

4.4. Boya Duyarlı Güneş Hücresi (BDGH) Sonuçları

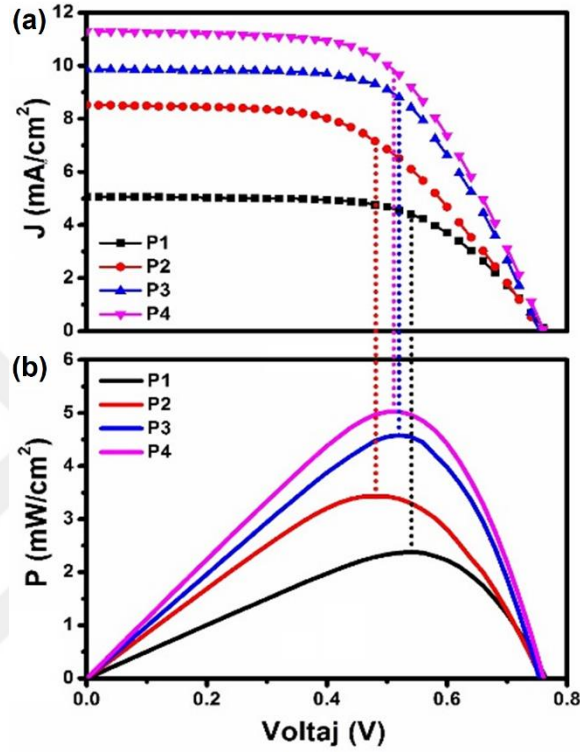
Güneş hücresi çalışmalarına öncelikle çalışma elektrotlarının optimizasyonu ile başlanmıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen ön çalışmalar ile yüksek verimde hücrelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmalarda, TiO_2 pasta kompakt tabaka ile kaplı FTO cam üzerine, sıyırma yöntemiyle bir (P1), iki (P2) ve üç (P3) kez kaplanarak farklı kalınlıkta TiO_2 filmler üretilmiştir. P3 çalışma elektrotundan iyi verim elde edilmesinin ardından, verimi daha da arttırmak için TiO_2 pasta kaplandıktan sonra üzerine tekrar kompakt tabaka kaplanarak yeni bir TiO_2 film (P4) üretilmiştir. Üretilen bütün çalışma elektrotların performansları, karşıt elektrot olarak Pt kullanılarak incelenmiş ve bu güneş hücrelerine ait akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafikleri Şekil 4.43’ de verilmiştir.

$$P_{\max} = J_m \times V_m \quad (4.7)$$

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (4.8)$$

$$\% \eta = \frac{P_{\max}}{P_{\min}} \times 100 \quad (4.9)$$

Güneş hücresinin performansını belirleyen, açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), maksimum güç yoğunluğu (P_{maks}), maksimum akım yoğunluğu (J_m), maksimum gerilim (V_m) ve doluluk faktörü (FF) gibi parametreler bu grafiklerden tespit edilmiş ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. Bu parametreler yardımıyla, yukarıda verilen denklemlerden, güneş hücresi güç dönüşüm verimleri (η) hesaplanmıştır.



Şekil 4.43. Farklı TiO_2 pastalar ile üretilmiş BDGH’lerine ait J-V (a) ve P-V (b) grafikleri

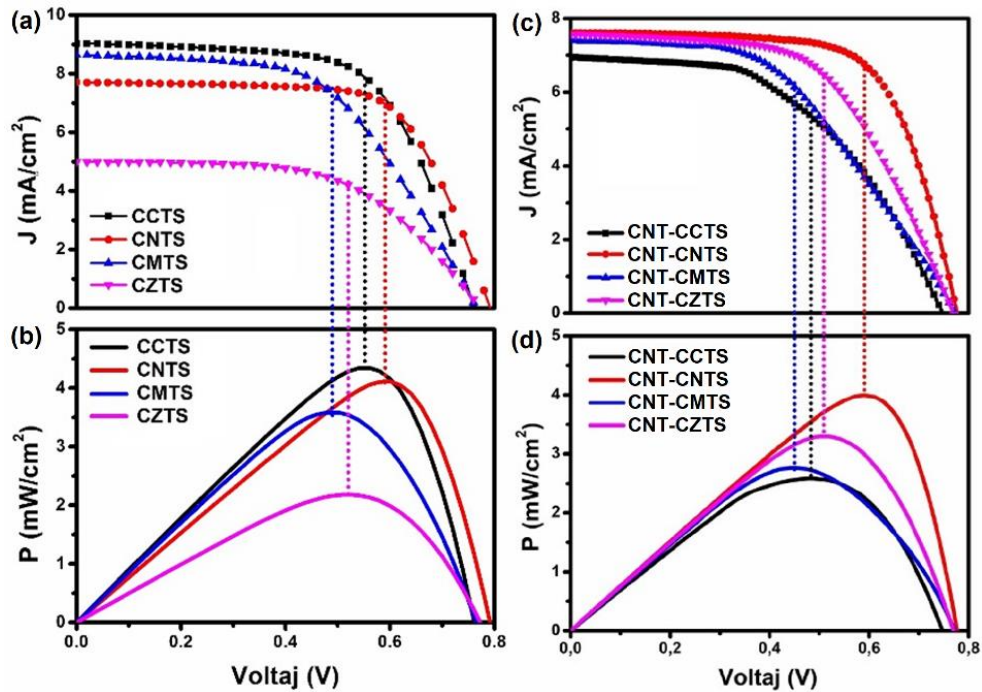
Çizelge 4.3. Farklı katmanlarda kaplanmış TiO_2 pasta ile üretilmiş BDGH’lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{maks} (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{sh}(\Omega.cm^2)$
P1	5,07	0,76	2,38	0,62	2,38	39,841	4527,079
P2	8,52	0,76	3,43	0,53	3,43	35,026	2408,617
P3	9,87	0,76	4,58	0,61	4,58	21,304	4074,946
P4	11,30	0,76	5,03	0,59	5,03	21,313	1792,574

Yapılan ölçüm ve hesaplamalar sonucunda elde edilen güneş hücresi performans değerleri Çizelge 4.3’ de verilmiştir. Bu veriler detaylı bir şekilde incelendiğinde TiO_2 pastanın katman sayısının artmasıyla seri direncin (R_s) azaldığı görülmektedir. Bu direnç ara yüzeylerde oluştuğu için yük transferini engelleyici yönde bir etkisi vardır.

