



YENİ C TİPİ NEGATRONLAR

Mesut YALÇIN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

MART 2016

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ C TİPİ NEGATRONLAR

DOKTORA TEZİ

Mesut YALÇIN

(112 114 201)

Ana Bilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal Fiziği

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 7 Mart 2016

Tezin Savunulduğu Tarih: 31 Mart 2016

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (FÜ)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr.Sefa KAZANÇ (FÜ)

Prof.Dr. Mehmet KANDAZ (SÜ)

Prof.Dr. Bahire Filiz ŞENKAL (İTÜ)

Yrd.Doç.Dr. Fethi DAĞDELEN (FÜ)



MART-2016

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, öncelikle C tipi nanonegatronik malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen nanonegatronik malzemeler, kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde fotoanot malzemesi olarak kullanılmıştır. Negatronik malzemelerin, güneş pillerinin verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca nanobilim ve nanoteknoloji araştırma laboratuvarındaki tüm çalışma arkadaşlarıma yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK tarafından 114F064 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Mesut YALÇIN

Mart- 2016

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XV
KISALTMALAR LİSTESİ	XVII
SEMBOLLER LİSTESİ	XIX
1. GİRİŞ.....	1
2. GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞİM SÜRECİ VE SINIFLANDIRILMASI	5
2.1. Güneş Pili Çeşitleri.....	7
2.2. Birinci Nesil Güneş Pilleri.....	7
2.2.1. Tek ve Çok Kristal Silisyum Güneş Pilleri	7
2.3. İkinci Nesil Güneş Pilleri	9
2.3.1. Amorf Silisyum Güneş Pilleri	10
2.3.2. Galyum Arsenit (GaAs) Güneş Pilleri.....	11
2.3.3. Kadmiyum Tellürit (CdTe) Güneş Pilleri.....	11
2.3.4. Bakır İndiyum Diselenit (CuInSe ₂) Güneş Pilleri	11
2.3.5. Bakır İndiyum Galyum Selenyum (CuInGaSe) Güneş Pilleri.....	12
2.4. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri	12
2.4.1. Organik Güneş Pilleri	12
2.4.1.1. Tek Tabaka Organik Güneş Pilleri	13
2.4.1.2. İki Tabakalı Heteroeklem Organik Güneş Pilleri	13
2.4.1.3. Yığın (Bulk) Heteroeklem Organik Güneş Pilleri.....	14
2.4.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	16
2.4.3. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pilleri	19
2.4.3.1. Düşük Boyutlu Yapılar.....	19
2.4.3.2. Kuantum Noktalar	20
2.4.3.3. Kuantum Sınırlama Etkisi	21
2.4.3.4. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	23
2.4.3.5. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinde Yük Ayrımı ve Taşınması.....	26
2.4.3.6. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinde Elektron Transfer Reaksiyonları	27

2.4.4. Duyarlaştırıcı Olarak Kuantum Noktaların Üstünlükleri	28
2.4.4.1. Ayarlanabilir Bant Aralığı Özelliği	29
2.4.4.2. Çoklu Eksiton Oluşumu	30
2.4.5. Kuantum Nokta Duyarlaştırıcıları Kaplama Yöntemleri.....	32
2.4.5.1. İyonik Tabakaların Sıralı Olarak Kaplanması ve Reaksiyonu (SILAR)	32
2.4.5.2. Kuantum Noktaların Moleküler Bağlayıcılarla Yüzeyle Kaplanması	33
2.4.5.3. Diğer Kaplama Yöntemleri	33
2.4.6. Fotovoltaik Parametreler	35
2.4.6.1. Kısa Devre Akımı.....	35
2.4.6.2. Açık Devre Gerilimi	36
2.4.6.3. Maksimum Güç Noktası.....	36
2.4.6.4. Dolum Faktörü.....	37
2.4.6.5. Güç Dönüşüm Verimi.....	37
2.4.6.6. Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşme Verimi (IPCE)	38
2.4.6.7. Standart Şartlar	38
3. NEGATRONİK	40
3.1. R Tipi Negatronlar (Negatif Direnç)	43
3.2. C Tipi Negatronlar (Negatif Kapasitans).....	45
3.2.1. Kapasitansın Hesaplanması	46
3.2.2. Negatif Kapasitansın Hesaplanması	48
3.2.3. Negatif Kapasitansın Fiziksel Anlamı	50
4. ÜRETİLEN NANO YAPILARIN ÖZELLİKLERİ.....	52
4.1. Titanyumdioksit (TiO ₂)	52
4.2. Grafen	53
4.2.1. Grafen Sentezi	55
4.3. Metal Oksit Yarı İletken/Grafen Nanokompozitler.....	58
5. DENEYSEL YÖNTEM.....	60
5.1. Kullanılan Malzemeler	60
5.2. Grafen Oksit (GO) Sentezi	61
5.3. TiO ₂ /Grafen Nanokompozit Yapının Hidrotermal Yöntemle Sentezi	62
5.4. Saf TiO ₂ ve TiO ₂ /Grafen Nankompozit Pasta Hazırlama	63
5.5. Fotoanotların CdS Kuantum Nokta İle Kaplanması.....	65
5.6. Platin (Pt) Kaplı Karşı Elektrotun Hazırlanması	67

5.7. Elektrolitin Hazırlanması.....	68
5.8. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pili Üretimi	69
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	71
6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	71
6.2. Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi (FTIR) Spektrumu Analizleri.....	80
6.3. SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri	88
6.4. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi	99
6.4.1. Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi	100
6.4.1.1. TiO_2/CdS KNDGP' nin J_{sc} - V, J_{sc} -P, P-V ve I-t Karakteristikleri.....	100
6.4.1.2. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc} - V, J_{sc} -P, P-V ve I-t Karakteristikleri ...	104
6.4.1.3. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,08 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc} - V, J_{sc} - P, P-V ve I-t Karakteristikleri ..	108
6.4.1.4. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,12 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc} - V, P-V, J_{sc} - P ve I-t Karakteristikleri ..	112
6.4.1.5. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc} - V, J_{sc} - P, P-V ve I-t Karakteristikleri ..	116
6.4.2. Frekansa Bağlı Admitans Karakteristikleri	121
6.4.2.1. Kapasite-Voltaj (C-V) Grafikleri.....	122
6.4.2.2. Seri Direnç -Voltaj (R_s -V) Grafikleri	138
6.4.2.3. Ara Yüzey Durum Yoğunluğu – Frekans (D_{it} -f) Grafikleri	144
6.4.3. Voltaja Bağlı Admitans Karakteristikleri.....	153
6.4.3.1. Kapasite-Frekans (C-f) Grafikleri	154
6.4.3.2. İletkenlik-Frekans (G/ω -V) Grafikleri.....	159
6.4.3.3. Seri Direnç -Frekans (R_s -f) Grafikleri	164
6.4.3.4. Ara Yüzey Durum Yoğunluğu – Frekans (D_{it} -f) Grafikleri	169
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	176
8.ÖNERİLER.....	181
KAYNAKLAR.....	182

ÖZET

YENİ C TİPİ NEGATRONLAR

Bu çalışmada, yeni C tipi negatronik tabanlı CdS kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin üretimi yapılmıştır. TiO_2 /Grafen nanokompozit yapılar hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Grafen oksit (GO) ve titanyum (IV) izopropoksit kullanılarak hidrotermal yöntemle TiO_2 /Grafen nanokompozit yapılar sentezlenmiştir. Üretilen nano kompozitlerin yapısal analizleri; X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşüm kızıl ötesi (FT-IR) spektrumu ve taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) yapılmıştır. Üretilen C tipi negatronlar kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin fotoanotunda kullanılarak, pillerin akım-gerilim (I-V) karakteristiği çıkarılmıştır. Yapılan I-V ve C-V analizleri ile güneş pillerinin detaylı analizi yapılmıştır. Üretilen yapıların C-V ve C-f karakteristiklerinde negatif kapasitans (NC), davranışı gözlenmiştir. Böylece TiO_2 /Grafen tabanlı C tipi nanonegatronik malzemelerin başarılı bir şekilde üretildiği doğrulanmıştır. Üretilen C tipi nanonegatronik malzemeler, kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin fotoanotlarında kullanılmıştır. C tipi nanonegatronik tabanlı kuantum nokta duyarlı güneş pilinin verimi % 0,298, TiO_2 tabanlı güneş pilinin verimi ise % 0,085 olarak ölçülmüştür. Üretilen TiO_2 /Grafen tabanlı C tipi nanonegatronik malzemelerin optoelektronik cihazlarda kullanılabilecek önemli bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri, negatif kapasitans (NC), nanonegatronik

SUMMARY

NOVEL C TYPE NEGATRONICS

In this study, CdS quantum dots sensitized solar cells (QDSSCs) based C-type novel negatronics were fabricated. Graphene/TiO₂ nanocomposites were prepared using graphene oxide (GO) and titanium (IV) isopropoxide followed by the facile hydrothermal process. The structural, surface morphology, chemical composition of composites were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infra-red spectra (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The electrical characteristics QDSSCs were performed using current-voltage and photocapacitance- frequency characteristics of the solar cells were analyzed in detail. The CdS quantum dots sensitized solar cells (QDSSCs) exhibited a negative capacitance (NC) behavior. QDSSC based on C type nanonegatronic photoanode (Graphene/TiO₂ based) exhibits a high energy conversion efficiency of 0.298 %, compared with a QDSSC based on TiO₂ nanoparticle photoanode (0.085 %). The obtained new C type nanonegatronic materials are promising for optic communication and optoelectronic devices.

Keywords: Graphene, quantum dots sensitized solar cells (QDSSCs), negative capacitance (NC), nanonegatronic

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Yarı iletken tabanlı bir güneş pilinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Güneş pili çeşitleri	8
Şekil 2.3. Çift tabakalı organik güneş pilinin yapısı	14
Şekil 2.4. Yığın heteroeklem yapıdaki organik güneş pilinin yapısı.....	15
Şekil 2.5. Boya duyarlı güneş pilinin şematik yapısı	16
Şekil 2.6. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.7. CdSe kuantum nokta çözeltisinin UV ışığı altındaki renkleri	23
Şekil 2.8. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinin yapısı	25
Şekil 2.9. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde fotoakımın meydana geliş aşamaları ..	26
Şekil 2.10. Yarı iletken/kuantum nokta/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi adımları.....	28
Şekil 2.11. Farklı boyutlardaki CdSe kuantum noktasının bant aralıkları	30
Şekil 2.12. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinde bir foton soğurulması ile çoklu eksiton oluşumu	31
Şekil 2.13. Bir güneş pilinin akım – gerilim (I – V) karakteristiği	36
Şekil 2.14. Çeşitli hava kütlesi durumları	39
Şekil 3.1. Negatronların genel olarak sınıflandırılması.....	40
Şekil 3.2. Negatif dirence sahip bir devrede I-V karakteristiği.....	44
Şekil 4.1. TiO ₂ ' nin kristal yapısı	52
Şekil 4.2. Geleneksel bir yarı iletkenin ve grafenin enerji bant diyagramı	54
Şekil 4.3. Grafen sentez yöntemleri	56
Şekil 4.4. Grafen ve metal oksitin birleşerek metal oksit/grafen kompozit oluşturması.....	59

Şekil 5.1. Grafen oksit sentezinin şematik olarak gösterimi	61
Şekil 5.2. TiO_2 /grafen nanokompozit sentezinin şematik olarak gösterimi	63
Şekil 5.3. Temizlenmiş ve maskelenmiş FTO camların görüntüsü.....	64
Şekil 5.4. Elde edilen saf TiO_2 ve TiO_2 /GR nanokompozit fotoanotların görüntüsü	65
Şekil 5.5. SILAR yöntemiyle CdS kuantum nokta kaplama işlemi	66
Şekil 5.6. CdS kuantum nokta kaplı fotoanotların görüntüsü	67
Şekil 5.7. Termal buharlaştırma sistemi ve üretilen Pt filmler.....	68
Şekil 5.8. Elektrolit sentezinin şematik olarak gösterimi.....	69
Şekil 5.9. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinin üretim aşamalarının şematik olarak gösterimi	70
Şekil 6.1. GO' nun XRD analizi	72
Şekil 6.2. Saf TiO_2 nano parçacıkların XRD analizi	73
Şekil 6.3. TiO_2 /GR (0,04 g) nano kompozitin XRD analizi	74
Şekil 6.4. TiO_2 /GR (0,08 g) nano kompozitin XRD analizi	75
Şekil 6.5. TiO_2 /GR (0,12 g) nano kompozitin XRD analizi	76
Şekil 6.6. TiO_2 /GR (0,20 g) nano kompozitin XRD analizi	77
Şekil 6.7. Saf TiO_2 ve TiO_2 /GR nano kompozitlerin XRD analizleri	78
Şekil 6.8. GO'nun FTIR analizi	81
Şekil 6.9. Saf TiO_2 nano parçacıkların FTIR analizi.....	82
Şekil 6.10. TiO_2 /GR (0,04 g) nano kompozitin FTIR analizi	83
Şekil 6.11. TiO_2 /GR (0,08 g) nano kompozitin FTIR analizi	84
Şekil 6.12. TiO_2 /GR (0,12 g) nano kompozitin FTIR analizi	85
Şekil 6.13. TiO_2 /GR (0,20 g) nano kompozitin FTIR analizi	86

Şekil 6.14. Saf TiO ₂ ve TiO ₂ /GR nano kompozitlerin FTIR analizleri	87
Şekil 6.15. GO' nun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu.....	89
Şekil 6.16. Saf TiO ₂ nano parçacıkların farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu	90
Şekil 6.17. TiO ₂ /GR (0,04 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu	92
Şekil 6.18. TiO ₂ /GR (0,08 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu	93
Şekil 6.19. TiO ₂ /GR (0,12 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu	95
Şekil 6.20. TiO ₂ /GR (0,20 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu	96
Şekil 6.21. FTO üzerine kaplanmış Pt filmin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu	98
Şekil 6.22. Güneş simülatörüne bağlı KEITHLEY 4200 yarı iletken karakterizasyon cihazı.....	99
Şekil 6.23. Saf TiO ₂ /CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği	100
Şekil 6.24. Saf TiO ₂ /CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği.....	101
Şekil 6.25. Saf TiO ₂ /CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² 'de I, P-V grafiği .	101
Şekil 6.26. Saf TiO ₂ /CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği	102
Şekil 6.27. Saf TiO ₂ /CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği	103
Şekil 6.28. TiO ₂ -GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği.....	104
Şekil 6.29. TiO ₂ -GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği.....	105

Şekil 6.30. TiO ₂ -GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² 'de I, P-V grafiği.....	105
Şekil 6.31. TiO ₂ -GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği.....	106
Şekil 6.32. TiO ₂ -GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği	107
Şekil 6.33. TiO ₂ -GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği.....	108
Şekil 6.34. TiO ₂ -GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği.....	109
Şekil 6.35. TiO ₂ -GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² 'de I, P-V grafiği.....	109
Şekil 6.36. TiO ₂ -GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği.....	110
Şekil 6.37. TiO ₂ -GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği	111
Şekil 6.38. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği.....	112
Şekil 6.39. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği.....	113
Şekil 6.40. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² 'de I, P-V grafiği.....	113
Şekil 6.41. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği.....	114
Şekil 6.42. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği	115
Şekil 6.43. TiO ₂ -GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği.....	116
Şekil 6.44. TiO ₂ -GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği.....	117
Şekil 6.45. TiO ₂ -GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² 'de I, P-V grafiği.....	117
Şekil 6.46. TiO ₂ -GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği.....	118

Şekil 6.47. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği	119
Şekil 6.48. Numunelerin 100 mW/cm ² ' de J-V grafiği	119
Şekil 6.49. (a) Saf TiO ₂ /CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi	122
Şekil 6.50. (a) TiO ₂ -GR(0,04g)/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi	123
Şekil 6.51. (a) TiO ₂ -GR(0,08g)/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi	124
Şekil 6.52. (a) TiO ₂ -GR(0,12g)/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi	125
Şekil 6.53. (a) TiO ₂ -GR(0,20g)/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi	126
Şekil 6.54. Saf TiO ₂ /CdS' nin (a) 10 kHz' de (b) 50 kHz' de (c) 100 kHz' de (d) 500 kHz' de (e) 1 MHz' de (f) 2 MHz' deki C,G/ω-V grafikleri	128
Şekil 6.55. TiO ₂ -GR (0,04g)/CdS' nin (a) 10 kHz' de (b) 100 kHz' de (c) 500 kHz' de (d) 1MHz' de (e) 2 MHz' de (f) 4 MHz' deki C,G/ω-V grafikleri.....	130
Şekil 6.56. TiO ₂ -GR (0,08g)/CdS' nin (a) 10 kHz' de (b) 100 kHz' de (c) 1 MHz' de (d) 2 MHz' de (e) 4 MHz' de (f) 6 MHz' deki C,G/ω-V grafikleri.....	132
Şekil 6.57. TiO ₂ -GR (0,12g)/CdS' nin (a) 10 kHz' de (b) 50 kHz' de (c) 500 kHz' de (d) 1 MHz' de (e) 2 MHz' de (f) 4 MHz' deki C,G/ω-V grafikleri.....	134
Şekil 6.58. TiO ₂ -GR (0,20g)/CdS' nin (a) 10 kHz' de (b) 50 kHz' de (c) 500 kHz' de (d) 1 MHz' de (e) 2 MHz' de (f) 4 MHz' deki C,G/ω-V grafikleri	136
Şekil 6.59. Saf TiO ₂ /CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R _s -V grafiği	139
Şekil 6.60. TiO ₂ -GR (0,04g) /CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R _s -V grafiği..	140
Şekil 6.61. TiO ₂ -GR (0,08g) /CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R _s -V grafiği..	141
Şekil 6.62. TiO ₂ -GR (0,12g) /CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R _s -V grafiğ...	142

Şekil 6.63. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20g) /CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki $R_s\text{-V}$ grafiği..	143
Şekil 6.64. Saf $\text{TiO}_2\text{/CdS}$ fotoanotun $D_{it}\text{-V}$ grafiği	144
Şekil 6.65. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,04g)/CdS}$ fotoanotun $D_{it}\text{-V}$ grafiği.....	145
Şekil 6.66. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,08g)/CdS}$ fotoanotun $D_{it}\text{-V}$ grafiği.....	145
Şekil 6.67. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,12g)/CdS}$ fotoanotun $D_{it}\text{-V}$ grafiği.....	146
Şekil 6.68. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,20g)/CdS}$ fotoanotun $D_{it}\text{-V}$ grafiği.....	146
Şekil 6.69. (a) Saf $\text{TiO}_2\text{/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği.....	154
Şekil 6.70. (a) $\text{TiO}_2\text{-GR (0,04g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği	155
Şekil 6.71. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği	156
Şekil 6.72. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği	157
Şekil 6.73. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği	158
Şekil 6.74. Saf $\text{TiO}_2\text{/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen $(G/\omega)\text{-f}$ grafiği.....	159
Şekil 6.75. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,04g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen $(G/\omega)\text{-f}$ grafiği.....	160
Şekil 6.76. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,08g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen $(G/\omega)\text{-f}$ grafiği.....	161
Şekil 6.77. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,12g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen $(G/\omega)\text{-f}$ grafiği.....	162
Şekil 6.78. $\text{TiO}_2\text{-GR(0,20g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen $(G/\omega)\text{-f}$ grafiği.....	163

Şekil 6.79. Saf TiO_2/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log F}$ grafiği	164
Şekil 6.80. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04 \text{ g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log F}$ grafiği	165
Şekil 6.81. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08 \text{ g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log F}$ grafiği	166
Şekil 6.82. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12 \text{ g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log F}$ grafiği	167
Şekil 6.83. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20 \text{ g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log F}$ grafiği	168
Şekil 6.84. Saf TiO_2/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında $D_{it}\text{-Log F}$ grafiği	169
Şekil 6.85. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g}) / \text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $D_{it}\text{-Log F}$ grafiği.....	170
Şekil 6.86. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g}) / \text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $D_{it}\text{-Log F}$ grafiği.....	171
Şekil 6.87. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g}) / \text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $D_{it}\text{-Log F}$ grafiği.....	172
Şekil 6.88. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g}) / \text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $D_{it}\text{-Log F}$ grafiği.....	173

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri	60
Tablo 6.1. Saf TiO ₂ nano parçacığa ait kristal yapı parametreleri	73
Tablo 6.2. Üretilen malzemelerin kristal büyüklükleri	79
Tablo 6.3. Saf TiO ₂ /CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² ' deki fotovoltaiik parametreleri	102
Tablo 6.4. TiO ₂ -GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² ' deki fotovoltaiik parametreleri	106
Tablo 6.5. TiO ₂ -GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² ' deki fotovoltaiik parametreleri	110
Tablo 6.6. TiO ₂ -GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² ' deki fotovoltaiik parametreleri	114
Tablo 6.7. TiO ₂ -GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² ' deki fotovoltaiik parametreleri	118
Tablo 6.8. TiO ₂ /CdS ve farklı oranlardaki TiO ₂ /GR nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm ² ' deki fotovoltaiik parametreleri	120
Tablo 6.9. Saf TiO ₂ /CdS fotoanotun frekansa bağlı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	148
Tablo 6.10. TiO ₂ -GR(0,04g)/CdS fotoanotun frekansa bağlı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	149
Tablo 6.11. TiO ₂ -GR(0,08g)/CdS fotoanotun frekansa bağlı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	150
Tablo 6.12. TiO ₂ -GR(0,12g)/CdS fotoanotun frekansa bağlı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	151

Tablo 6.13. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun frekansa bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	152
Tablo 6.14. Saf TiO_2/CdS fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	174
Tablo 6.15. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	174
Tablo 6.16. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	174
Tablo 6.17. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	175
Tablo 6.18. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	175

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Kontak alanı
a – Si	: Amorf silisyum
a – Si : H	: Hidrojenlenmiş amorf silisyum
AM	: Hava kütlesi
CB	: İletkenlik bandı
CBD	: Kimyasal banyo biriktirme
CdX	: Kadmiyum kalkojenit X = S, Se, Te
CIGS	: Bakır indiyum galyum di selenür
CIGS	: Bakır indiyum galyum selenyum
CIS	: Bakır indiyum diselenit güneş pili
CN – MEH –PPV	:(poli-[2-metoksi-5-(2'-etilhekziloksi)-1,4-(1-siyanovinilen)-fenilen)
D	: Kristal büyüklüğü
DA	: Direk adsorbe
EDX	: Enerji dağılımlı X ışını analizi
F8BT	: (CN-MEH-PPV) ve (poli (9,9'-dioktilfluoreneko-benzotiadiazol)
FF	: Dolum faktörü
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
GO	: Grafen oksit
GR	: Grafen
IPCE	: Bir fotonun akım dönüşüm verimi
ITO	: İndiyum katkılı kalay oksit
KN	: Kuantum nokta
KNDGP	: Kuantum nokta duyarlı güneş pili
MIS	: Metal yalıtkan yarı iletken
MDMO – PPV	: (poli [2-metoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)]-1,4-fenilviniylen)
MPA	: Merkapto propiyonik asit
NC	: Negatif kapasitans

MPP	: Maksimum güç noktası
Mtep	: Milyon ton petrol
n	: n tipi yarı iletken
p	: p tipi yarı iletken
P3HT	: (poli(3-hekziltiyofen)
PCBM	: (1-(3-metoksikarbonil) propil-1-fenil [6,6] C61)
PEDOT	: Poli etilen diyoksi tiyofen
PSS	: Polistren sülfat
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
CBD	: Kimyasal banyo biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SILAR	: İyonik tabakaların sıralı bir şekilde kaplanması ve reaksiyonu
SPD	: Püskürtme piroliz kaplama
TCO	: Şeffaf iletken oksit
TOP	: Trioktil fosfin
TOPO	: Trioktil fosfin oksit
UV	: Ultraviyole
VB	: Valans bandı
XRD	: X-ışını kırınımı analizi

SEMBOLLER LİSTESİ

Ag	: Gümüş
Au	: Altın
$\beta_{1/2}$	: Yarı pik genişliği
C	: Kapasite
Cd	: Kadmiyum
CdS	: Kadmiyumsülfür
CdSe	: Kadmiyum selen
CdTe	: Kadmiyumtellür
CO	: Karbon monoksit
CO₂	: Karbon dioksit
Cu	: Bakır
Cu₂S	: Bakır (I) sülfür
CuInGaSe	: Bakır indiyum galyum selenyum
CuInSe₂	: Bakır indiyum diselenit
D_{it}	: Ara yüzey durum yoğunluğu
E	: Elektrik alan
e	: Elektron yükü
E_g	: Bant aralığı
eV	: Elektron volt
f	: Frekans
Fe₂O₃	: Demir (III) oksit
G	: İletkenlik
GaAs	: Galyum arsenit
h	: Planck sabit
hν	: Işık (foton) enerjisi
I / I₃⁻	: İyodür / Triiyodür elektrolit çifti
I_{max}	: Maksimum güç noktasındaki akım

InAs	: İndiyum arsenit
InP	: İndiyum sülfür
I_{sc}	: Kısa devre akımı
J	: Akım yoğunluğu
K	: Kelvin
k_B	: Boltzman sabiti
KI	: Potasyum İyodür
kWh	: Kilowatt saat
kHz	: Kiloherertz
MHz	: Megahertz
LiI	: Lityum iyodür
m[*]	: Etkin kütle
m_e[*]	: Elektronun etkin kütlesi
m_h[*]	: Boşluğun etkin kütlesi
NaI	: Sodyum iyodür
Nb₂O₅	: Niyobyum oksit
nm	: Nanometre
°C	: Santigrat derece
PbS	: Kurşun sülfür
P_{ışık}	: Gelen ışığın şiddeti
Pt	: Platin
q_e	: Elektronun yükü
R_s	: Seri direnç
S²⁻ / S_x²⁻	: Sülfid / Polisülfid elektrolit çifti
Si	: Silisyum
Si₃N₄	: Silisyum nitrür
SiH₄	: Silan
SiO₂	: Silisyum dioksit

SnO₂	: Kalay (IV) oksit
T	: Mutlak sıcaklık
TiO₂	: Titanyum dioksit
V	: Voltaj
V_{max}	: Maksimum güç noktasındaki gerilim
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
Y	: Admitans
W / m²	: Watt / metre kare
WO₃	: Tungsten trioksit
Z	: Empedans
ZnO	: Çinko oksit
ZnS	: Çinko sülfür
α_B	: Eksiton bohr yarıçapı
ΔE	: Enerji farkı
ε	: Bağlı dielektrik sabiti
ε₀	: Boşluğun bağlı dielektrik geçirgenlik katsayısı
η	: Verim
λ	: Dalga boyu
ω	: Açısal frekans
π	: Pi sayısı
θ	: Bragg açısı

1. GİRİŞ

Değişen dünya ile birlikte uygarlığın ve gelişmişliğin göstergesi olan parametreler zaman içerisinde önemli değişikliklere uğramıştır. Uygarlık tarihinin başlangıcında toplumların gelişmişliği; tarım ve hayvancılıkta sağladığı katma değer ile ölçülürken günümüz dünyasında ise insanların artan ihtiyaçlarına paralel olarak ülkelerin gelişmişliği ürettikleri bilgi, ileri teknoloji ve enerji üretimi gibi göstergelerle ölçülmektedir. Dünyada ki toplam enerji tüketimi yıllık ortalama 11.164 milyon ton petrol eşdeğeri (Mtep) kadardır. Bugünkü verilerle bu talebin % 85'ten fazlası fosil yakıtlara dayalı kaynaklardan karşılanmaktadır [1]. Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve fosil yakıtlara dayalı enerji üretiminin beraberinde birçok sorunu getirmesi, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Fosil yakıtlar; atıkları ile çevreye verdiği zararın yanı sıra, yarattığı sera gazı etkisi ile küresel ısınmayı önemli ölçüde artırmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir ve çevre dostu enerji üretimi, doğa ve insanlık açısından son derece önemli bir konu haline gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal, hidrodinamik ve dalga enerjisi öne çıkan enerji kaynakları arasındadır. Yenilenebilir enerji kaynakları içinde, güneş enerjisi en yüksek potansiyele sahip enerji türüdür. Yapılan hesaplamalara göre dünyanın gereksinim duyduğu enerjinin çok büyük bir kısmı güneş tarafından sağlanmaktadır. Güneş enerjisi ticarileştirilebilecek alternatif potansiyel bir kaynak olarak güncelliğini her geçen gün artırarak korumaktadır. Güneş'ten yeryüzüne bir saatte ulaşan enerji yaklaşık $4,3 \cdot 10^{23}$ J dir. Bu enerji bir yıl boyunca dünya üzerinde harcanan toplam enerjiden ($4,3 \cdot 10^{20}$ J) daha fazladır [2]. Bu nedenle doğanın bize sunmuş olduğu, bu temiz ve en büyük enerji kaynağı olan güneşten elektrik enerjisi elde etmenin yollarını aramak, başta insanlık ve ülkemiz için vazgeçilmez bir araştırma konusudur. Güneş pillerinin üretim maliyetini düşürmek ve daha verimli hale getirmek bilimsel çevrelerce aşılması gereken en önemli sorunlardan biridir. Günümüzde güneş pili üretim teknolojileri ile ilgili yapılan çalışmalar oldukça geniş bir yelpazede sürdürülmektedir.

Güneş pillerinin gelişim sürecini, üretimlerinde kullanılan malzemenin türüne ve üretim tekniğine göre üç nesil halinde sınıflandırabiliriz. Birinci nesil güneş pilleri tek

kristal ve çok kristal yapıdaki silisyum (Si) güneş pilleridir. Bu güneş pilleri p-n eklemli diyotlardır. İkinci nesil güneş pilleri ise ince film güneş pilleridir. Bu güneş pilleri genellikle yarı iletken malzemelerin ince bir film şeklinde kaplanması ile oluşturulur. Üçüncü nesil güneş pilleri ise nano malzeme tabanlı güneş pilleridir. Bu piller; boya duyarlı güneş pilleri, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri ve organik güneş pilleridir [3-6]. Bu güneş pilleri arasında bulunan boya duyarlı güneş pilleri bitkilerin fotosentez mekanizması model alınarak Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından 1991 yılında icat edilmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinin en önemli avantajları; düşük maliyetli olmaları, üretimleri sırasında zehirli madde içermemeleri, hafif ve esnek olmaları şeklinde sıralanabilir [7, 8]. Ancak son yıllarda boya duyarlı güneş pillerine benzer yapıda, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri geliştirilmiştir. Kuantum nokta duyarlı güneş pilleri, iki elektrot arasına hapsedilmiş redoks elektrolitinden oluşur. Çalışma elektrotu olarak, çoğunlukla geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken olan TiO_2 kullanılır. Karşıt elektrot olarak platin kaplı iletken camlar tercih edilir. Çalışma elektrotunun yüzeyi, çapları 2 ile 10 nm arasında değişen kuantum noktalar ile kaplanır. Kuantum noktaların fiziksel ve kimyasal özellikleri boyutlarına bağlı olarak değişir [9, 10]. Kuantum noktaların en önemli özellikleri arasında ayarlanabilir bant aralıklarının olması, dar emisyon spektrumu, iyi bir foto kararlılık, geniş uyarma spektrumu, yüksek sönüm katsayısı ve çoklu eksiton oluşturmalarıdır [11]. Bir kaç yılı aşkın bir süredir kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin geliştirilmesinde kadmiyum kalkojenitler (CdX , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ya da Te) son derece önemli bir yer teşkil etmektedir. Çoklu eksiton oluşumu, bant aralıklarının ayarlanabilir olması ve kolay üretilabilir olmaları nedeniyle CdX kuantum noktalar araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Buradaki en önemli nokta CdX ' lerin foton soğurma verimliliğidir. Yığın şeklindeki maddelerin bant aralıkları 1,3 eV civarında iken CdS , CdSe ve CdTe ' nin bant aralıkları sırasıyla 2,25 eV, 1,73 eV ve 1,49 eV' dir [12]. CdX kuantum noktaların boyutları değiştirilerek bant aralıkları istenilen düzeye getirildiğinde, daha verimli güneş pili üretmek mümkün olabilir. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde; ışığın etkisiyle uyarılan kuantum noktaların, (CdS , CdSe , PbS , PbSe , Sb_2S_3) elektronları iletim bandına geçerken valans bandında boşluklar meydana gelir. Böylece elektron-boşluk çiftleri oluşur. Kuantum noktaların iletim bandına uyarılan elektronlar, buradan geniş bant aralığına sahip yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına geçer. Yarı iletkenin iletkenlik bandına geçen elektron, difüzyon yoluyla şeffaf iletken cama (TCO), oradan da karşıt elektrota ulaşarak güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülmüş olur. Kuantum

noktaların valans bandındaki boşluklar ise elektrolite aktarılır. Oluşan bu döngü bir fotoakım oluşturur [13, 14]. Günümüzde CdS kuantum noktalar kullanılarak üretilen TiO_2 tabanlı güneş pillerinin verimi % 1,6 [15], CdSe kullanılarak üretilen TiO_2 tabanlı güneş pillerinin verimi ise % 1,83 tür [16]. Ancak kuantum noktaların üretim ve kaplama tekniğinin geliştirilmesiyle % 3,6 verime sahip TiO_2 tabanlı kuantum nokta duyarlı güneş pilleri üretilmiştir [17]. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin verimlerinin artırılması aşılması gereken en temel sorundur.