Bu nedenle düşük R_s değerlerinde akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bunlara ek olarak TiO_2 pastalarının kaplama işleminden sonra, üretilen filmlerin üzerine tekrar kompakt TiO_2 katmanının kaplanması da akım yoğunluğunun artmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir. Diğer bir önemli parametre de paralel dirençtir (R_{sh}). İdeal bir fotovoltaik sistemde R_{sh} değeri sonsuzdur. Bu direncin yüksek olması, kısa devre durumunun önüne geçerek, akım kayıplarını minimuma indirir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, bu parametrelerin etkisiyle de en yüksek güç dönüşüm verimi P4 kodlu çalışma elektrotuyla üretilmiş güneş hücreleriyle elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda bu şekilde hazırlanan çalışma elektrotları kullanılmıştır.

TiO_2 çalışma elektrotunun optimizasyon çalışmaları sonrasında, tez kapsamında üretilen malzemelerin BDGH'lerindeki performansları incelenmiştir. Bu malzemelerden çubuksu şekillerde üretilmiş CXTS nano-parçacıkları ve CNT katkılı kompozitleri BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bu güneş hücrelerine ait J-V ve P-V grafikleri Şekil 4.44' de verilmiştir. Bu grafiklerin yardımıyla elde edilmiş güneş hücresi parametreleri ise Çizelge 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.44. Karşıt elektrot olarak CXTS ve CNT-CXTS filmlerin kullanıldığı BDGH'lerine ait J-V (a-c) ve P-V (b-d) grafikleri

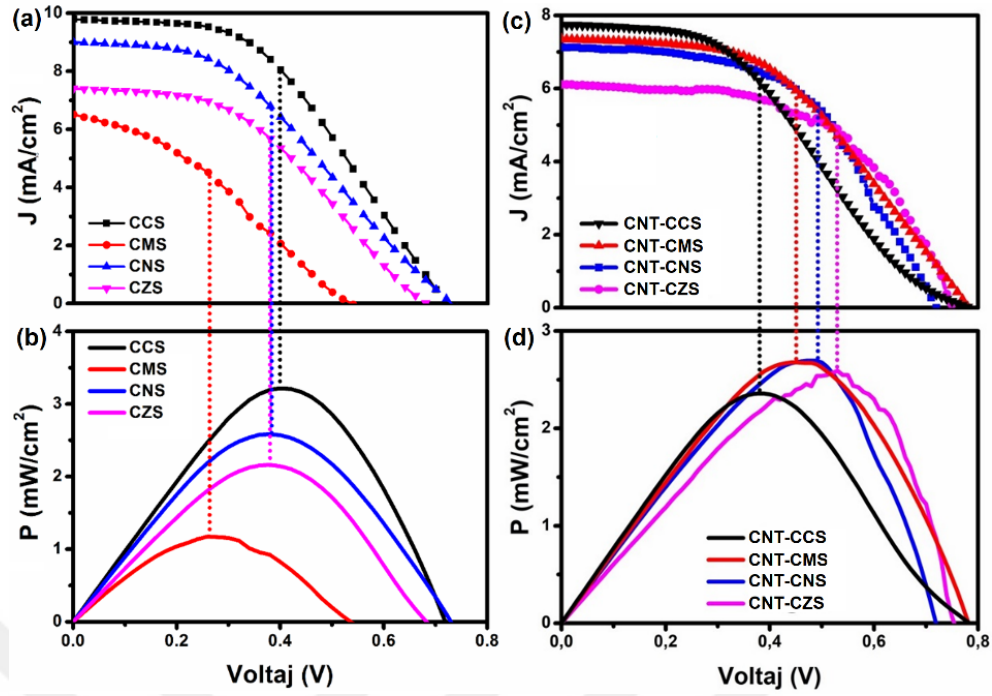
Aynı şartlarda üretilen karşıt elektrotların performansları kıyaslandığında, %4,35'lik güç dönüşüm verimiyle, CCTS karşıt elektrotunun en iyi performansa sahip

olduğu tespit edilmiştir. CCTS nano-parçacıkları ile üretimi gerçekleştirilen ince filmlerin kullanıldığı hücre verimlerinin diğer CXTS kristal yapılarına göre yüksek olması, CCTS'nin parçacık boyutunun küçük olması ve dolayısıyla yüzey alanının da yüksek olması ile yük transferinin daha fazla alternatif yoldan gerçekleşmiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca bu malzemelerin TGA ve FTIR analiz sonuçları incelendiğinde sentezlerden kaynaklı organik malzeme kalıntılarının CCTS ve CNTS'de diğerlerine nazaran daha az olduğu görülmektedir. Üretilen filmlerde elektron transferini engelleyecek yalıtkan yüzey aktif maddelerin az olması ile elektron transferinin daha kolay gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu nedenle CCTS ve CNTS'de diğer CXTS'lere göre daha yüksek verimler elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. Karşıt elektrot olarak CXTS ve CNT-CXTS filmlerin kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaiik performans değerleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{maks} (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
CCTS	9,03	0,76	4,35	0,63	4,35	19,346	1401,339
CNT-CCTS	6,94	0,75	2,60	0,50	2,60	37,594	1427,104
CNTS	7,71	0,80	4,11	0,67	4,11	22,23	3202,07
CNT-CNTS	7,60	0,78	3,97	0,67	3,97	18,292	3901,708
CMTS	8,64	0,76	3,59	0,55	3,59	34,710	1251,737
CNT-CMTS	7,40	0,77	2,74	0,48	2,74	49,020	1767,721
CZTS	4,99	0,78	2,19	0,56	2,19	49,90	10974,395
CNT-CZTS	7,56	0,77	3,31	0,57	3,31	32,595	1695,703

CNT katkılı CXTS kompozitlerinin güç dönüşüm verimleri incelendiğinde, CNT katkısı sonrası CCTS ve CMTS tabanlı hücrelerin, R_s değerlerinin arttığı ve buna bağlı olarak da FF değerlerinin düştüğü analiz edilmiştir. Bununla beraber, CZTS nano-parçacıklarına CNT katkılanmasıyla ise R_s değerinin azaldığı ve akım yoğunluğunun da arttığı belirlenmiştir. Güneş hücre parametrelerindeki bu değişimler doğrudan güneş hücresinin performansını etkileyerek, CZTS tabanlı hücrelerin veriminin artmasına neden olurken, CCTS ve CMTS tabanlı hücrelerin veriminin ise düşmesine sebep olmuştur. Bu verim değerindeki düşüklük CCTS ve CMTS kristal yapıları ile CNT'nin homojen bir şekilde karışmamasına, kullanılan CNT miktarının elektron transferi üzerinde olumsuz etki sağlamasına ve nihai olarak yük transfer direncinin artırmasına atfedilmiştir (Zheng ve ark., 2015; Younas ve ark., 2019).