Son yıllarda özellikle kuantum elektronik, optoelektronik, akustoelektronik, manyetoelektronik gibi elektronik biliminin yeni alanları üzerinde bir dizi çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalara paralel olarak negatronik alanında da önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [18]. Elektroniğin yeni bir alanı olan negatronik, hem teorik hem de uygulamalı alanlarda özgün çalışmaların yapılabileceği oldukça farklı bir araştırma konusudur. Elektronik cihazlarda negatron uygulamaları, bazı özel şartlar altında sahip oldukları negatif direnç, negatif kapasitans ve negatif indüktans gibi farklı özelliklere dayanır. Negatif direnç sahip negatronlar R tipi, negatif kapasitansa sahip olanlar C tipi negatif indüktansa sahip olanlar ise L tipi negatron olarak adlandırılır. R tipi negatronlar tünel diyotlarda, geçiş-zaman diyotlarında, Gunn diyotlarında ve özellikle yüksek frekanslarda anahtarlama yapabilen transistör, tristör ve dinistörlerde kullanılmaktadır. Ancak bu alanda yapılan çalışmalar sistematik bir metodolojiye dayanmamaktadır. Negatronlar, pek çok alanda kullanılabilecek önemli bir potansiyele sahiptir. Bu konu üzerine çalışma yapan araştırmacılar; önümüzdeki yıllarda özellikle biyonegatronik, optonegatronik, mikronegatronik ve nanonegatronik gibi alanlara yoğunlaşacaktır [18, 19].

Negatronların üretilmesi ve güneş pili gibi optoelektronik cihazlarda kullanımı literatürde daha önce çalışılan bir konu değildir. Bu tez çalışmasının amacı literatürde daha önce çalışılmamış olan, C tipi (negatif kapasitansa sahip malzeme) nano negatronik özellik gösteren malzeme üretmektir. Ayrıca üretilen bu C tipi nano negatronları kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin fotoanotlarında kullanarak, C tipi negatronların pil verimi üzerine etkilerini araştırmaktır. Öncelikle C tipi nano negatron malzeme üretmek için farklı oranlarda grafen (GR), TiO_2 ' ye katkılanarak hidrotermal yöntemle TiO_2 -GR nanokompozit yapıda malzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal analizleri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşüm kızıl ötesi (FTIR) spektrumu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizleri ile yapılmıştır.

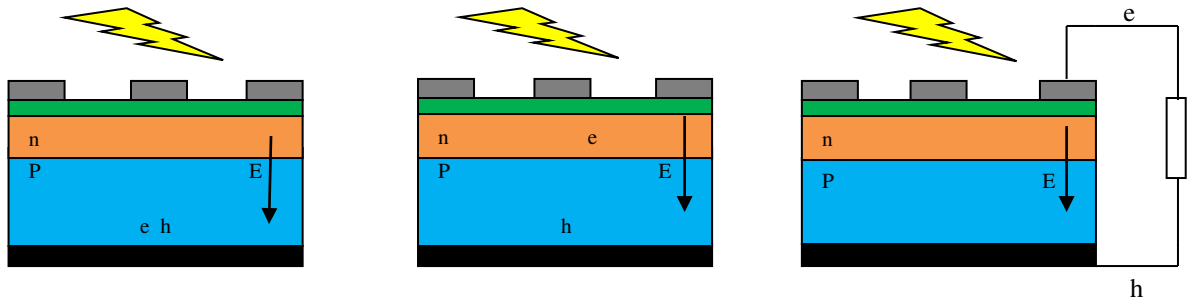
Üretilen bu farklı oranlardaki TiO₂-GR nanokompozitler kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin çalışma elektrotunda kullanılmıştır. TiO₂-GR yapıdaki çalışma elektrotunun üzerine duyarlaştırıcı olarak CdS kuantum noktalar, iyonik tabakaların sıralı bir şekilde kaplanması ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi ile elektrot yüzeyine kaplanmıştır. Karşıt elektrot ise flor katkılı kalay oksit (FTO) camların üzerine, platin (Pt) ince film kaplanarak oluşturulmuştur. Bu iki elektrot arasına sıvı elektrolit sıkıştırılarak, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri üretilmiştir. Nano negatronik fotoanota sahip kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj (I-V), maksimum güç noktası-voltaj (P_{max}-V), akım-zaman (I-t) ölçümleri yapılmıştır. Güneş pilinde kullanılan nanokompozit malzemenin, C tipi nano negatronik özellik gösterip göstermediğini doğrulamak için frekansa bağlı kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G/ω-V) ölçümleri geniş bir frekans aralığında (10 kHz-10 MHz) incelenmiştir.

Sadece frekansa bağlı admitans analizi (C-V) yapmak, malzemenin negatronik özelliklerini doğrulamak açısından yeterli değildir. Bu nedenle çalışmanın ikinci kısmında, her bir numunenin voltaja bağlı admitans (C-f) analizi 0 ile 1 V aralığında 0,2 V adımlarla 2 kHz ile 10 MHz arasında yapılmıştır. Üretilen malzemelerin C-f ölçümlerinden yararlanarak oda sıcaklığında iletkenlik-frekans (G/ω-f) karakteristikleri çıkarılmıştır. C-V ve C-f ölçümlerinde literatürde negatif kapasitans (NC) [20-22] olarak adlandırılan bir olgu gözlenmiştir. Bu NC etkisi; p-n eklemlerde [23], metal-yarı iletken kontaklarda, Schottky bariyer diyotlarda [24], metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) yapılarda [25] daha önce gözlenmiştir. Ancak bu gözlem sadece nicel bir ölçüm olarak ele alınmıştır. Ürettiğimiz malzemelerin C-V ve C-f karakteristikleri incelendiğinde, grafen esaslı C tipi nano negatronik malzemelerin başarılı bir şekilde üretiminin gerçekleştiği doğrulanmıştır. Ayrıca üretilen grafen esaslı C tipi nano negatronik malzemeler; kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin fotoanotlarında kullanılarak, negatronların güneş pillerinin verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

2. GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞİM SÜRECİ VE SINIFLANDIRILMASI

Güneş enerjisi kullanarak elektrik enerjisi elde etmek, fotovoltaik sistemlerle sağlanabilir. Fotovoltaik Yunanca ışık anlamına gelen *photo* ve ilk voltaik pili geliştiren Alessandro Volta' nın isminden esinlenerek, gerilim anlamına gelen *voltaic* kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir [26, 27]. 1876 yılında ise William G. Adams ve Richard E. Day tarafından silisyum kristalleri bulunmuştur. 1950 yılında silisyum güneş hücrelerinin verimi % 4 olarak Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından ortaya konulmuştur. Güneş pilleri ilk olarak 1954 yılında Vanguard 1 uydusunda kullanılmıştır. 1960-1970 yılları arasında havacılık sektörü fotovoltaik hücrelerin gelişiminde öncü rol oynamıştır [28]. 1970 yılında dünyada yaşanan enerji krizi, güneş pilleri ile ilgili yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Öncelikle birinci nesil güneş pilleri olan tek kristal silisyum ve çok kristal silisyum güneş pilleri üretilmiş, ardından ince film güneş pilleri üretilerek maliyet önemli ölçüde düşürülmüştür. Günümüzde ise nano malzeme esaslı üçüncü nesil güneş pilleri üretilerek hem daha ucuz hem daha kullanışlı esnek güneş gözeleri üretmek mümkün hale gelmiştir. Özellikle son yıllarda, doğadan esinlenerek üretilen boya duyarlı güneş pilleri ve kuantum nokta duyarlı güneş pilleri güneş pili üretim teknolojisine yeni bir boyut kazandırmıştır. Üçüncü nesil güneş pillerinin ticarileşmesi için yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Güneş pilleri, üzerine düşen ışığı doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Güneş pilleri temelde fotovoltaik etki ile çalışır. Fotovoltaik etki ise ışığı oluşturan fotonların silisyum gibi bir yarı iletken malzeme tarafından soğurulduğunda silisyum atomundaki elektronların serbest kalması sürecidir. Günümüzde, elektronik cihazlarda kullanılan transistörler, diyotlar, güneş pilleri, yarı iletken maddeler kullanılarak üretilir [26, 27]. Yarı iletken özellik gösteren, birçok madde arasında güneş pili yapmak için en elverişli olanlar, silisyum, galyum arsenit, kadmiyum tellür gibi maddelerdir. Yarı iletken maddelerin güneş pili olarak kullanılabilmesi için n tipi ya da p tipi yarı iletken olmaları gerekir. n tipi ve p tipi yarı iletkenler; saf yarıiletken eriyik içerisine, katkı maddelerinin kontrollü olarak eklenmesiyle yapılır. Elde edilen yarı iletkenin n tipi ya da p tipi olması katkı maddesine

bağlı olarak değişir. Güneş pili üretiminde yaygın olarak kullanılan saf silisyumdan, n tipi silisyum elde etmek için silisyum eriyiğine periyodik cetvelin V. grubunda bulunan fosfor eklenir. Silisyumun dış yörüngesinde 4, fosforun dış yörüngesinde 5 elektron bulunduğu için fosforun fazla olan elektronu kristal yapıya bir elektron verir. Böylece iletkenliğin elektronlarca sağlandığı n tipi yarı iletken elde edilmiş olur. p tipi silisyum elde etmek için eriyik içerisine III. gruptan bir element (alüminyum, indiyum, bor gibi) eklenir. Bu elementlerin son yörüngesinde 3 elektron olduğu için kristalde bir elektron eksikliği oluşur. Oluşan bu eksikliğe hol ya da boşluk denir. Hollerin pozitif yük taşıdığı kabul edilir [29]. İletkenliğin boşluklarca sağlandığı yarı iletkenlere p tipi yarı iletken denir. Güneş pilinde kullanılacak yarı iletkenin güneş ışığını geniş bir aralıkta soğurması gerekir. Soğurulan enerji, p ve n tipi yarı iletkenin yüzeyleri arasında bir voltaj farkı oluşturarak elektrik enerjisi üretimini mümkün kılar. Bir yarı iletkenin bant yapısı valans bandı, iletkenlik bandı ve bu iki bant arasındaki yasak enerji aralığından oluşur. Yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip bir foton yarı iletken tarafından soğurulduğunda, enerjisini valans bandındaki elektrona vererek elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece elektron-boşluk çifti oluşur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin tükenim bölgesinde gerçekleştiğinde elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Elektrik alan yardımıyla elektronlar n tipi bölgeye, boşluklar ise p tipi bölgeye doğru sürüklenir. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında bir fotoakım ve voltaj oluşturur. Bu süreç, bir fotonun tekrar pil yüzeyine çarpması ile devam eder. [1, 27-29]. Yarı iletken tabanlı bir güneş pilinin yapısı şekil 2.1’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Yarı iletken tabanlı bir güneş pilinin şematik gösterimi

2.1. Güneş Pili Çeşitleri

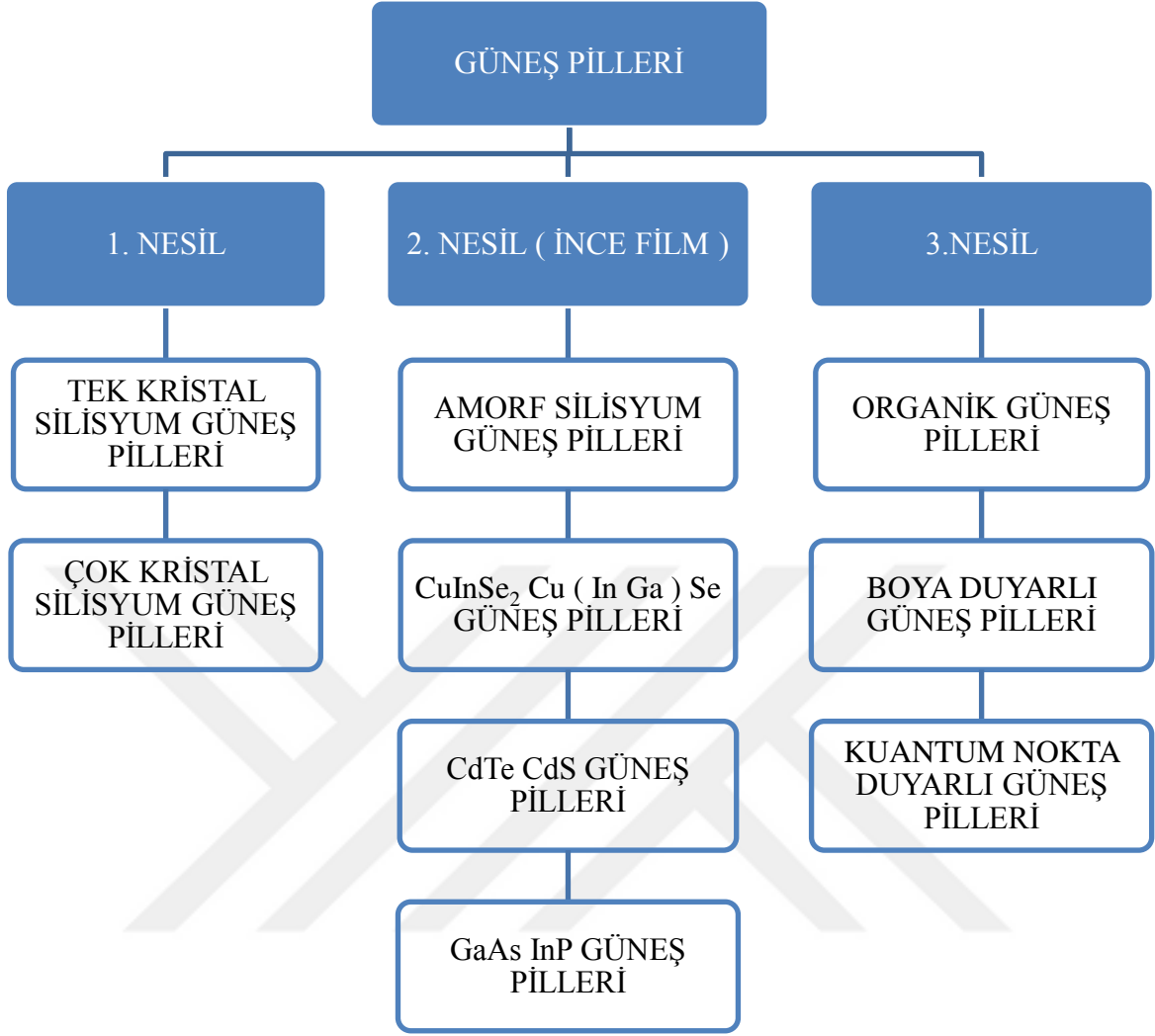
Güneş pillerinin gelişim sürecini, üretimlerinde kullanılan malzemenin türüne ve üretim tekniğine göre üç nesil halinde sınıflandırabiliriz. Güneş pillerinin sınıflandırılması şekil 2.2' de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

2.2. Birinci Nesil Güneş Pilleri

Tek kristal veya çok kristal yapıda silisyum kullanılarak üretilen güneş pilleri birinci nesil güneş pilleri olarak adlandırılmaktadır. Yapılan çalışmalar sayesinde; birinci nesil güneş pillerinin verimlerinin artması, silisyumu güneş pili üretim teknolojisinde önemli bir noktaya getirmiştir. Silisyum, doğada bolca bulunan bir hammaddedir. Ancak silisyumun işlenerek tek kristal ya da çok kristal yapıya getirilmesi oldukça pahalı bir teknoloji gerektirmektedir. Silisyum hücre üretiminin maliyeti, modül üretiminin % 50' sine eşdeğerdir. Yüksek verime sahip Si güneş pillerinin en önemli dezavantajı oldukça yüksek üretim maliyetidir.

2.2.1. Tek ve Çok Kristal Silisyum Güneş Pilleri

Güneş pili yapımında kullanılan silisyum, yer kabuğunun % 27' sini oluşturan kum olarak da bildiğimiz silisyum oksit (SiO_2) madeninden elde edilir. Ancak kumun saflık derecesi düşük olduğundan kullanımı uygun değildir. Bu nedenle kumun işlenerek saf silisyumun elde edilmesi gerekir. Silisyum oksit yüksek sıcaklık fırınlarında ($1900\text{ }^\circ\text{C}$) karbon ile tepkimeye sokularak % 98 saflıkta silisyum üretilir. Ancak bu kimyasal reaksiyon sırasında yan ürün olarak karbondioksit (CO_2) ve karbon monoksit (CO) gazı oluşur. Daha sonra çeşitli saflaştırma işlemlerinden geçirilen silisyum % 99,99 civarında saflığa ulaşır. Saflaştırmanın ardından $1400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta eriyik hale getirilen silisyum, farklı yöntemlerle kontrollü bir biçimde soğutularak çok kristal veya tek kristal bloklar haline getirilir. Oluşturulan bu bloklar pırlanta kaplamalı özel testereler yardımıyla dilimlenerek güneş pillerinin alt yapısı olan kristal silisyum pullar üretilir. Ancak bütün bu saflaştırma işlemleri oldukça yüksek maliyet gerektiren uygulamalardır [1, 29, 30]. Güneş pilinin verimini artırmak için pil yüzeyine gelen ışığın önemli oranda soğurulması gerekir. Yansıma nedeniyle gelen ışığın bir kısmı pil yüzeyinden geri yansır. Yansıma miktarının azaltılması, soğurulan ışığın yoğunluğunu artırır.