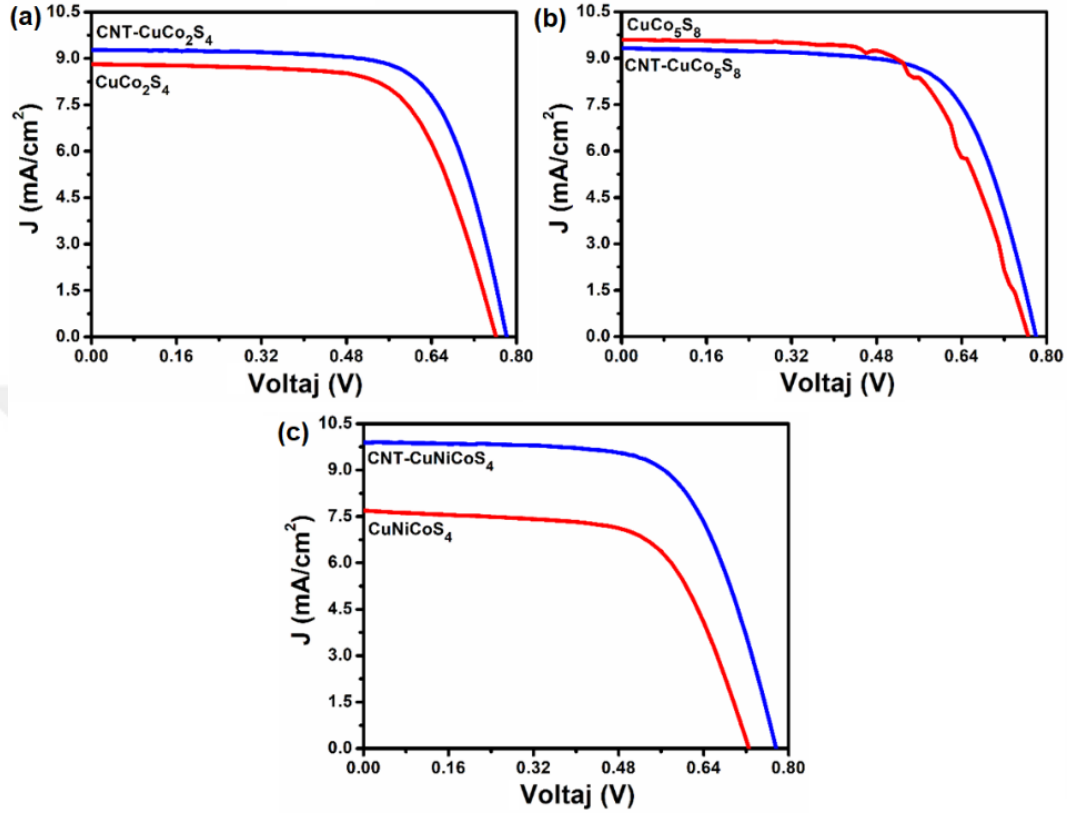
Şekil 4.45. Karşıt elektrot olarak CXS ve CNT-CXS filmlerin kullanıldığı BDGH'lerine ait J-V (a-c) ve P-V (b-d) grafikleri

Çizelge 4.5. Karşıt elektrot olarak CXS ve CNT-CXS filmlerin kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaik performans değerleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{maks} (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
CCS	9,80	0,72	3,22	0,46	3,22	38,139	1582,278
CNT-CCS	7,74	0,78	2,36	0,39	2,36	53,879	1303,490
CNS	9,00	0,72	2,58	0,40	2,58	53,305	1232,123
CNT-CNS	7,13	0,72	2,72	0,53	2,72	42,70	1138,77
CMS	6,52	0,54	1,17	0,33	1,17	59,277	198,413
CNT-CMS	7,36	0,78	2,69	0,47	2,69	53,879	1328,346
CZS	7,40	0,68	2,16	0,43	2,16	50,251	952,381
CNT-CZS	6,11	0,75	2,60	0,57	2,60	39,714	1261,066

Tez kapsamında çubuksu şekillerde üretilen ve BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak kullanılan diğer malzemeler ise CXS ve CNT-CXS'lerdir. Bu malzemelere ait J-V ve P-V grafikleri Şekil 4.45' de ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.5' de verilmiştir. J-V ve P-V analizleri sonucunda, CCS nano-parçacık temelli hücrelerin en düşük R_s ve en yüksek R_{sh} değerine sahip oldukları görülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucunda CCS, CNS, CZS ve CMS güç dönüşüm verimlilikleri sırasıyla %3,22, %2,58, %2,16 ve %1,17 olarak hesaplanmıştır. Kompozit CNT-CXS yapıların güç dönüşüm verimlilikleri

ise, CNT-CNS için %2,72, CNT-CMS için %2,69, CNT-CZS için %2,60 ve CNT-CCS için %2,36 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu verim değerlerindeki farklılıklar, sentezlenen malzemelerin elektrokatalitik aktivitelerindeki değişimlere atfedilmiştir.



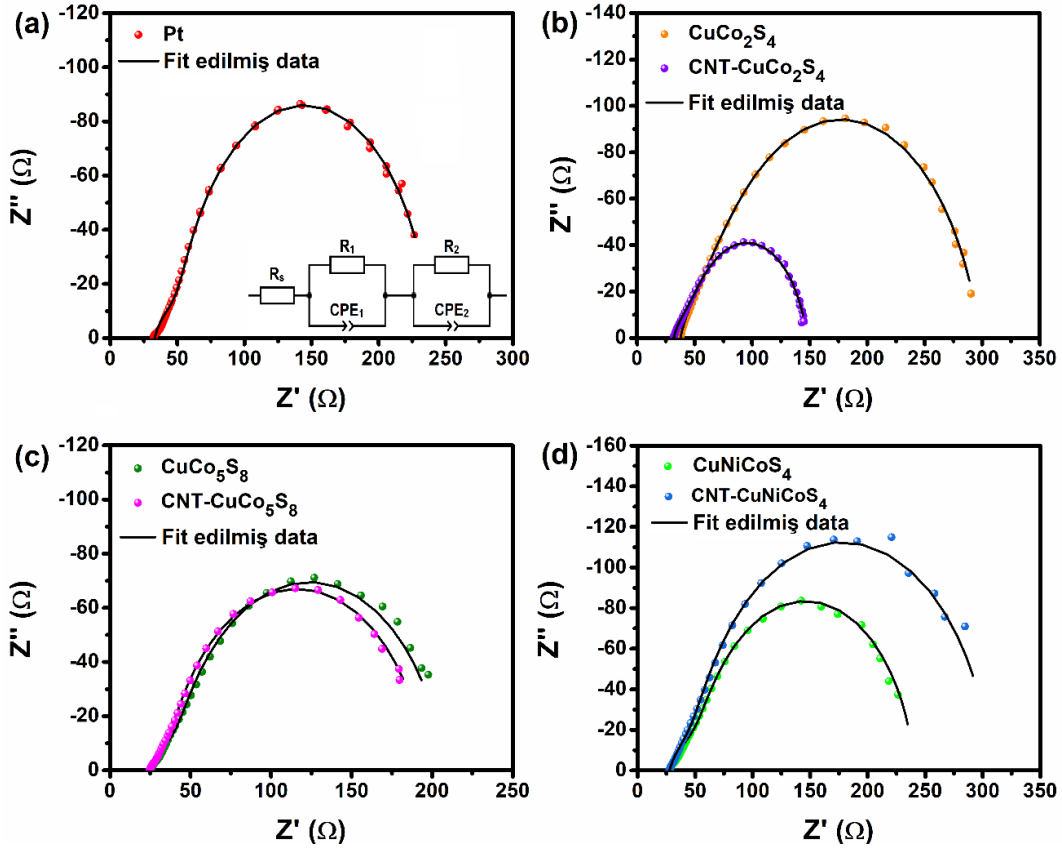
Şekil 4.46. Saf ve kompozit CuCo_2S_4 (a), CuCo_5S_8 (b), CuNiCoS_4 (c) karşıt elektrotlarına ait J-V grafikleri

Çizelge 4.6. Saf ve kompozit tiyospinel ince filmlerin karşıt elektrot olarak kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaik performans değerleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{maks} (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{CE} (Ω)	R_{ct} (Ω)
CuCo_2S_4	8,82	0,76	4,51	0,67	4,51	37,60	4,30	231,0
CNT- CuCo_2S_4	9,29	0,78	4,99	0,69	4,99	31,70	4,20	107,9
CuCo_5S_8	9,60	0,77	4,69	0,63	4,69	25,40	3,60	150,0
CNT- CuCo_5S_8	9,34	0,78	4,78	0,66	4,78	24,50	2,90	136,6
CuNiCoS_4	7,69	0,72	3,60	0,65	3,60	27,80	4,60	172,6
CNT- CuNiCoS_4	9,91	0,77	4,92	0,66	4,92	27,50	3,10	205,4

Tez kapsamında sentezleri gerçekleştirilen CuCo_5S_8 , CuCo_2S_4 ve CuNiCoS_4 nano-parçacıkları ve bu malzemelerin CNT destekli kompozitleri de BDGH'lerinde

karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bu malzemelere ait güneş hücresi parametreleri Çizelge 4.6'da, J-V ve P-V grafikleri ise Şekil 4.46' da verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, tez kapsamında üretimi gerçekleştirilen bütün malzemeler arasında platine en yakın güç dönüşüm verimliliğinin bu malzemelerden elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlar, malzemelere ait TEM görüntüleriyle bağlantılı olarak yorumlanmıştır. Bu bağlamda, tez kapsamında üretilen malzemeler arasında en küçük tane boyutlarına ve dolayısıyla da en yüksek yüzey alanına sahip olmaları, bu parçacıklarda yük transferinin daha fazla alternatif yollardan gerçekleşmesine neden olduğu düşünülmektedir.



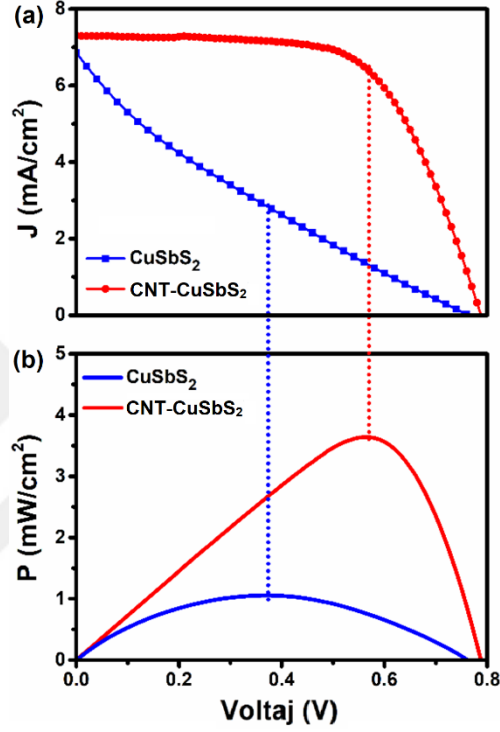
Şekil 4.47. Pt (a), saf ve CNT destekli CuCo_2S_4 (b), CuCo_5S_8 (c), CuNiCoS_4 (d) nano-parçacıklarının Nyquist grafikleri

Tez kapsamında yapılan BDGH çalışmalarında en yüksek güç dönüşüm verimi tiyospinel parçacıklar ve bunların CNT destekli kompozitlerinden elde edilmiştir. Bu nedenle diğer malzemelerin R_s ve R_{sh} değerleri J-V grafiğinden hesaplanmışken, tiyospineller için bu değerlerin tespiti ve eşdeğer devrenin belirlenmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil

4.47). Hücrelere ait Nyquist grafikleri, Voc değerine yakın bir bias voltajı (0,7 V) uygulanarak elde edilmiştir. Üretilen güneş hücrelerinin elektronik devrelerinin belirlenmesi için elde edilen Nyquist grafiği fit edilmiş ve tahmin edilen eşdeğer devre Şekil 4.47' de verilmiştir. Bu eşdeğer devre R_s , R_1 , R_2 , CPE_1 ve CPE_2 gibi çeşitli devre elemanlarından oluşmaktadır. Burada R_s , FTO'nun katman direnci ve ohmik direnç olmak üzere devrenin toplam seri direncini temsil eder. R_1 ve CPE_1 karşıt elektrotta ait direnç ve kapasitans iken, R_2 ve CPE_2 ise karşıt elektrot/elektrolit ara yüzeyine ait direnç ve kapasitansdır. Hesaplamaları gerçekleştirilen direnç değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.47'de görüldüğü gibi elde edilen Nyquist grafiklerinin hepsi iki yarım daireden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire (sol yarım daire) karşıt elektrotun yük transfer direnciyle alakalıdır (R_1) ve bu direncin CNT eklenmesiyle azaldığı görülmektedir. Bu da CNT destekli kompozitlerde elektron iletiminin saf nano-parçacıklardan daha iyi olduğunu göstermektedir. Buna bağlı olarak J_{sc} ve FF değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Düşük frekans bölgesindeki yarım daire (sağ yarım daire) karşıt elektrot ile elektrolit arasındaki direnci (R_2) temsil etmektedir. Burada da ilk yarım kürelerde olduğu gibi CNT'nin eklenmesiyle dirençlerin azaldığı görülmektedir. Fakat bu durum Ni içeren kristal yapılarda tam tersi bir şekilde gerçekleşmiştir. SEM kesit alan görüntülerinden de açıkça görülebileceği gibi her iki film de aynı şartlarda kaplanmasına rağmen, CNT-CuNiCoS₄ filmlerinin saf nano-parçacıklara göre daha ince olduğu anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak CNT-CuNiCoS₄ karşıt elektrotlarının daha sıkı bir şekilde katman oluşturmaya, yüzey alanının azalmasına ve elektrolitin karşıt elektrotta daha az difüze olmasına neden olmaktadır. Bu da CNT-CuNiCoS₄ karşıt elektrotlarından daha az güç dönüşüm verimi elde edilmesine neden olmuştur. Sonuç olarak hesaplanan empedans verileri, tiyospinel temelli güneş hücrelerinin, Pt temelli güneş hücrelerine alternatif olabileceğini göstermektedir.

Son olarak CuSbS₂ nano-parçacıkları ve bunların kompozitleri BDGH' lerinde karşıt elektrot olarak kullanılmış ve güneş hücrelerindeki performansları incelenmiştir. Hesaplanan güneş hücresi parametreleri Çizelge 4.7' de, elde edilen grafikler ise Şekil 4.48' de verilmiştir. Bu sonuçlar detaylı bir şekilde incelendiğinde, CuSbS₂ tabanlı güneş hücrelerinin R_s değerinin olması gerekenden yüksek iken R_{sh} değerinin ise olması gerekenden düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle elde edilen J-V grafiği de ideal bir güneş hücresinin J-V grafiğinden oldukça farklıdır. Bunların yanı sıra sıyırma yöntemiyle ve ortama CNT eklenmesiyle üretilen CNT katkılı CuSbS₂ kompozitleri de karşıt elektrot olarak kullanılmış ve güç dönüşüm verimlilikleri incelenmiştir. Elde

edilen sonuçlar incelendiğinde FF ve R_{sh} değerinde ciddi bir artış gözlemlenirken, R_s değerinin de önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Aygıt parametrelerindeki bu değişimler, CNT'nin eklenmesiyle temas yüzey alanının artmasından ve elektron transferinin daha kolay gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle CNT CuSbS₂ kristal yapısına eklenmesi, güneş hücresi verimlerinin gözle görülür bir biçimde artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.48. Saf ve kompozit CuSbS₂ karşıt elektrotlarına ait J-V (a) ve P-V (b) grafikleri.

Çizelge 4.7. Saf ve kompozit CuSbS₂ ince filmlerin karşıt elektrot olarak kullanıldığı BDGH'lerine ait fotovoltaik performans değerleri.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{maks} (mW/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
CuSbS ₂	6,86	0,76	1,06	0,202	1,06	135,685	66,845
CNT-CuSbS ₂	7,30	0,79	3,63	0,63	3,63	25,954	4463,250

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

- ❖ **Sentez Sonuçları;** Tez kapsamında birçok farklı şekil ve kompozisyona sahip nano-parçacıklar, sıcak besleme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu bağlamda gerçekleştirilen sentez çalışmaları sonuçları şu şekildedir;
 - 10 ila 40 nm arasında değişen boyutlara sahip $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ kompozisyonlarındaki kristal yapılar nano-çubuksu şekillerde başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve rapor edilmiştir.
 - Birçok optimizasyon çalışmasından sonra CuZnS , CuCoS , CuMnS , CuNiS kompozisyonlarındaki üçlü bileşikler çubuksu şekillerde üretilmiştir. Bu sentezlerde kullanılan sülfür kaynağı kadar başlangıç madde oranlarının da şekil üzerinde büyük etkiye sahip olduğu ilk defa bu tez kapsamında rapor edilmiştir.
 - Farklı şekillere sahip (çubuk-küre-üçgen) CuSbS_2 nano-parçacıkları sıcak besleme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu çalışmada, yüzey aktif maddenin saflık derecesine, sülfür kaynağı çeşidi ve miktarına göre şekil kontrolünün sağlanabileceği gösterilmiştir.
 - Tezde üretimi gerçekleştirilen bütün nano-parçacıkların kompozit üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan denemelerde sıcaklık-süre-başlangıç madde oranları optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ancak, denemesi gerçekleştirilen bütün malzemeler içerisinde sadece $\text{CNT-CuCo}_2\text{S}_4$, $\text{CNT-CuCo}_5\text{S}_8$ ve CNT-CuNiCoS_4 kompozit yapıları saf denilebilecek şekilde elde edilebilmiştir.
- ❖ **Güneş Hücre Sonuçları;** Tez kapsamında üretilen dörtlü ve üçlü nano-parçacıklar ve bunların CNT katkılı kompozitleri boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalara ait sonuçlar;
 - Bütün güneş hücresi denemelerinde en yüksek güç dönüşüm değerleri Co ve Ni ihtiva eden kristal yapıların karşıt elektrot olarak kullanıldığı hücrelerde gözlemlenmiştir. CXTS kristal yapıları içerisinde en yüksek verim $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$; CXS kristal yapıları içerisinde en yüksek verim CuCoS ; tiyospinel yapılar içerisinde en yüksek verim $\text{CNT-CuCo}_2\text{S}_4$ kompozitlerinden elde edilmiştir.