Şekil 2.2. Güneş pili çeşitleri

Soğurulan ışığın yoğunluğunu artırmak için en üst yüzeydeki silisyumun yüzeyinde mikro boyutta piramitler oluşturulur. Bu piramitler yüzeyden yansıyan ışığı tekrar pil yüzeyine yönlendirerek gelen ışığın daha verimli kullanılmasını sağlar. Fotovoltaik etkinin oluşması için güneş pili içinde sabit bir elektrik alanının oluşması gerekir. Elektrik alanının oluşturulması için silisyum pullar üzerinde katkılama işlemi yapılır. Katkılama işlemi ile p ve n tipi yarı iletkenler oluşturulur. Oluşturulan bu katkılı yarı iletkenler kullanılarak silisyum pullarda p – n eklem yapısı sağlanmış olur. Katkılama sonrası güneş pillerinin üst yüzeyi yansıma engelleyici bir tabaka ile kaplanır. Diyot özelliği kazanan ve yansıma engelleyici işlemlerinden geçen güneş pili, ışık altında ön ve arka yüzeyi arasında bir potansiyel fark oluşturabilecek hale gelmiş olur. Güneş pilinin ön yüzeyi gümüş, arka yüzeyi ise alüminyum metali ile kaplanarak kontaklar oluşturulur. Pilin ön yüzeyi,

elektronların devreye girmesini sağlaması için kısmi olarak metal ile kaplanırken, arka yüzeyi ise elektronların devreyi tamamlamalarına izin verecek şekilde tamamen metalle kaplanır. Ön ve arka yüzeyde oluşturulan kontaklar sayesinde güneş pilinin ürettiği akım kullanılır. Tek kristal silisyum bloklardan üretilen güneş pillerinde laboratuvar şartlarında % 24 ticari modüllerde ise % 15 verim elde edilmektedir. Tek kristal silisyum güneş pillerinin üretimi zor ve maliyeti yüksek olduğundan çok kristal silisyum güneş pilleri diğer bir alternatif olarak kullanılmaktadır [31, 32] .

Çok kristalli malzemede damarların kristal yapılarının birbirlerine göre yönelimleri dışında elektrik, optik ve yapısal özellikleri aynıdır. Damarların büyüklükleri, kristalin kalitesini belirleyen en önemli parametredir. Damarlar arasındaki düzensizlikler, elektriksel yük taşıyıcılarının iletilmesini önemli ölçüde engeller. Çok kristalli malzemenin elektriksel özellikleri, küçülen damar büyüklüğü ile orantılı olarak bozulur. Dolayısıyla çok kristal yapıdan elde edilen verim, tek kristal yapı ile elde edilen verimden önemli ölçüde düşüktür. Çok kristalli silisyumun üretilmesinde en çok kullanılan yöntem dökme yöntemidir. Ancak bu yöntemde, çok kristalli yapı döküm kabına temas ettiği için yapı içindeki safsızlıklar artmakta dolayısıyla noktasal ve tane sınırı kusurları oluşmaktadır. Oluşan bu kusurlar, elektron ve boşluk tuzaklama merkezi işlevi görerek verimin düşmesine neden olur. Ancak çok kristalli silisyum üretim teknolojileri daha az enerji gerektirir ve daha kolaydır. Bu teknoloji ile elde edilen malzemelerden üretilen güneş pillerinin maliyeti nispeten düşüktür. Çok kristal silisyum güneş pillerinin verimi laboratuvar şartlarında % 18, ticari modüllerde ise % 14 civarındadır [32].

2.3. İkinci Nesil Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pili teknolojisi olan kristal silisyum güneş pillerinden sonra, ikinci sırayı ince film güneş pilleri almaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, amorf silisyum (a-Si), kadmiyum sülfür (CdS), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenür (CIGS), ince film Si gibi malzemeler ikinci nesil güneş pillerinde kullanılan önemli yapılardır. İnce film güneş pillerinin üretimine başlanmasındaki en önemli sebep üretim maliyetlerinin daha düşük olmasıdır [32].

2.3.1. Amorf Silisyum Güneş Pilleri

Amorf silisyumu, kristal silisyumdan ayıran özellik silisyum atomlarının malzeme içindeki düzenlerinin, en yakın komşu atomlarının ötesinde geliştiği güzel bir şekilde sıralanmasıdır. Amorf silisyum malzemedeki atomların, uzun mesafelerde etkili olabilen bir düzenlemesi yoktur. Silisyum atomlarının arasındaki bağların bazıları doymamış durumdadır. Atomların düzenli sıralanmayışı yasak enerji aralığı bölgesinde çok fazla izinli enerji durumunun oluşmasına neden olur. Bu izinli durumlar elektronlar ve boşlukların yeniden birleşmesi için uygun rekombinasyon merkezleri oluşturur. Malzeme içerisindeki atomların bu gelişigüzel dizilişi, amorf-silisyumun elektriksel iletim kalitesini düşürse de yarıiletken içerisine % 5-10 oranında hidrojen katılarak, elektriksel özellikleri fotovoltaik işlemin gerçekleşmesine uygun hale getirilebilir. Hidrojen, doymamış Si bağlarının bazılarını doyurarak yasak enerji aralığında bulunan izinli durumların sayısını azaltır. Hidrojenlenmiş amorf silisyum (a-Si:H) ilk olarak 1955 yılında Sterling tarafından incelenmiş fakat hidrojenin rolü üzerinde durulmamıştır [33]. a-Si:H, amorf silisyumdan (a-Si'den) farklı bir çok özelliğe sahiptir. Güneş pilleri için önemli olan fotoiletkenlik a-Si filmlerde düşüktür. Ancak a-Si:H filmlerde büyük ölçüde fotoiletkenlik gözlenmektedir. 1977 yılında, Wronski ve Carlson tarafından ilk defa a-Si:H güneş pili yapılmış ve verimi % 5.5 olarak ölçülmüştür [34-36].

Hidrojenlenmiş amorf silisyum elde edilmesi için silan (SiH_4) gazının plazması kullanılır. Silan gazı plazmasında silil (SiH_3), sililin (SiH_2) ve sililidin (SiH_4) bulunur. Dışarıdan verilen enerji ile SiH_4 gazı parçalanarak kararsız SiH_3 radikalini oluşturur. İzleyen aşamada kararsız SiH_3 , elektrotlardan birine giderek bağlanır ve kararlı hale gelir. Ardından hidrojen yüzeyden ayrılarak geride silisyumu bırakır. Böylece yüzey silisyumla kaplanmış olur [36, 37]. Elektrot üzerinde büyüyen silisyum gazının içerisine, uygun elementler katılarak p-tipi ya da n-tipi yapılabilir. a-Si güneş pilleri, p ve n tipi silisyum yarı iletkenlerin arasına saf bir silisyum yarı iletken (i) tabaka bırakılarak oluşturulur. Ancak bu yapı oluşturulurken orta kısımdaki saf yarı iletken tabakanın kenarlardaki iki tabakadan daha kalın olması sağlanır. En üst katman ince ve geçirgen özellikte tasarlanarak, gelen ışığın önemli bir kısmının orta bölümdeki tabakaya ulaşması sağlanır. Böylece bir p-n eklem yapıda olduğu gibi kenarlardaki p ve n tipi yarı iletken arasında bir elektrik alan oluşur. Amorf silisyumdan elde edilen güneş pilleri, kristal yapıdakilere göre

daha ucuza mal edilebilir. Amorf silisyum pillerden elde edilen verim % 10, ticari modüllerde ise % 5 – 7 civarındadır [30, 34, 35].

2.3.2. Galyum Arsenit (GaAs) Güneş Pilleri

Polikristal bir yapıya sahip olan GaAs, GaAlAs, GaInAsP gibi yarı iletkenler güneş pillerinde kullanılabilecek önemli malzemeler arasındadır. GaAs, güneş ışığını en ideal ölçüde soğurabilecek bant aralığına sahiptir. Direk bant aralıklı bir malzeme olması nedeniyle ışığı kısa mesafede soğurarak elektron-hol çifti oluşturur. GaAs güneş pilleri ince olduğundan üretiminde az miktarda GaAs kullanılması yeterli olur. Ancak üretim maliyetleri oldukça yüksektir. GaAs güneş pilleri, maliyetin önemli olmadığı özel amaçlı çalışmalarda kullanılır. GaAs güneş pilleri ile ticari modüllerde % 22, laboratuvar şartlarında % 25 ve % 28 (optik yoğunlaştırıcı) verim elde edilmektedir. Diğer yarıiletkenlerle birlikte oluşturulan çok eklemli GaAs pillerde % 30 verim elde edilmiştir [38].

2.3.3. Kadmiyum Tellürit (CdTe) Güneş Pilleri

Periyodik cetvelin ikinci gurubunda bulunan kadmiyum elementi ile altıncı gurubunda bulunan tellür elementinin bir araya gelmesiyle oluşan II-VI tipinde bileşik bir yarı iletken malzemedir. CdTe, sahip olduğu 1,5 eV' lik bant aralığı ile güneş ışığını maksimumu seviyede soğurabilecek bir potansiyele sahiptir. Polikristal yapıda olması nedeniyle güneş pili üretim maliyetini düşürmesi umut edilmektedir. CdTe ince filmleri çoğunlukla kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilir. Yüksek soğurma katsayısına sahip olması, ince film büyütme teknolojisinin birçoğu ile kolayca üretime olanak tanınması geniş yüzey alanlı güneş pili üretiminde CdTe yarı iletkeninin öne çıkmasını sağlamıştır. Çoğunlukla CdS ile birleştirilerek p-n heteroeklem halinde kullanılır. Laboratuvar tipi küçük hücrelerde % 16, ticari tip modüllerde ise % 7 civarında verim elde edilmektedir [26, 27, 38].

2.3.4. Bakır İndiyum Diselenit (CuInSe₂) Güneş Pilleri

Periyodik cetvelin I. III. ve VI. grup elementleri bir araya getirilerek elde edilen I-III-VI₂ bileşik yarı iletkenleri güneş pillerinde tercih edilen malzemeler arasındadır. Bu malzemenin en belirgin özelliği sahip olduğu yüksek soğurma katsayısı, üç ya da daha fazla elementin bir araya gelmesiyle oluşturulan yapının bant aralığının, güneş

spektrumuna uygun bir aralığa ayarlanabilir olmasıdır. Ayrıca bu yapı kullanılarak kolay bir şekilde p ne n tipi yarı iletkenler üretmek mümkündür. Soğurma katsayısının yüksek olması, ince bir tabaka şeklinde kullanılmasına olanak sağlar. Böylece üretim maliyeti önemli ölçüde düşer. Bakır indiyum ve selenyumdan yapılan güneş pillerinde laboratuvar şartlarında % 17,7 ve enerji amaçlı olarak geliştirilmiş olan örnek bir modülde ise % 10,2 verim elde edilmiştir [29, 38]

2.3.5. Bakır İndiyum Galyum Selenyum (CuInGaSe) Güneş Pilleri

Bakır, indiyum, galyum ve selenyum elementlerinin bir araya getirilmesiyle oluşturulan bu dörtlü yapı, son yıllarda güneş pillerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu yapı genellikle CIGS pilleri olarak adlandırılır. Ancak dörtlü yapıda olması üretim sürecini nispeten zorlaştırır. En önemli avantajı esnek yüzeylere uygulanabilir olmasıdır. Bu özelliği sayesinde giyilebilir tekstil ürünlerine, kumaşlara ve çatılara rahatlıkla kaplanabilir. CIGS panellerin verimi % 12 – 13 değerine ulaşmıştır [30].

2.4. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Güneş pili teknolojisinin ulaştığı son nokta üçüncü nesil güneş pilleridir. Bu güneş pilleri nano malzeme esaslı organik güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleri ve kuantum nokta duyarlı güneş pilleridir.

2.4.1. Organik Güneş Pilleri

Birinci ve ikinci nesil güneş pillerinden elde verim yüksek olsa da inorganik malzeme kullanımı, yüksek maliyetleri, kırılabilir olmaları ve esnek yüzeylere uygulanamamaları nedeniyle bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda organik malzeme esaslı güneş pili üretimine kaymıştır. Organik güneş pilleri, geleneksel güneş pili üretim tekniğinde olduğu gibi iki elektrot arasına organik malzemenin yerleştirilmesiyle oluşturulur. Bu güneş pillerinde aktif malzeme olarak çeşitli organik malzemeler kullanılsa da son yıllarda çoğunlukla yarı iletken polimerler tercih edilmektedir. Organik güneş pilleri heteroeklem yapıda olduğu gibi p ve n tipi yarı iletken malzemelerin iki elektrot arasına sıkıştırılmasıyla üretilir. Organik güneş pillerinin verimi inorganik pillere göre düşük olsa da hafif ve ucuz olmaları, esnek yüzeylere uygulanabilme özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir [39, 40].

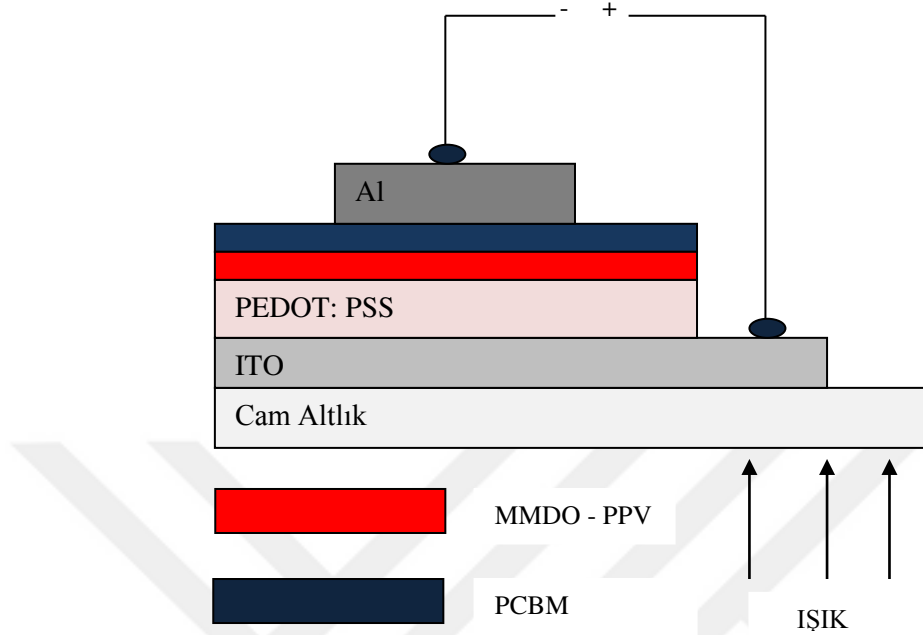
Organik güneş pillerinde fotoakım oluşumunu açıklamak için inorganik pillerdeki p-n eklemi yaklaşımı kullanılır. Fotoakım oluşumu birbirini izleyen dört aşamada gerçekleşir. İlk olarak güneş ışığının soğurulması ile elektron-hol çiftinin oluşması, elektron-hol çiftinin ara yüzey bölgedeki difüzyonu ve ayrımı son olarak hollerin anotta, elektronların ise katotta toplanması sürecinden oluşur [41]. Organik güneş pilleri üç farklı yapıda üretilebilir. Bunlar tek tabakalı organik güneş pilleri, iki tabakalı heteroeklem güneş pilleri ve yığın (bulk) yapıdaki heteroklem güneş pilleridir.

2.4.1.1. Tek Tabaka Organik Güneş Pilleri

Tek tabakalı organik güneş pilleri, pozitif elektrot olarak şeffaf iletken bir cam negatif elektrot olarak ise alüminyum veya altın gibi metalden oluşan iki elektrot arasına termal olarak buharlaştırılmış organik tek tabakadan oluşur. Işığın etkisiyle organik yarı iletken içinde oluşan elektron hol çiftlerinin bir elektrik alan yardımıyla ayrılması gerekir. Elektrot olarak kullanılan iki ayrı malzemenin iş fonksiyonları arasındaki fark yapı içinde bir elektrik alan oluşturur. Oluşan bu elektrik alan, yük taşıyıcılarını ayırarak kontaklara doğru taşınmasını sağlar. Yarı iletken malzemenin tek tabakadan oluşması difüzyon mesafesini kısaltır. Bu kısalma, akımın azalmasına ve verimin düşmesine neden olur. Verimi artırmak için heteroeklem yapıda tabakalı organik güneş pilleri geliştirilmiştir [42].