- BDGH sonuçlarından, üretilen malzemelerin karşıt elektrotlarının platine alternatif olabilecek potansiyellerde olduğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

- Tez kapsamında kullanılan yüzey aktif maddeler uzun zincir yapısına sahip moleküllerdir ve bu moleküller hücrelerde elektriksel iletkenliği azaltmaktadır. Bu kapsamda daha kısa zincir molekül yapısına sahip moleküller ile ligand değişimi yapılarak elektrik iletkenlikleri iyileştirilip ve buna bağlı olarak da hücre verimliliği değerleri arttırılabilir.
- Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere karşıt elektrotların kaplama kalınlığı optimize edilerek daha verimli güneş hücreleri elde edilebilir.
- Bilindiği gibi CNT katkılı kompozitlerde CNT miktarı hayati önem taşımaktadır. Fazla veya az CNT kullanıldığında verim değerlerinde artışlardan ziyade düşüş eğilimleri gözlemlenmektedir. Bu kapsamda, CNT katkılı kompozit karşıt elektrotlarda katkı oranının optimize edilmesi güç dönüşüm veriminin artmasına yardımcı olabileceğinden bu doğrultuda çalışmalar yapılabilir.
- Elde edilen olumlu sonuçlar göz önüne alındığında bu malzemelerin farklı enerji uygulamalarında (yakıt pili, karbondioksit indirgeme, vb.) kullanılabilecekleri öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Reuter, K. B., Gunawan, O., Guo, L., Romankiw, L. T. ve Deligianni, H., 2012, A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell, *Advanced Energy Materials*, 2 (2), 253-259.
- Ahmoum, H., Chelvanathan, P., Su'ait, M. S., Boughrara, M., Li, G., Al-Waeli, A. H. A., Sopian, K., Kerouad, M. ve Amin, N., 2020, Impact of preheating environment on microstructural and optoelectronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films deposited by spin-coating, *Superlattices and Microstructures*, 140, 106452.
- Banerjee, M., Chongad, L. ve Sharma, A., 2013, Structural and optical properties of pure and copper doped NiS nanoparticles, *Res. J. Recent Sci*, 2, 326-329.
- Baptayev, B., Mustazheb, D., Abilova, Z. ve Balanay, M. P., 2020, Nanostructured flower-shaped CuCo_2S_4 as a Pt-free counter-electrode for dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications*, 56 (81), 12190-12193.
- Baskaran, P., Nisha, K. D., Harish, S., Prabakaran, S., Navaneethan, M., Archana, J., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C. ve Ikeda, H., 2021, High-performance electrocatalytic and cationic substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a low-cost counter electrode for Pt-free dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Science*, 56 (6), 4135-4150.
- Chesman, A. S. R., van Embden, J., Della Gaspera, E., Duffy, N. W., Webster, N. A. S. ve Jasieniak, J. J., 2014, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ Nanocrystals from air-stable precursors for sintered thin film alloys, *Chemistry of Materials*, 26 (19), 5482-5491.
- Coughlan, C. ve Ryan, K. M., 2015, Complete study of the composition and shape evolution in the synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) semiconductor nanocrystals, *CrystEngComm*, 17 (36), 6914-6922.
- Cui, Y., Deng, R., Wang, G. ve Pan, D., 2012a, A general strategy for synthesis of quaternary semiconductor Cu_2MSnS_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (43), 23136-23140.
- Cui, Y., Wang, G. ve Pan, D., 2012b, Synthesis and photoresponse of novel $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ semiconductor nanorods, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (25), 12471-12473.
- Dakshana, M., Meyvel, S., Malarvizhi, M., Sathya, P., Ramesh, R., Prabhu, S. ve Silambarasan, M., 2020, Facile synthesis of CuCo_2S_4 nanoparticles as a faradaic electrode for high performance supercapacitor applications, *Vacuum*, 174, 109218.
- Daranfed, W., Aida, M. S., Attaf, N., Bougdira, J. ve Rinnert, H., 2017, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by ultrasonic spray pyrolysis, In: *Properties and Characterization of Modern Materials*, Eds: Öchsner, A. ve Altenbach, H., Singapore: Springer Singapore, p. 325-331.
- Das, S., Sa, K., Alam, I. ve Mahanandia, P., 2019, Enhancement of photocurrent in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ quantum dot-anchored multi-walled carbon nanotube for solar cell application, *Journal of Materials Science*, 54 (11), 8542-8555.
- Fan, F.-J., Wu, L., Gong, M., Chen, S. Y., Liu, G. Y., Yao, H.-B., Liang, H.-W., Wang, Y.-X. ve Yu, S.-H., 2012, Linearly arranged polytypic CZTSSe nanocrystals, *Scientific Reports*, 2 (1), 952.
- Gasparotto, A., Barreca, D., Bekermann, D., Devi, A., Fischer, R. A., Fornasiero, P., Gombac, V., Lebedev, O. I., Maccato, C. ve Montini, T., 2011, F-doped Co_3O_4 photocatalysts for sustainable H_2 generation from water/ethanol, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (48), 19362-19365.

- Hou, L., Hua, H., Bao, R., Chen, Z., Yang, C., Zhu, S., Pang, G., Tong, L., Yuan, C. ve Zhang, X., 2016, Anion-Exchange Formation of Hollow NiCo₂S₄ Nanoboxes from Mesocrystalline Nickel Cobalt Carbonate Nanocubes towards Enhanced Pseudocapacitive Properties, *ChemPlusChem*, 81 (6), 557.
- Hsiang, H.-I., Yang, C.-T. ve Tu, J.-H., 2016, Characterization of CuSbSe₂ crystallites synthesized using a hot injection method, *RSC Advances*, 6 (101), 99297-99305.
- Hu, J., Lu, Q., Deng, B., Tang, K., Qian, Y., Li, Y., Zhou, G. ve Liu, X., 1999, A hydrothermal reaction to synthesize CuFeS₂ nanorods, *Inorganic Chemistry Communications*, 2 (12), 569-571.
- Huang, P.-C., Yang, W.-C. ve Lee, M.-W., 2013, AgBiS₂ Semiconductor-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (36), 18308-18314.
- Jha, A., Thapa, R. ve Chattopadhyay, K., 2012, Structural transformation from Mn₃O₄ nanorods to nanoparticles and band gap tuning via Zn doping, *Materials Research Bulletin*, 47 (3), 813-819.
- Jia, Z., Cui, Z., Tan, Y., Liu, Z. ve Guo, X., 2019, Bimetal-organic frameworks derived ternary metal sulphide nanoparticles embedded in porous carbon spheres/carbon nanotubes as high-performance lithium storage materials, *Chemical Engineering Journal*, 370, 89-97.
- Krishnaiah, M., Kumar, A., Jin, S. H. ve Park, J. T., 2019, Role of monoethanolamine concentration for physical properties of Cu₂CoSnS₄ nanoparticles via one-pot hydrothermal synthesis: Toward low temperature, high performance nanocrystalline CCTS photodetectors by hybrid UV-vacuum annealing, *Materials Letters*, 254, 9-12.
- Kus, M., Ozel, F., Buyukcelebi, S., Aljabour, A., Erdogan, A., Ersoz, M. ve Sariciftci, N. S., 2015, Colloidal CuZnSnSe_{4-x}S_x nanocrystals for hybrid solar cells, *J Optical Materials*, 39, 103-109.
- Layek, A., Middya, S., Dey, A., Das, M., Datta, J., Banerjee, C. ve Ray, P. P., 2014, Study of resonance energy transfer between MEH-PPV and CuFeS₂ nanoparticle and their application in energy harvesting device, *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 364-369.
- Li, J., wang, X., Liu, R., shi, L., Kamran, M. A., Zhong, H. ve Zou, B., 2014, The length controllable synthesis and near-infrared photoluminescence of one-dimensional ternary Cu₄Bi₄S₉ semiconductor nanobelts, *Materials Research Bulletin*, 49, 180-186.
- Liu, L.-I., Annamalai, K. P. ve Tao, Y.-s., 2016, A hierarchically porous CuCo₂S₄/graphene composite as an electrode material for supercapacitors, *New Carbon Materials*, 31 (3), 336-342.
- Loussot, C., Afanasiev, P., Vrinat, M., Jobic, H. ve Leverd, P. C., 2006, Amorphous Cobalt Oxysulfide as a Hydrogen Trap, *Chemistry of Materials*, 18 (24), 5659-5668.
- Lu, S., Yang, H., Li, F., Wang, Y., Chen, S., Yang, G., Liu, Y. ve Zhang, X., 2018, Element substitution of kesterite Cu₂ZnSnS₄ for efficient counter electrode of dye-sensitized solar cells, *Scientific Reports*, 8 (1), 8714.
- Malik, J. H., Zaman, M. B., Poolla, R., Malik, K. A., Assadullah, I., Bhat, A. A. ve Tomar, R., 2021, Hydrothermal synthesis of tetragonal and wurtzite Cu₂MnSnS₄ nanostructures for multiple applications: Influence of different sulfur reactants on growth and properties, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105438.

- Mantella, V., Varandili, S. B., Pankhurst, J. R. ve Buonsanti, R., 2020, Colloidal synthesis of Cu–M–S (M = V, Cr, Mn) nanocrystals by tuning the copper precursor reactivity, *Chemistry of Materials*, 32 (22), 9780-9786.
- Murali, B. ve Krupanidhi, S. B., 2013, Facile synthesis of Cu₂CoSnS₄ nanoparticles exhibiting red-edge-effect: Application in hybrid photonic devices, 114 (14), 144312.
- Nemala, S. S., Mokurala, K., Bhargava, P. ve Mallick, S., 2016, Cu₂ZnSnS₄/CNT composites as Pt free counter electrodes for dye sensitized solar cells with improved efficiency, *Materials Today: Proceedings*, 3 (6), 1808-1814.
- Nie, L., Wang, H., Liu, S. ve Yuan, R., 2016, Solvothermal synthesis of CuCo₂S₄ Nanoparticles for rechargeable lithium-ion battery anodes, *Chalcogenide Letters*, 13 (12), 555-562.
- Ozel, F., 2016, Earth-abundant quaternary semiconductor Cu₂MSnS₄ (M = Fe, Co, Ni and Mn) nanofibers: Fabrication, characterization and band gap arrangement, *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 157-162.
- Özel, F., Sarılmaz, A., İstanbullu, B., Aljabour, A., Kuş, M. ve Sönmezoğlu, S., 2016, Pentenary chalcogenides nanocrystals as catalytic materials for efficient counter electrodes in dye-synthesized solar cells, *Scientific Reports*, 6 (1), 29207.
- Phaltane, S. A., Vanalakar, S. A., Bhat, T. S., Patil, P. S., Sartale, S. D. ve Kadam, L. D., 2017, Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (11), 8186-8191.
- Poh, T. Y., Ali, N. A. t. B. M., Mac Aogáin, M., Kathawala, M. H., Setyawati, M. I., Ng, K. W. ve Chotirmall, S. H., 2018, Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives, *Particle and Fibre Toxicology*, 15 (1), 46.
- Qi, Y., Qi, H., Li, J. ve Lu, C., 2008, Synthesis, microstructures and UV–vis absorption properties of β-Ni(OH)₂ nanoplates and NiO nanostructures, *Journal of Crystal Growth*, 310 (18), 4221-4225.
- Ramasamy, K., Malik, M. A. ve O'Brien, P., 2011, The chemical vapor deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Chemical Science*, 2 (6), 1170-1172.
- Ramasamy, K., Tien, B., Archana, P. S. ve Gupta, A., 2014, Copper antimony sulfide (CuSbS₂) mesocrystals: A potential counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Materials Letters*, 124, 227-230.
- Rawat, K. ve Shishodia, P. K., 2017, Structural and optical properties of sol gel derived Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 28 (2), 611-617.
- Ren, H., Wang, M., Li, Z., Laffir, F., Brennan, G., Sun, Y., Stokes, K., Geaney, H., O'Reilly, E. J., Gao, P., Liu, N., McCarthy, C. ve Ryan, K. M., 2019, Synthesis and characterization of CuZnSe₂ nanocrystals in wurtzite, zinc blende, and core–shell polytypes, *Chemistry of Materials*, 31 (24), 10085-10093.
- Saleh, T. A., 2020, Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities, *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067.
- Sarılmaz, A., 2016, Yeni nesil Cu₂MSnSe_{4-x}S_x (M= Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺) Nano alaşımlarının koloidal yöntemle sentezi ve boya duyarlı güneş hücresi uygulamaları, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi*.
- Sarkar, S., Das, B., Midya, P. R., Das, G. C. ve Chattopadhyay, K. K., 2015, Optical and thermoelectric properties of chalcogenide based Cu₂NiSnS₄ nanoparticles synthesized by a novel hydrothermal route, *Materials Letters*, 152, 155-158.