2.4.1.2. İki Tabakalı Heteroeklem Organik Güneş Pilleri

Tek tabaka organik güneş pilinde oluşan elektron-hol çiftlerinin sayısı düşük olduğundan yeterli verim elde edilememiştir. Oluşacak yük çiftlerinin sayısını artırmak için donör ve akseptör yapıda iki farklı malzeme üst üste bırakılarak güneş pili üretilir. Şekil 2.3' te iki tabakalı heteroeklem güneş pilinin yapısı gösterilmiştir.



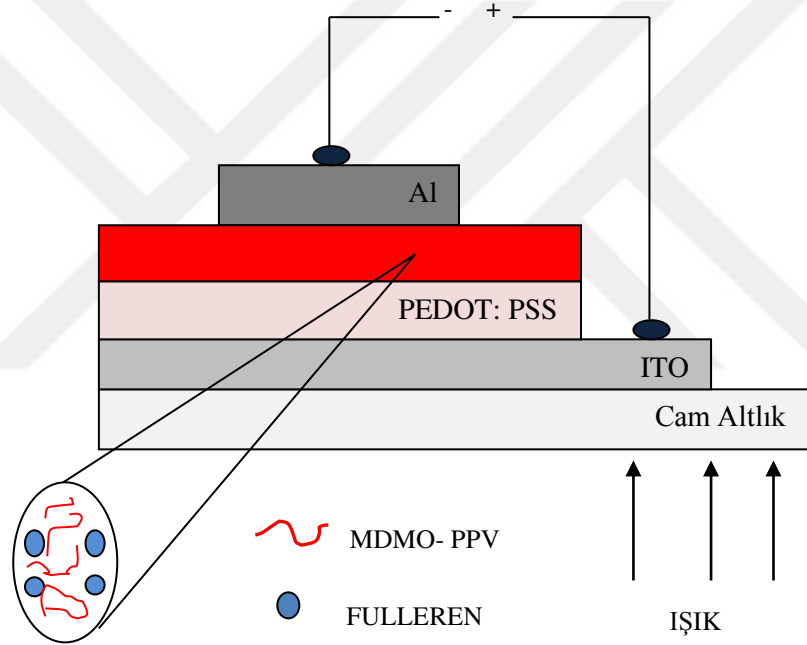
Şekil 2.3. Çift tabakalı organik güneş pilinin yapısı

İki tabakalı heteroeklem güneş pillerinde hol ileten donör tipi malzeme olarak çoğunlukla (poli [2-metoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)]-1,4-fenilviniylen) (MDMO-PPV) gibi fenilen türevleri, (poli(3-hekziltiyofen) (P3HT) gibi tiyofen türevleri ve (poli (9,9'-dioktilfluorene-co-bis-N-N'-(4-butilfenil)-bis-N-N'-fenil-1,4-fenilendiamin) (PFB) gibi fluorene türevleri kullanılır. Elektron ileten akseptör malzeme olarak ise (poli-[2-metoksi-5-(2'-etilhekziloksi)-1,4-(1-siyanovinilen)-fenilen) (CN-MEH-PPV) ve (poli (9,9'-dioktilfluoreneko-benzotiadiazol) (F8BT), (1-(3-metoksikarbonil) propil-1-fenil [6,6] C61) (PCBM) olarak adlandırılan C₆₀ fullerene türevleri kullanılır [41]. Ara yüzeyde oluşan eksitonlar elektrik alan yardımıyla ayrılarak elektrotlara sürüklenir. Ancak donör akseptör ara yüzeyindeki difüzyon mesafesi kısa olduğundan verim de düşük olur.

2.4.1.3. Yığın (Bulk) Heteroeklem Organik Güneş Pilleri

Yığın yapıdaki heteroeklem güneş pilleri, diğer organik pillere göre yapısal olarak farklılık gösterir. Donör ve akseptör malzemeler aynı hacim içinde karıştırılarak elde edilir. Böylece donör ve akseptör özellikli malzemeler nano ölçekte iç içe geçerek bir ağ tabaka oluşturur. Oluşan bu nano ölçekli heteroeklem yapı, elektron ve hollerin rekombine

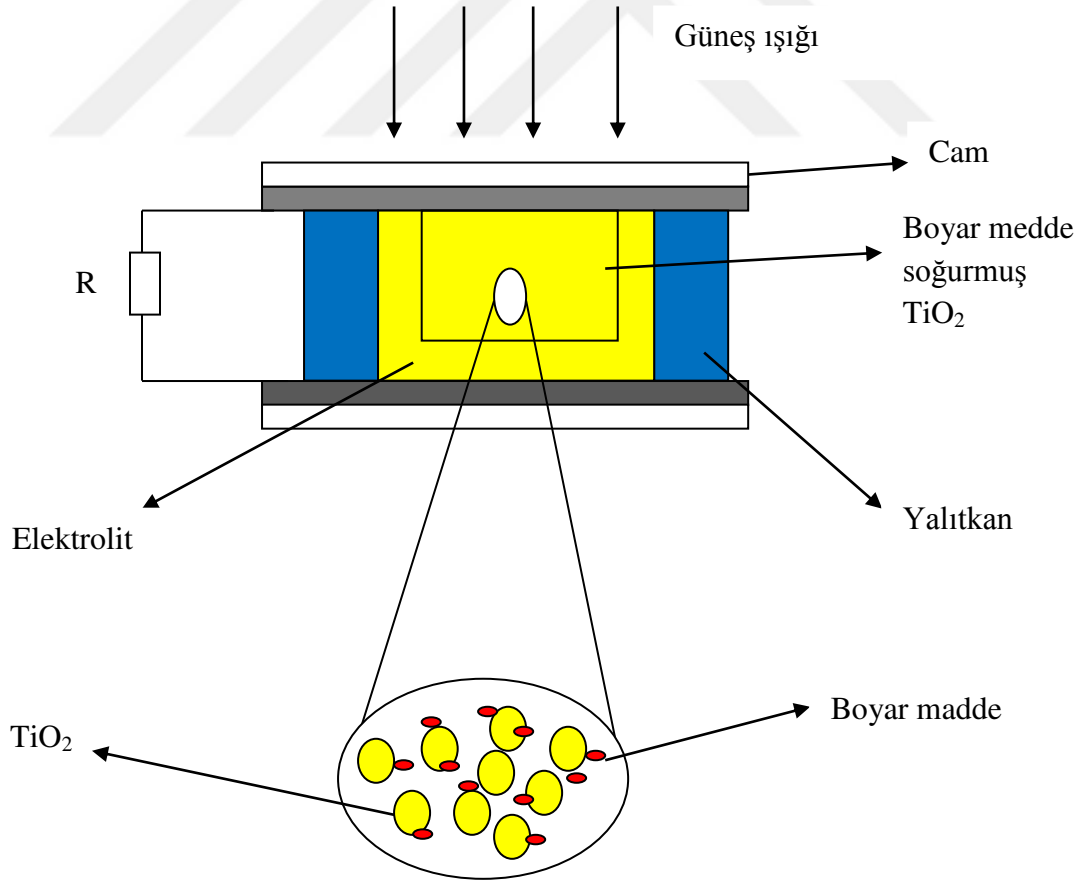
olmadan ara yüzeye ulaşmasına yardımcı olur. Böylece verim artışı sağlanmış olur. İki tabakalı heteroeklem yapıda donör ve akseptör malzemeler birbirinden ayrı iken yığın yapıda ise bu malzemeler nano ölçekli bir karışım halindedir. Bu karışım içinde, ayrılmış yüklerin iç alanları için tercih edilmiş yönler yoktur. Bu nedenle elektron ve delikler hareket etmeleri gereken yönleri kendileri belirler. Yığın heteroeklem yapılarda farklı iş fonksiyonlarına sahip elektrotlar kullanılır. Bir yığın heteroeklem yapıdaki organik güneş pilinin yapısı şekil 2.4' te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Yığın heteroeklem yapıdaki organik güneş pilinin yapısı

2.4.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

İlk olarak 1991 yılında rapor edilen boya duyarlı güneş pilleri, icat edildiğinden bugüne yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Boya duyarlı güneş pilleri, düşük maliyetli güneş pili üretimi için yeni bir alternatif olarak görülmektedir [7]. Boya duyarlı güneş pillerinde; ışığın soğurulması, yük ayrımı ve taşınımı gibi işlemler için özel malzemeler kullanılmaktadır. Boya duyarlı güneş pili; FTO şeffaf elektrot üzerine geniş bant aralığına sahip oksit bir yarı iletken ağ (çoğunlukla TiO_2), yarı iletken üzerine kaplanmış duyarlaştırıcılar, karşıt elektrotta FTO üzerine ince film şeklinde kaplanmış platin tabaka ve iki elektrot arasına sıkıştırılmış sıvı elektrolitten oluşur. Kullanılan bu malzemeler, boya duyarlı güneş pilinde uygun bir cihaz kinetiği oluşturmak için oldukça elverişlidir [43-46]. Boya duyarlı güneş pilinin yapısı şekil 2.5’ te gösterilmiştir.

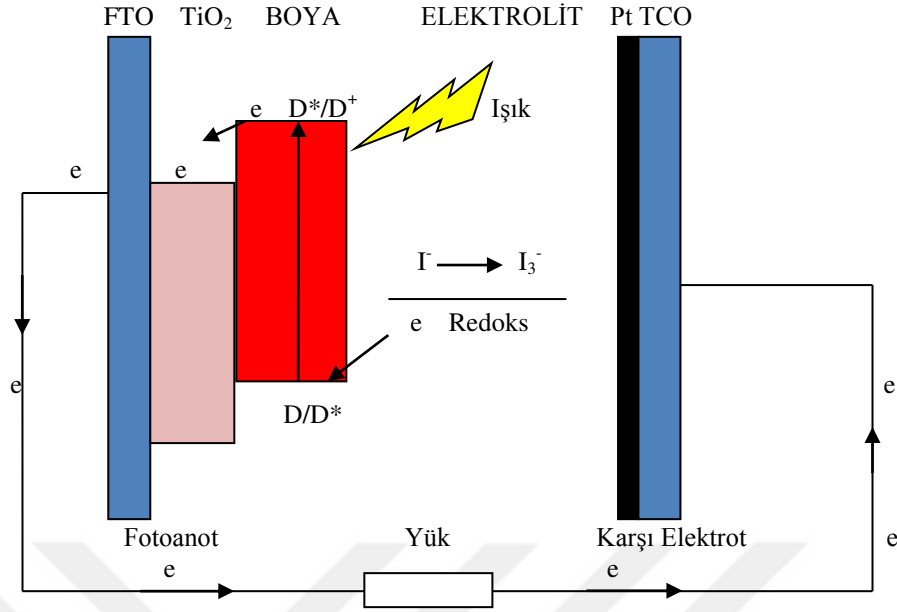


Şekil 2.5. Boya duyarlı güneş pilinin şematik yapısı

FTO üzerine kaplanmış olan yarı iletken cam pilin anodu, platin kaplı cam ise pilin katot kısımlarını oluşturur. Yüklerin ayrımı, transferi ve yeniden birleşmesi bu camlar üzerinden gerçekleşir. Camlar; iletkenliğin ve ışık geçirgenliğin sağlanması için, şeffaf iletken bir oksit olan kalay oksit (SnO_2) ile kaplanır. En çok kullanılan kaplamalar, indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) veya flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplamalardır. Ancak çoğunlukla FTO tercih edilmektedir. Çünkü ITO camların direnci, sıcaklığın artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu nedenle FTO camlardan elde edilen verim daha yüksektir. Günümüzde en çok kullanılan yarı iletkenler TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 'dir. Ancak boya duyarlı güneş pillerinde en yüksek verim, TiO_2 kullanılarak üretilen güneş pillerinde sağlanmıştır. Bu nedenle en fazla tercih edilen oksit yarı iletken TiO_2 dir [47, 48]. TiO_2 tercih edilmesinin nedeni, geniş bant aralığına sahip, ucuz ve sağlık açısından zararı olmayan bir yarı iletken olmasıdır [49]. TiO_2 'nin hücredeki temel görevi, boyar maddeden gelen elektronu iletken cama taşımaktır. Ancak TiO_2 'nin geniş bant aralığına sahip olması, görünür ışık altında uyarılarak elektron vermesine engel olur. TiO_2 yüzeyi, görünür bölgede uyarılabilecek bant aralığına sahip boyar madde molekülleri ile kaplanarak fotoanota gelen ışığın boya tarafından soğurulması sağlanır. Soğurulan ışık boya moleküllerinin elektronlarını uyarır [50]. Boya duyarlı güneş pilleri için günümüzde en yaygın kullanılan boyar madde rutenyum komplekslerdir. Son yıllarda, rutenyum komplekslerine alternatif olarak antosiyanin pigmentleri içeren bitkilerden elde edilen doğal boyar maddeler, boya duyarlı güneş pillerinde denenmektedir. Fotoanota daha fazla boyar madde bağlanabilmesi için TiO_2 'nin geniş bir yüzey alanına sahip olması istenir. TiO_2 yapısal olarak 3 kristal formda bulunabilir. Bunlar rutil, anataz ve brukit'dir. Boya duyarlı güneş pillerinde yaygın olarak anataz TiO_2 tercih edilir. Bunun nedeni, anataz yapıdaki TiO_2 'nin fotokataliz özelliğinin çok iyi olmasıdır. Anataz TiO_2 kullanımı sayesinde foto reaksiyon daha hızlı gerçekleşir [51]. Boya duyarlı güneş pillerinde redoks elektroliti olarak çoğunlukla $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ içeren asetonitril çözeltileri kullanılır. Çözücü olarak asetonitril kullanılmasının sebebi düşük viskoziteye, kolay iyon transferine ve yüksek elektrokimyasal kararlılığı sahip olmasıdır [52]. Elektrolit içerisinde iyodür triiyodür dönüşümü ile boya molekülü yenilenir. Daha sonra triiyodür tekrar katoda difüze olarak iyodüre indirgenir. Oluşan bu iyodür, tekrar fotoanota difüze olarak sürekli bir döngü sağlanır. $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ döngüsünün başarısı, fotoanottan triiyodüre geri elektron akışını yavaşlatarak güneş pili içerisindeki rekombinasyonları azaltmasına bağlıdır. Bunun için triiyodürün katotta oldukça hızlı bir şekilde indirgenmesi gerekir. Bu indirgemenin hızlandırılması için

katotta bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Katalizör olarak karşıt elektrotta platin kullanılır. Platin kullanılmasının sebebi üretimi kolay, I_3^-/I^- ortamı için yüksek aktiviteye sahip ve elektrolit içindeki iyot türlerinden kaynaklanan korozyona karşı yeterli dirence sahip olmasıdır [53-55].

Bir boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi şu şekilde açıklanabilir; yarı iletken tabaka üzerine kaplanmış boya moleküllerinin üzerine ışığın gelmesi ile birlikte foton soğurulmaya başlar. Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan yarı iletkenlerin sahip olduğu bant aralığı enerjisinin (TiO_2 için 3.2 eV) yüksek olması ve ışık spektrumunun mor ötesi bölgesini ($\lambda=390$ nm) kapsamaması sebebiyle, görünür ışık yarı iletken tarafından soğurulamaz. Bu sebeple görünür ışığın soğurulması boya moleküllerinde gerçekleşir [56]. Işığı soğuran boya moleküllerinin uyarılması ile boya molekülünün en yüksek dolu enerji seviyesindeki bir elektron en düşük boş enerji seviyesine çıkar. Uyarılan bu elektron, yarı iletkenin iletkenlik bandına doğrudan enjekte olur. Elektronlar FTO üzerinden ilerleyerek, dış devredeki katoda doğru akar. Ancak boya moleküllerinin uyarılmasıyla elektronların uyarıldığı yerlerde boşluklar oluşur. Oluşan boşluklar elektrolite aktarılır. Elektrolit içindeki redoks döngüsü sayesinde, elektrolitin bir elektronu boya molekülüne geçerek boyanın yenilenmesi sağlanır. Elektron kaybederek yükseltgenen elektrolit, karşıt elektrottan gelen elektron ile tekrar indirgenir. Bu döngü devam ettiği sürece pil çalışır. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi şekil 2.6' da gösterilmiştir [56, 57]. Boya duyarlı güneş pillerinin verimlerinin artırılması için çok yönlü çalışmalar sürdürülmektedir. Çalışmalar, özellikle fotoanotta kullanılacak yarı iletken malzemenin boya moleküllerini adsorbe etmesi ve hızlı elektron transferi özelliğinin artırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca en ideal verimi elde etmek için duyarlaştırıcı, elektrolit ve karşıt elektrot gibi bileşenlerin iyileştirilmesi de gerekmektedir.