- Shavel, A., Arbiol, J. ve Cabot, A., 2010, Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: Stannite $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Se}_{1+x+2y}$, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (13), 4514-4515.
- Shi, Y., Zhou, Y., Yang, D.-R., Xu, W.-X., Wang, C., Wang, F.-B., Xu, J.-J., Xia, X.-H. ve Chen, H.-Y., 2017, Energy level engineering of MoS_2 by transition-metal doping for accelerating hydrogen evolution reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (43), 15479-15485.
- Shombe, G. B., Khan, M. D., Alenad, A. M., Choi, J., Ingsel, T., Gupta, R. K. ve Revaprasadu, N., 2020, Unusual doping induced phase transitions in NiS via solventless synthesis enabling superior bifunctional electrocatalytic activity, *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (10), 5132-5143.
- Singh, A., Singh, A., Ong, G. K., Jones, M. R., Nordlund, D., Bustillo, K., Ciston, J., Alivisatos, A. P. ve Milliron, D. J., 2017, Dopant mediated assembly of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanorods into atomically coupled 2D sheets in solution, *Nano Letters*, 17 (6), 3421-3428.
- Suriyawong, N., Aragaw, B., Shi, J.-B. ve Lee, M.-W., 2016, Ternary CuBiS_2 nanoparticles as a sensitizer for quantum dot solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science*, 473, 60-65.
- Thompson, M. J., Blakeney, K. J., Cady, S. D., Reichert, M. D., Pilar-Albaladejo, J. D., White, S. T. ve Vela, J., 2016, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanorods doped with tetrahedral, high spin transition metal ions: Mn^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} , *Chemistry of Materials*, 28 (6), 1668-1677.
- Viswanatha, R. ve Sarma, D. D., 2007, Growth of Nanocrystals in Solution, In: *Nanomaterials Chemistry*, Eds, p. 139-170.
- Wang, J.-J., Liu, P. ve Ryan, K. M., 2015, A facile phosphine-free colloidal synthesis of Cu_2SnS_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanorods with a controllable aspect ratio, *Chemical Communications*, 51 (72), 13810-13813.
- Wang, J.-J., Akgul, M. Z., Bi, Y., Christodoulou, S. ve Konstantatos, G., 2017, Low-temperature colloidal synthesis of CuBiS_2 nanocrystals for optoelectronic devices, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (47), 24621-24625.
- Wang, M. X., Wang, L. S., Yue, G. H., Wang, X., Yan, P. X. ve Peng, D. L., 2009, Single crystal of CuFeS_2 nanowires synthesized through solventothermal process, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (1), 147-150.
- Wen, Y., Peng, S., Wang, Z., Hao, J., Qin, T., Lu, S., Zhang, J., He, D., Fan, X. ve Cao, G., 2017, Facile synthesis of ultrathin NiCo_2S_4 nano-petals inspired by blooming buds for high-performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (15), 7144-7152.
- Wiltout, A. M., Read, C. G., Spencer, E. M. ve Schaak, R. E., 2016, Solution Synthesis of Thiospinel CuCo_2S_4 Nanoparticles, *Inorganic Chemistry*, 55 (1), 221-226.
- Wu, Z., Yang, S. ve Wu, W., 2016, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale*, 8 (3), 1237-1259.
- Xie, Y., Zhang, C., Yang, G., Yang, J., Zhou, X. ve Ma, J., 2017, Highly crystalline stannite-phase Cu_2XSnS_4 (X = Mn, Fe, Co, Ni, Zn and Cd) nanoflower counter electrodes for ZnO-based dye-sensitised solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 938-946.
- Yan, C., Huang, C., Yang, J., Liu, F., Liu, J., Lai, Y., Li, J. ve Liu, Y., 2012a, Synthesis and characterizations of quaternary $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals, *Chemical Communications*, 48 (20), 2603-2605.

- Yan, C., Su, Z., Gu, E., Cao, T., Yang, J., Liu, J., Liu, F., Lai, Y., Li, J. ve Liu, Y., 2012b, Solution-based synthesis of chalcostibite (CuSbS_2) nanobricks for solar energy conversion, *RSC Advances*, 2 (28), 10481-10484.
- Yao, Y., Xu, C., Yu, S., Zhang, D. ve Wang, S., 2013, Facile synthesis of Mn_3O_4 -reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 (10), 3637-3645.
- Younas, M., Gondal, M. A., Dastageer, M. A. ve Harrabi, K., 2019, Efficient and cost-effective dye-sensitized solar cells using MWCNT- TiO_2 nanocomposite as photoanode and MWCNT as Pt-free counter electrode, *Solar Energy*, 188, 1178-1188.
- Zeng, X., Xiong, D., Zhang, W., Ming, L., Xu, Z., Huang, Z., Wang, M., Chen, W. ve Cheng, Y.-B., 2013, Spray deposition of water-soluble multiwall carbon nanotube and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanoparticle composites as highly efficient counter electrodes in a quantum dot-sensitized solar cell system, *Nanoscale*, 5 (15), 6992-6998.
- Zhang, X., Bao, N., Lin, B. ve Gupta, A., 2013, Colloidal synthesis of wurtzite $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ nanocrystals and the photoresponse of spray-deposited thin films, *Nanotechnology*, 24 (10), 105706.
- Zheng, M., Huo, J., Tu, Y., Wu, J., Hu, L. ve Dai, S., 2015, Flowerlike molybdenum sulfide/multi-walled carbon nanotube hybrid as Pt-free counter electrode used in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 173, 252-259.
- Zhu, X., Wang, J., Nguyen, D., Thomas, J., Norwood, R. A. ve Peyghambarian, N., 2012, Linear and nonlinear optical properties of Co_3O_4 nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films, *Optical materials express*, 2 (1), 103-110.