Şekil 2.6. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi

2.4.3. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pilleri

2.4.3.1. Düşük Boyutlu Yapılar

Taşıyıcıların her üç doğrultuda da serbestçe hareket edebildikleri malzemelere yığın (bulk) malzeme denir. Bu malzemeler için enerji ifadesi sürekli olup, durum yoğunluğu enerjinin karekökü ile orantılıdır. Durum yoğunluğu, taşıyıcıların işgal edebileceği mümkün olan durumların sayısını ifade eder. Eğer malzemenin boyutları, taşıyıcıların dalga boyu olan de Broglie dalga boyu ile kıyaslanabilecek kadar küçük ise kuantum olaylar görülür. Böylece taşıyıcılar için bazı sınırlama etkileri ortaya çıkar. Durum yoğunluğu ifadesi değişerek enerji kesikli hale gelir. Bu tip malzemelere düşük boyutlu yapılar denir. de Broglie dalga boyu ifadesi denklem 2.1' de verilmiştir [58].

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m^*k_B T}} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte λ , de Broglie dalga boyunu, h Planck sabitini, m^* etkin kütleyi, k_B Boltzman sabitini ve T de Kelvin cinsinden sıcaklığı temsil eder. Bu ifadeden görüldüğü gibi dalga boyu, sıcaklığa ve etkin kütleye bağlı olarak değişir. Örnek olarak, oda

sıcaklığında GaAs'de elektronlar için de Broglie dalga boyu 25 nm iken, boşluklar için 9 nm'dir. Etkin kütle, taşıyıcıların yapı içerisindeki elektronlar ve boşluklarla etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kütledir. Her yapı için farklı değer alır. Taşıyıcılar için sınırlama bir boyutta, iki boyutta ya da üç boyutta gerçekleşebilir. Sınırlamanın olduğu doğrultuda, kuantum etkiler gözlenirken diğer boyutlarda taşıyıcılar yığın malzemedeki gibi serbest hareketlerine devam eder. Düşük boyutlu yapıları, sınırlamanın kaç boyutta gerçekleştiğine göre sınıflandırabiliriz. Buna göre; sınırlama bir boyutta ise kuantum kuyusu, iki boyutta ise kuantum teli, üç boyutta ise kuantum noktası olarak sınıflandırılır [59].

2.4.3.2. Kuantum Noktalar

Yarı iletken kuantum noktalar duyarlaştırıcı olarak son derece ilgi çekmektedir. Kuantum noktalar nano boyutlu yarı iletken kristallerdir. Yarı iletken kuantum noktalar küçük boyutları nedeniyle (1 – 20 nm) oldukça farklı özellikler gösterir. Kuantum noktalar, boyutları değiştikçe bant aralıkları ayarlanabilmekte ve böylece güneş spektrumuna uygun duyarlaştırıcılar haline dönüşebilmektedir [60, 61]. Ayrıca kuantum noktalar yüksek sönüm katsayısına, yüksek kararlılığa ve hızlı yük ayrımı gerçekleştirilmesini sağlayacak olan büyük iç dipol momentine sahiptir [16]. Kuantum noktalar, güneş pilleri için son derece önemli olan güçlü bir soğurma yeteneğine sahiptir [62]. Boyutların kontrol edilmesi, kuantum sınırlama etkisi ile birleşince kuantum noktalar sıra dışı optik ve elektriksel özellik kazanır. Kuantum noktaların boyutları kontrol edilerek güneş pillerine uygun, foto cevap verecek enerji bantları oluşturulabilir. Kuantum sınırlama etkisiyle kuantum noktaların boyutları değişince yaptıkları ışımaların rengi de değişir. En küçük kuantum noktalar mavi ışımaya yaparken büyük noktalar kırmızı ışımaya yapar. Şekil 4.1' de CdSe kuantum nokta çözeltisinin ultraviyole ışık altındaki renk değişimleri gösterilmiştir. Kuantum noktalara, görünür bölgede ışımaya yaptırılabilirken kızıl ötesi ışımaya yaptırmak da mümkün hale gelebilir. Böylece kuantum noktalar tıbbi görüntüleme işlemleri, LED' ler, güneş panelleri, elektronik ve bilgisayar uygulamaları için önemli gelişmeler sağlayabilir. Kuantum noktalar, genellikle periyodik cetvelin II – VI ve III – V grubu bileşiklerinden elde edilir. Günümüzde optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı en çok üretilen kuantum noktalar, CdSe, InAs, CdS, GaN, InGeAs, CdTe, PbS ve ZnS dir [58].

2.4.3.3. Kuantum Sınırlama Etkisi

Kuantum noktalar üç boyutta sınırlandırılmış eksitonik yarı iletken kristallerdir. Kuantum özellikleri ve etkileşimleri nedeniyle yapay atom olarak adlandırılırlar. Kuantum noktaların büyük kuantum verimlerinden yararlanılarak, daha fazla foton soğurulması ve buna bağlı olarak daha verimli güneş pillerinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Yığın yarı iletkenlerin yük taşıyıcıları aynı bant aralığına sahiptir. Yük taşıyıcılarının enerji seviyeleri bir birine oldukça yakındır. Bu durum enerji seviyelerinin sürekli olduğu anlamına gelir. Taşıyıcıların büyük bir kısmı valans bandının altında bulunur. Bu taşıyıcıların çok azı yasak enerji aralığını aşarak iletkenlik bandına geçebilir. Taşıyıcıların iletkenlik bandına geçmesi için dışarıdan ilave bir enerji alması gerekir. İletkenlik bandına geçen elektronlar valans bandında boşluklar bırakır. Oluşan bu elektron hol çifti bir eksiton olarak adlandırılır. Elektron ile boşluk arasındaki mesafe Eksiton-Bohr yarıçapıdır. Yığın malzemelerde yarı iletken kristalin boyutları Eksiton-Bohr yarıçapından çok daha büyüktür. Bu durum eksiton için yeterli bir boşluk anlamına gelir. Kristalin boyutu Eksiton-Bohr yarıçapına eşit ya da daha küçük bir mesafeye geldiğinde enerji seviyeleri artık sürekli şekilde davranmak yerine aralarında küçük ve sonlu ayrımların olduğu ayrık şekilde davranır. Bu ayrık enerji seviyelerine sahip durum, kuantum sınırlaması olarak adlandırılır. Kuantum noktaların boyutları, Eksiton Bohr yarıçapından küçük olduğu için sınırlama etkisi gösterirler. Kuantum nokta yarı iletkenlerde, uyarılmış elektron Eksiton-Bohr yarıçapı kadar bir mesafe uzağa gitmek isteyecek fakat sınırlama etkisi ile gidemeyecektir. Sınırlanan bu elektron, kuantum mekaniğine özgü özellikler gösterecektir. Yığın malzemelerde sınırlama yoktur. Kuantum kuyusunda bir, kuantum telde iki ve kuantum noktada ise üç boyutta sınırlama söz konusudur. Kuantum noktalarda; üç boyutta sınırlanan elektron, enerjisini üst seviyelere çıkararak harcayamadığı için kinetik enerjisi artar ve dalga boyu kısalır. Bunun sonucunda elektronun yaptığı ışımının rengi de değişir. Ayrıca kazanılan kinetik enerji, güneş pilleri için son derece önemli olan çoklu eksiton oluşumunu sağlar. Eksiton-Bohr yarıçapı (α_B) malzemeye göre değişir. Eksiton Bohr yarıçapı denklem 2.2' de verilmiştir [63, 64].

$$\alpha_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.2)$$

Denklemden e elektronun yükü, m_e^* elektronun etkin kütlesi, m_h^* boşluğun etkin kütlesi ve ϵ dielektrik sabitidir. Brus, yarı iletken nano parçacıkların (CdS, CdSe vb.) bant aralıklarını hesaplamak için etkin kütle yaklaşımı kullanmıştır. Bu yaklaşımda; bir eksitonun küresel bir kristalin hacmini kapladığı varsayılarak, denklem 2.2 yardımıyla kristalin bant aralığı yarıçapa bağlı olarak hesaplanır. Kuantum noktaların ortalama yarıçapı denklem 2.3' teki Brus eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$E_{g(qd)} = E_{bulk} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (2.3)$$

Burada $E_{g(qd)}$ kuantum noktaların bant aralığı enerjisi, E_{bulk} , bulk (yığın) yarı iletkenin bant aralığı enerjisi, R kuantum noktanın yarıçapı, m_e^* elektronun etkin kütlesi, m_h^* boşluğun etkin kütlesi, h Planck sabitidir [65, 66]. Brus denklemindeki ilk terim, yığın yarı iletkenin bant aralığı enerjisi olup malzemeye ait bir özelliktir. Denklemden ikinci terim kuantum sınırlama sayesinde bant aralığı enerjisine eklenen (R^{-2} 'ye bağlı olarak) ilave enerji miktarıdır. Bant aralığı enerjisine eklenen bu enerji miktarı, sonsuz kare kuyu yaklaşımı gibi düşünülebilir. Üçüncü terim ise eksitonlar arasında oluşan R^{-1} 'e bağlı standart coulombik etkileşimdir. Üçüncü terim ise yarı iletken malzemenin yüksek dielektrik sabiti nedeniyle ihmal edilir. Brus denkleminde yararlanarak kuantum noktaların emisyon enerjisi belirlenebilir. Kuantum noktaların yarıçapı, kuantum sınırlama etkisi nedeniyle yayılan ışığın dalga boyunu etkiler [66]. Boyuta bağlı olarak, farklı renkte ışımaya yapan CdSe kuantum noktaların UV altındaki görüntüleri şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7. CdSe kuantum nokta çözeltisinin UV ışığı altındaki renkleri. Kuantum noktaların boyutu soldan sağa doğru 2 nm’ den 6 nm’ ye kadar artmaktadır [58].

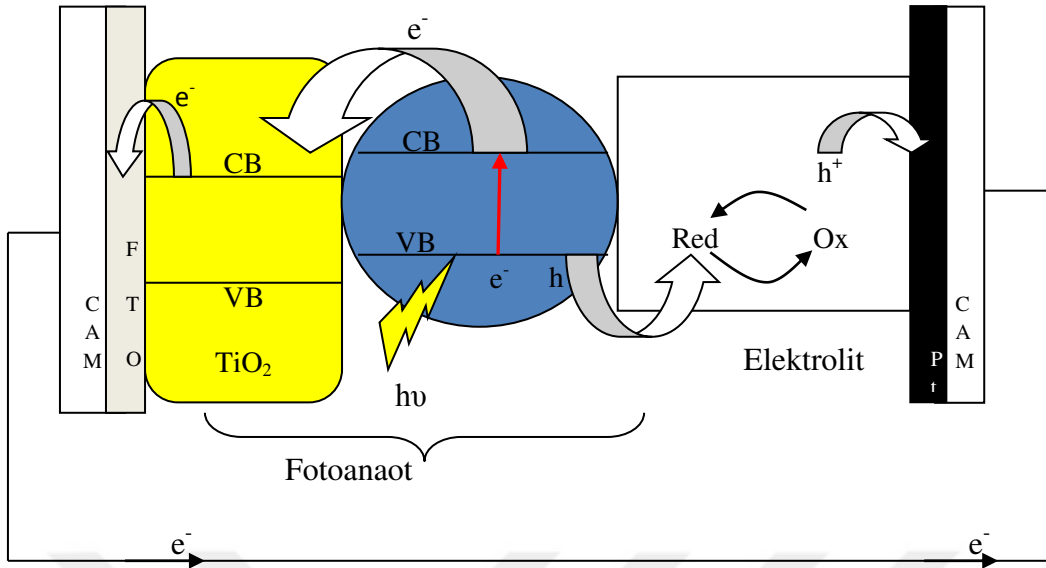
Kuantum noktaların boyutu küçüldükçe elektronların sınırlanmaları artar. Yığın yarı iletkenlerde valans bandı ile iletkenlik bandında bir süreklilik gözlenirken, kuantum noktalarda boyut küçüldükçe ayrı atomik seviyeler oluşur. Böylece, kuantum noktalar kullanılarak ışığın soğurulma yoğunluğunu artırmak ve daha verimli güneş pilleri üretmek mümkün hale gelebilir.

2.4.3.4. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

Kuantum noktalar çapları 2 ile 10 nm arasında değişen yarı iletken kristallerdir. Boya duyarlı güneş pillerinin temelini oluşturan boyaların yerini, günümüzde mükemmel opto-elektronik özellikler sergileyen kuantum noktalar almaktadır. Kuantum noktaların fiziksel ve kimyasal özellikleri boyutlarına bağlı olarak değişmektedir [9, 10]. Kuantum noktaların en önemli özellikleri arasında; ayarlanabilir bant aralıklarının olması, dar emisyon spektrumu, iyi bir foto kararlılık, geniş uyarma spektrumu, yüksek sönüm katsayısı ve çoklu eksiton oluşturmalarını sıralayabiliriz [11]. Ayrıca kuantum noktaları üretmek için kullanılan yöntemlerin doğaya zarar vermemesi, kuantum noktaları avantajlı kılan diğer bir özelliktir [17]. Bir kaç yılı aşkın bir süredir kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin geliştirilmesinde kadmiyum kalkojenitler (CdX, X= S, Se ya da Te) son derece önemli bir yer teşkil etmektedir. Çoklu eksiton oluşumu, bant aralıklarının ayarlanabilir olması ve kolay üretilabilir olmaları nedeniyle CdX kuantum noktalar araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Buradaki en önemli nokta CdX’ lerin foton soğurma verimliliğidir. Yığın şeklindeki maddelerin bant aralıkları 1,3 eV civarında iken CdS, CdSe ve CdTe’ nin

bant aralıkları sırasıyla 2,25 eV, 1,73 eV ve 1,49 eV' dir [12]. CdX kuantum noktaların boyutları değiştirilip bant aralıkları istenilen düzeye getirilerek daha verimli güneş pilleri üretimi mümkün olabilir. Geniş bant aralığına sahip CdX kuantum noktalar, yüksek enerjili fotonları soğurarak elektronlar uyarılır. Bant aralığından daha büyük bir enerjiye sahip foton soğurulduğu zaman, soğurulan bir fotondan çoklu eksiton üretimi gerçekleşir. Çoklu eksiton üretimi yığın tipi yarı iletkenlerde görülmeyen bir özelliktir. Çoklu eksiton üretimi güneş pillerinin verimini artıran en önemli parametrelerden biridir. Kuantum nokta duyarlı güneş pilleri, boya duyarlı güneş pillerine benzer bir yapıdadır. Boya maddesi yerine kuantum noktalar kullanılır. Kuantum nokta duyarlı güneş pilleri, fotoanot (çalışma elektrotu) ile platin kaplı karşıt elektrot ve bu iki elektrot arasındaki elektrolit sıvısından oluşur. Fotoanaot tabakası iletken bir cam (ITO ya da FTO) üzerindeki geniş bant aralığına sahip gözenekli yapıdaki yarı iletken tabakadan oluşur. Genellikle yarı iletken olarak TiO_2 tercih edilir. Ancak ZnO , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 gibi diğer oksit yarı iletkenlerde kullanılabilir [12]. Kuantum nokta duyarlı güneş pilleri ile boya duyarlı güneş pillerini birbirinden ayıran özellik, duyarlaştırıcı olarak kullanılan malzemeden kaynaklanır. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde, boya yerine inorganik nano parçacıkların kuantum noktaları kullanılır. Boya duyarlı güneş pillerinde olduğu gibi yarı iletken tabaka olarak çoğunlukla TiO_2 tercih edilir [67, 68].

Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin çalışma mekanizması, boya duyarlı güneş pillerine benzemektedir. Kuantum noktalar (CdS , CdSe , PbS , PbSe , Sb_2S_3) ışık etkisi ile uyarıldıklarında, kuantum noktalardaki uyarılan elektronlar iletim bandına geçerken valans bandında boşluklar meydana gelir. Böylece elektron – boşluk çiftleri oluşur. Kuantum noktaların iletim bandına uyarılan elektronlar, buradan geniş bant aralığına sahip yarı iletkenin (TiO_2) iletkenlik bandına geçer. Yarı iletkenin iletkenlik bandına geçen elektron difüzyon yoluyla şeffaf iletken cama (TCO), oradan da karşıt elektrota ulaşarak güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülmüş olur. Bu sırada kuantum noktaların valans bandında oluşan boşluklar elektrolite aktarılır. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinin yapısı şekil 2.8' de gösterilmiştir.



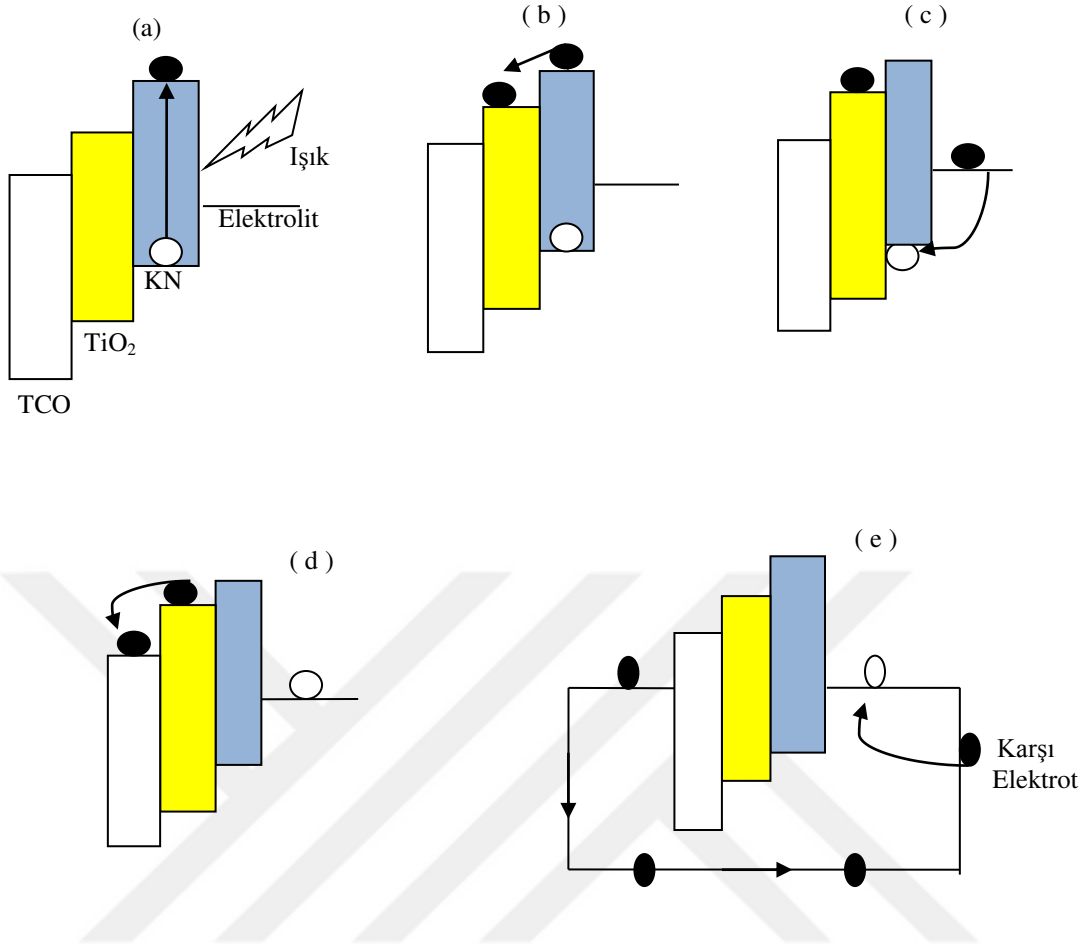
Şekil 2.8. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinin yapısı

Işığın etkisiyle uyarılan kuantum noktaların elektronu, iletim bandına oradan da metal oksit yarı iletkenin iletim bandına geçer. Uyarılan bu elektron kuantum noktalara tekrar geri dönmediği için kuantum noktalar yükseltgenir. Yükseltgenmiş haldeki kuantum noktalar S^{2-} nin S_x^{2-} ye dönüşmesi ile tekrar indirgenir. Genellikle elektrolit olarak sülfat / polisülfat (S^{2-}/S_x^{2-}) redoks çifti kullanılır. Bu redoks çiftinin kullanılmasının sebebi, güneş pilinin kararlılığını uzun süre koruması ve yüksek açık devre gerilimi oluşturmastandır kaynaklanır. Denklem 2.4 ve 2.5 S^{2-} nin S_x^{2-} ye dönüşüm reaksiyonlarını göstermektedir [13].



Kuantum noktaların indirgenmesi için bir elektronunu kaybeden elektrolit oksitlenmiş olur. Karşıt elektrot üzerinden gelen elektronun elektrolit içerisine hızlı bir şekilde aktarılması ile S_x^{2-} , S^{2-} ye dönüşerek elektrolit tekrar indirgenir. Denklem 2.6' da S_x^{2-} nin, S^{2-} ye dönüşüm reaksiyonu verilmiştir [14]. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde fotoakımın meydana geliş aşamaları şekil 2.9' da ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir





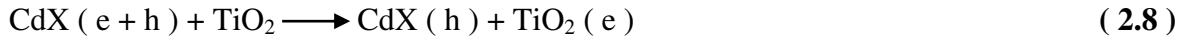
Şekil 2.9. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde fotoakımın meydana geliş aşamaları (a-e), şekilde dolu daireler elektronu, boş daireler ise boşlukları temsil etmektedir

2.4.3.5. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinde Yük Ayrımı ve Taşınması

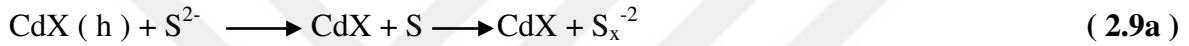
Boya duyarlı güneş pilleri içerisinde yük ayrımı yarı iletkenin bant aralığı, boya ve elektrolit arasında meydana gelir. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde ise yük ayrım reaksiyonları yarı iletkenin bant aralığı, kuantum nokta ve redoks elektroliti arasında gerçekleşir. Kuantum noktalar ışığın etkisiyle uyarıldığında elektron–boşluk çiftleri oluşur. Denklem 2.7’ de bir CdX kuantum noktasının uyarılması ile elektron–boşluk çiftinin oluşum reaksiyonu verilmiştir [69].



Denklemden e elektron h ise boşluktur. Yarı iletken (örneğin TiO_2) ve uyarılmış kuantum noktalar arasında yük transferi meydana gelir. Denklem 2.8 ve 2.9’ da yük transfer reaksiyonları sırasıyla verilmiştir.



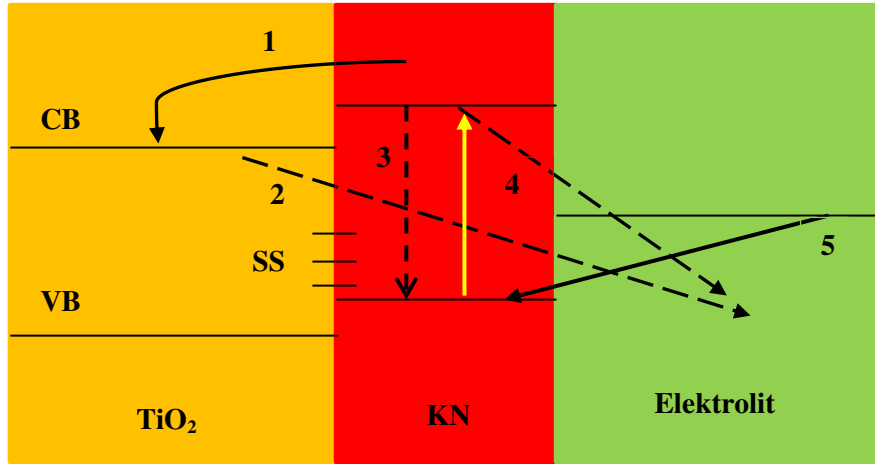
Denklem 2.9’ daki Red ve Ox döngüsü, elektroliti oksitler. Bu olay CdX- TiO_2 sistemi ile sülfid/polisülfid arasında oluşan redoks çifti dönüşüm reaksiyonu ile açıklanabilir. Bu dönüşüm denklemi denklem 2.9a ‘ da verilmiştir.



TiO_2 ile kuantum nokta arasında gerçekleşen elektron transferi ve yük enjeksiyonu olayının dinamiği, kuantum noktaların boyutları ile belirlenir. Ayrıca kullanılan elektrolitin pH’ ı da yük enjeksiyon sürecini etkiler [70].

2.4.3.6. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pillerinde Elektron Transfer Reaksiyonları

Kuantum nokta duyarlı güneş pilleri içerisinde birçok elektron transfer reaksiyonu gerçekleşir. Elektron transfer reaksiyonları ile verim arasındaki ilişkinin tam olarak açıklanamadığı çok sayıda reaksiyon basamağı mevcuttur. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinin çalışması sırasında akım üreten reaksiyonların yanı sıra, elektron kaybına yol açan pek çok yan reaksiyonda oluşur. Bu yan reaksiyonlar rekombinasyon kayıpları olarak adlandırılır [71]. Rekombinasyonlar, elektron kayıplarına yol açtığı için pil veriminin düşmesine neden olur. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin verimini etkileyen en temel elektron transfer reaksiyonları şekil 2.10.’ da gösterilmiştir. Düz oklar yararlı elektron transferini, kesikli oklar ise elektron kayıplarını göstermektedir.



Şekil 2.10. Yarı iletken / kuantum nokta / elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi adımları [72].

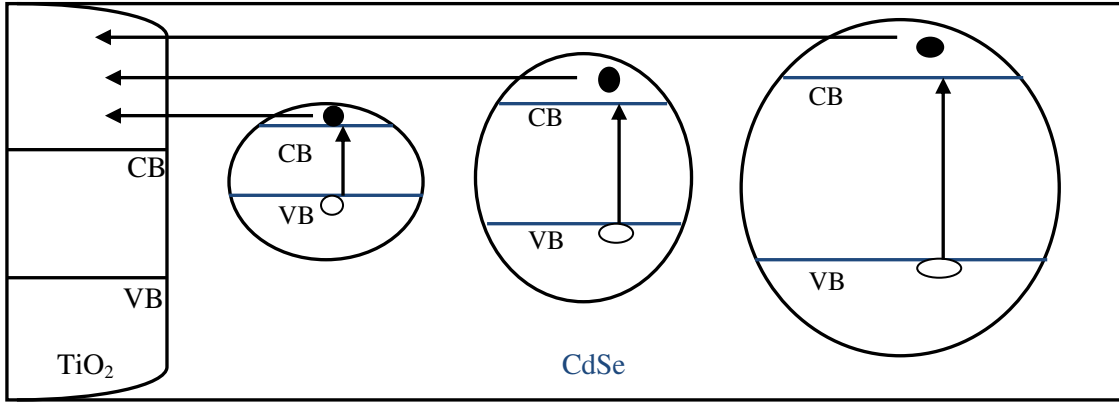
Öncelikle ışığın etkisiyle kuantum noktalardan uyarılan elektron metal oksit yarı iletkenin iletkenlik bandına geçer (1) oradan FTO elektrotta akar. (2) yarı iletkenin iletkenlik bandı ile elektrot arasında gerçekleşen istenmeyen geri yük transferidir. Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde en etkili rekombinasyon mekanizmasıdır. Bu süreç ayrıca ara yüzeyde (SS) tuzaklanan serbest elektronlar ile elektrolit arasında da gerçekleşir. Uyarılan elektronun normal durumuna geri dönerek hollerle birleşmesi (3) ise diğer bir rekombinasyon sürecidir. Ancak elektronların yarı iletkenin iletkenlik bandına geçişi femtosaniye mertebesinde gerçekleşirken, normal durumuna geri dönüşü nanosaniye mertebesinde gerçekleşir. Bu nedenle (3) nolu rekombinasyon önemsiz hale gelir. Diğer bir rekombinasyon olayı ise kuantum noktaların iletim bandındaki elektronun elektrolit içerisindeki boşluklarla birleşme reaksiyonudur (4). (5) nolu reaksiyon ise karşıt elektrotta redoks çiftinin yenilenmesi reaksiyonudur [71-73].

2.4.4. Duyarlastırıcı Olarak Kuantum Noktaların Üstünlükleri

Kuantum noktaların en önemli avantajları arasında ayarlanabilir bant aralıkları, çoklu eksiton oluşumu, yüksek soğurma kat sayısı, düşük maliyet gibi özellikleri sıralanabilir. Ancak bütün bu avantajlarının yanı sıra ayarlanabilir bant aralıkları ve çoklu eksiton oluşumu kuantum noktaların en dikkat çekici özellikleridir. Çünkü bu özellikler güneş pillerinin verimlerinin artırılmasında en önemli iki parametredir.

2.4.4.1. Ayarlanabilir Bant Aralığı Özelliği

Güneş pillerinde, duyarlaştırıcı olarak kuantum noktaların kullanılması güneş pili yapımında önemli bir gelişme olmuştur. Kuantum nokta duyarlaştırıcı olarak Cd kalkojenitlerin yanı sıra diğer maddelerden üretilecek kuantum noktaların kullanımı günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Burada önemli olan nokta güneş pili içerisinde kullanılacak olan kuantum noktaların enerji bant aralıklarını ayarlayarak onların soğurma aralığını kontrol edebilmektir. CdS ve CdSe kuantum noktaların ayarlanabilir bant aralıkları sayesinde görünür ışığı elektrik enerjisine dönüştürmek mümkündür. Kuantum noktaların boyutlarının değişmesiyle, bant aralıkları da değişir. Ayarlanan bant aralıkları sayesinde verimli bir şekilde yük ayrımı gerçekleşir. TiO₂ film üzerine kaplanan farklı boyutlardaki CdSe kuantum noktalar sayesinde önemli ölçüde foto dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Farklı boyutlardaki CdSe kuantum noktaların bant aralıkları şekil 2.11’ de gösterilmiştir. 7,5 nm CdSe ‘ nin bant aralığı 1,92 eV iken, 2,5 nm CdSe’ nin bant aralığı 2,4 eV dir. CdSe’ nin parçacık boyutunun azalmasıyla fotoakımda artmaktadır. Bunun temel sebebi, boyutun küçülmesiyle CdSe kuantum noktaların iletkenlik bandının negatif yönde kayarak TiO₂’ nin iletkenlik bandına yaklaşmasıdır. Böylece, kuantum noktalardan TiO₂’ ye yük geçişi hızlanacak ve fotoakım artacaktır [11]. Büyük boyutlu kuantum noktaların enjeksiyon oranı, küçük boyutlu kuantum noktalara göre oldukça düşüktür. Kuantum noktalarda boyutun küçülmesiyle gerçekleşen sınırlama etkisi sayesinde, kuantum noktaların etkin bant aralığı artar. Uyarılmalar ile optik soğurma ve emisyonlar arasındaki ilişki daha dar bant aralığına doğru kayar. Kristal boyutları azaldıkça CdSe filmlerin soğurma spektrumu ise maviye doğru kayar. Aynı olgu, CdS kuantum noktalar ile yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir [74, 75]. Farklı boyutlardaki kuantum noktalar bir araya getirilerek daha geniş spektrum bölgesinde ışığın soğurulması ve yük enjeksiyon oranının artırılması sağlanarak daha verimli güneş pillerinin üretilmesi mümkündür.



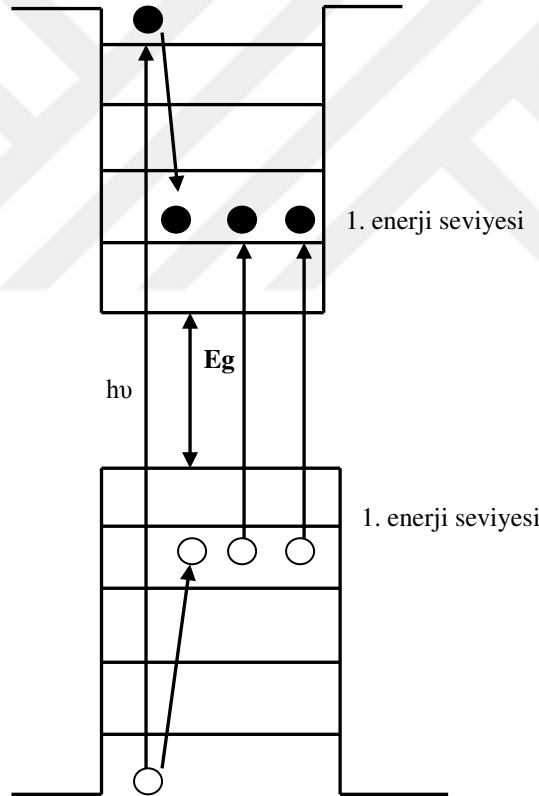
Şekil 2.11. Farklı boyutlardaki CdSe kuantum noktasının bant aralıkları. Şekildeki dolu daireler elektron, boş daireler boşlukları temsil etmektedir

2.4.4.2. Çoklu Eksiton Oluşumu

Güneş pilleri için en önemli noktalardan biri eksiton üretimini artırmaktır. Kuantum noktalar sayesinde soğurulan bir fotondan birden fazla eksiton üretilmesi hedeflenmektedir. Çoklu eksiton oluşumu ilk kez PbSe ve PbS kuantum noktalar için gösterilmiş daha sonra çeşitli kuantum noktalar üzerine yapılan çalışmalar sonuçsuz kalmıştır. Ancak günümüzde çoklu eksiton üretimi konusunda Cd kalkojenitler üzerine yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar vermiştir. Çoklu eksiton oluşum mekanizması şu şekilde açıklanabilir. Işığın soğurulmasıyla birlikte uyarılan elektronun, başka bir elektrona çarparak (impakt iyonizasyonu) bantlar arasında yeni bir elektron–boşluk çifti oluşturmasıdır [76]. Soğurulan fotonların enerjisi bant aralığından büyük olduğunda eksitonlar oluşur. Gelen fotonun enerjisi ile bant aralığı enerjisi farkı, kinetik enerji olarak kuantum noktalara aktarılır. Bu kinetik enerji, taşıyıcılar için etkin bir sıcak ortam oluşturur. Taşıyıcıların sıcaklığı örgünün sıcaklığından daha yüksek olduğu için sıcak taşıyıcılar (sıcak elektron, sıcak boşluk) terimi kullanılır. Aktarılan bu enerji kuantum noktalarda çoklu eksiton oluşumunu sağlar. Çoklu eksiton oluşumu yığın (bulk) malzemelerde görülmez. Çünkü aktarılan kinetik enerji yığın malzemelerde kristal içerisine ısı olarak aktarılır.

İmpakt iyonizasyonu çoklu eksiton oluşum sürecini başlatırken bu sürecin tersi olan Auger rekombinasyonu da gerçekleşebilir. Auger rekombinasyonu yüksek enerjili bir elektron-hol çifti oluşturmak için iki ya da daha fazla elektron-boşluk çiftinin

rekombinasyona uğramasıdır. Auger oluşum ihtimali göz önüne alındığında, Auger süreci elektronların iyonlaşma süresine yakın ancak taşıyıcıların soğumasından (taşıyıcıların durulması) daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle Auger süreci sıcak taşıyıcıların soğuma zamanını kısaltır. Bu durumun düzeltilmesi için boşlukların kuantum noktalarından uzak tutulması gerekir. Bu işlem yüzeyde hızlı bir şekilde tuzaklanan boşluk tarafından gerçekleştirilir. Böylece Auger süreci engellenmiş olur. Çoklu eksiton oluşumu şekil 2.12 'de gösterilmiştir. Çoklu eksiton oluşumunun kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin verimini % 44 oranında artırması beklenmektedir [76, 77].



Şekil 2.12. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinde bir foton soğurulması ile çoklu eksiton oluşumu. Dolu daireler elektronu, boş daireler boşlukları temsil etmektedir

2.4.5. Kuantum Nokta Duyarlaştırıcıları Kaplama Yöntemleri

Kuantum noktaların üretilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kuantum nokta üretimi için çoğunlukla geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler tercih edilmektedir. Genellikle üretim yöntemleri iki başlık altında toplanmaktadır. Kuantum noktalar ya kolloidal olarak önceden sentezlenerek ayrıca kullanılmakta ya da doğrudan üretilip kaplama yapılmaktadır. Yerinde üretim yöntemi kuantum noktaların hazırlanmasında en uygun yöntemdir. Kimyasal banyo biriktirme (CBD) ve iyonik tabakaların sıralı bir şekilde kaplanması ve reaksiyonu (SILAR) yerinde üretim için kullanılan yöntemlerdir. Bu teknikler hem basit bir şekilde uygulanmakta hem de büyük ölçekli üretim yapılmasına imkân sağlamaktadır. Ancak bu iki metot kuantum noktaların parçacık boyutunu istenilen şekilde ayarlamakta yetersiz kalmaktadır.

Kuantum noktalar ayrı sentezlenip, geniş bant aralığına sahip yarı iletken yüzey üzerine çeşitli fonksiyonel gruplar ve moleküler bağlayıcılar yardımıyla tutturulması ise diğer bir yöntemdir. Ancak kuantum noktalar kimyasal bağlayıcılar kullanılmadan da yüzeye tutturulabilir. Bu şekilde yüzeye tutturulan kuantum noktaların boyutları ve buna bağlı olarak soğurma spektrumları önemli ölçüde kontrol edilebilir [78].

2.4.5.1. İyonik Tabakaların Sıralı Olarak Kaplanması ve Reaksiyonu (SILAR)

SILAR metodu CBD tekniğinin gelişmiş bir şeklidir. Bu metotta da CBD metodunda olduğu gibi katyonik ve anyonik çözeltiler ayrı ayrı hazırlanır. TiO_2 kaplı elektrot öncelikle katyonik çözelti içerisine batırılarak bir süre bekletilir daha sonra temizlenerek kurutulur. Kurutma işlemi bittikten sonra anyonik çözelti içerisine daldırılarak bir süre bekletilir temizlendikten sonra tekrar kurutulur. Bir kez katyonik bir kez de anyonik çözelti içerisine daldırma işlemi bir SILAR döngüsü olarak adlandırılır. Bu işlem bir kaç kez tekrarlanarak kuantum noktaların yüzeye tutunması sağlanır. SILAR döngü sayısı ile kuantum noktaların büyüklükleri kontrol edilebilir. Her bir SILAR döngüsünde yüzeye tutunan kuantum noktaların sayısı artar. SILAR döngü sayısına bağlı olarak, kuantum noktaların sayısı arttıkça büyüklükleri de artar. SILAR metodu, CBD metodu ile karşılaştırıldığında daha kullanışlı bir yöntemdir. Çünkü bu yöntemle daha kısa zamanda daha verimli bir şekilde kuantum noktaların yüzeye tutunması sağlanır. SILAR metodu kullanılarak CdS, CdSe ve CdTe gibi kuantum noktalar başarılı bir şekilde TiO_2 yüzey üzerine kaplanır [79].

2.4.5.2. Kuantum Noktaların Moleküler Bağlayıcılarla Yüzeye Kaplanması

Kuantum noktaların yüzeye tutunmasını sağlamak için kullanılan yöntemlerden biri de yakalama ajanları kullanarak kuantum noktaların yüzeye bağlanmalarını sağlamaktır. Yakalama ajanları; nano yapının şeklini, boyutunu ve optik özelliklerini kontrol etmek için kullanılır. Yakalama ajanı olarak genellikle merkaptopropiyonik asit (MPA), trioktil fosfin (TOP) ve trioktilfosfin oksit (TOPO) kullanılır. Öncelikle bir metal oksit (örneğin CdO) ısıtılır daha sonra ısıtılan bu metal oksit içerisine organo metalik çözelti eklenir. Isıl işlem devam ederken büyüme reaksiyonu son bulacak ve böylece kuantum noktaların boyutları sıcaklık ve yakalama ajanları ile kontrol edilecektir [80]. Kuantum noktaların boyutlarının ayarlanması için sıcaklığın ve yakalama ajanlarının konsantrasyonlarının belirlenmesi gerekir. Hangi boyutta ne kadar sıcaklığa ve ne kadar yakalama ajanına ihtiyaç duyulacağının tespit edilmesi bu yöntemin en önemli aşamasıdır. Kuantum noktaların sentezlenmesinden sonra geniş bant aralıklı yarı iletken üzerine kaplanması biyofonksiyonel bağlayıcılar yardımıyla gerçekleştirilir [80, 81].

TiO₂ elektrot, biyofonksiyonel bağlayıcılar içeren çözelti içerisine daldırılarak kuantum noktaların yüzeye tutunması sağlanır. İlk olarak; yarı iletken yüzey üzerine bağlantıyı sağlayacak olan fonksiyonel grup, yüzey üzerine tutturulur. Böylece kuantum noktaların yüzeye homojen olarak bağlanması için uygun ortam hazırlanmış olur. Yarı iletken elektrot, kuantum noktalardan oluşan çözelti içerisine daldırılarak yarı iletken filmin kuantum noktalarla kaplanması sağlanır. Bu daldırma işleminin bir kaç gün boyunca tekrarlanması gerekebilir. CBD ve SILAR yöntemleriyle karşılaştırıldığında bu yöntemin zaman alıcı bir süreç olduğu açıkça görülür.

2.4.5.3. Diğer Kaplama Yöntemleri

CBD, SILAR ve moleküler bağlayıcı grupları ile kuantum noktaların yüzeye kaplanmasının yanı sıra direk adsorbe (DA) ya da fiziksel adsorbe yöntemleri de kullanılmaktadır. Direk adsorbe yöntemi, herhangi bir moleküler bağlayıcı kullanmadan kuantum noktaların geniş bant aralıklı yarı iletken film üzerine kaplanmasıdır. Direk adsorbe yönteminde kuantum noktaların yüzeye tutunma oranları düşük olurken kümeleşme oranları yüksektir [82]. Fiziksel adsorbe yönteminde ise yarı iletken elektrot yaklaşık beş gün boyunca kuantum nokta çözeltisi içerisine batırılarak bekletilir. Böylece yüzeyin kuantum noktalarla kaplanmasına çalışılır. Ancak bu yöntem çok fazla tercih edilen bir kaplama şekli değildir.

Bütün bu yöntemlerin dışında kuantum noktaların kaplanması için farklı yöntem arayışları sürmektedir. Presleme yoluyla CdS kuantum noktaların yüzeye bağlanması sağlanmıştır. Bu yöntemde ince bir polimer üzerine TiO_2 film oluşturulur. Oluşturulan film iki levha arasına sıkıştırılarak CdS kuantum noktalar TiO_2 yüzey üzerine tutturulur. Sıkıştırma işlemi sırasında TiO_2 film kısmi olarak zarar görse de deneysel olarak kullanılabilecek ölçüde fotoanot elde edilir. Ancak bu metotla elde edilen fotoanot üzerinde, redoks elektrolite ulaşamayan bölgelerin oluşması önemli bir dezavantaj teşkil eder. Bu dezavantaja rağmen düşük maliyetli kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin yapımında yeni bir metot olarak düşünülebilir [83].

Salant ve arkadaşları [84] tarafından yapılan bir çalışmada kuantum noktaların kaplanması için yeni bir teknik olan elektroforetik kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde de daldırma işlemi kullanılarak kuantum noktaların kaplanması sağlanmaktadır. Ancak yöntemin en önemli farkı, film çözelti içerisine daldırılmış durumdayken üzerinden elektrik akımı geçirilerek kuantum noktaların yüzeye bağlanması sağlanır. Elektroforetik kaplama yöntemiyle yapılan kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin verimleri, bağlayıcı molekül kullanılarak hazırlanan güneş pillerinden % 1,7 daha fazladır.

Paulose ve arkadaşları [85] 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, fonksiyonel bağlayıcılar ile elektroforetik biriktirme yöntemini bir arada kullanarak kuantum noktalar üretmiştir. Bu yöntemin en önemli avantajı TiO_2 tabaka üzerinde kuantum noktaların daha iyi birikmesi ve kaplama süresinin düşmesidir. Püskürtme (spray) piroliz kaplama yöntemi (SPD) ile de kuantum noktalar hazırlanabilir. Lee ve arkadaşları [86] kadmiyum klorit ve tiyoüre karışımı bir çözelti hazırlayarak SPD yöntemiyle TiO_2 yüzey üzerine kaplama yapmış ve gözenekli bir CdS yapı oluşturmuşlardır. Fotoanot üzerine biriken fazla miktardaki kadmiyum kloritin uzaklaştırılması için yıkama işlemi yapılmıştır. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında bu yöntemle hazırlanan hücrelerin bazı avantajlarının olduğu göze çarpmaktadır. CdS yapı, büyük yüzey alanına sahip elektrolit ile iyi bir kontak sağlamakta ve böylece pilin verimliliğini artırmaktadır.

Diğer alternatif teknikler ise elektro-püskürtme tekniği ve döndürerek kaplama temelli SILAR metodudur. Elektro püskürtme tekniğinde hazırlanan kuantum nokta çözeltisi, bir vakum içerisine çekilerek sabit bir akış hızı ile ucundaki iğnenin yardımıyla yüzey üzerine kaplanır. Çözeltinin iğne ucundan çıkışını uygun formda ayarlayabilmek için yüksek voltaj uygulanır. Döndürerek kaplama temelli SILAR yönteminde ise hem

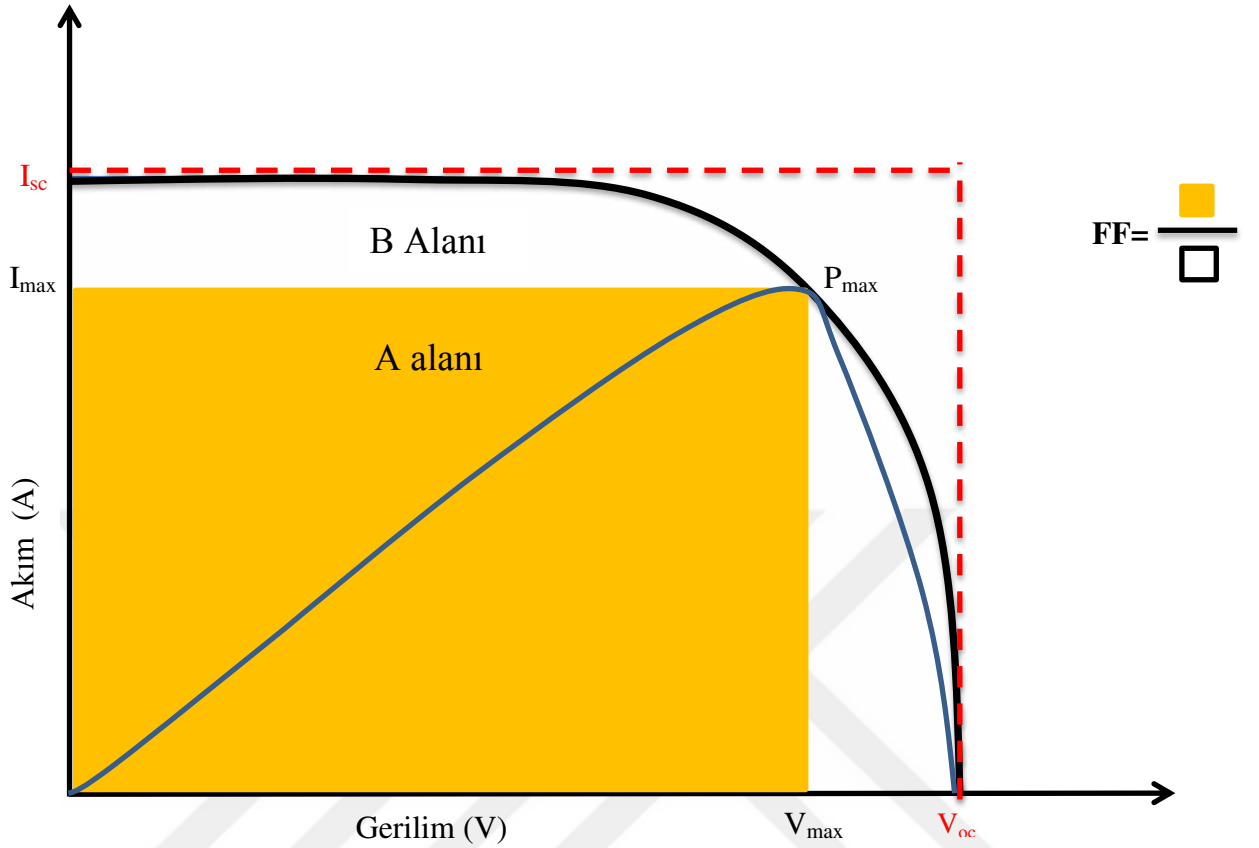
anyonik hem de katyonik çözeltiler TiO_2 film yüzeyi üzerine damlatılır. Herhangi bir yıkama ve kurutma işlemi yapılmadan döndürerek kaplanır. Bu işlem beş kez tekrarlanarak TiO_2 film üzerine kuantum noktaların kaplanması sağlanır. Döndürerek kaplama temelli SILAR metodu, normal SILAR metodu ile karşılaştırıldığında hem basit hem de daha kısa sürede gerçekleşir. Ancak normal SILAR metodu kullanılarak yapılan kuantum nokta duyarlı güneş pillerinin verimleri, döndürerek kaplama temelli SILAR metodu ile hazırlanan güneş pillerinden daha yüksektir [87].

2.4.6. Fotovoltaik Parametreler

Fotovoltaik sistemler farklı ışık şiddetleri altında, gerilime bağlı olarak değişen akımın ölçülmesi ile karakterize edilirler. Ancak güneş pillerinin diğer parametreleri olan akım yoğunluğu (J), dolum faktörü (FF), maksimum güç noktası ($P_{\max}$), verim (η) ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi özelliklerinin belirlenmesi gerekir.

2.4.6.1. Kısa Devre Akımı

Aydınlatma altında, sadece eklem direncinden kaynaklanan akıma kısa devre akımı (I_{sc}) denir. Bu durumda, pil üzerine her hangi bir gerilim uygulanmaz. Kısa devre akımı, dış devre üzerinden enjekte olan elektronlara bağlıdır. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ise kısa devre akımının fotoaktif yüzey alanına bölünmesi ile elde edilir. Bir güneş pilinin akım gerilim karakteristiği şekil 2.13' te verilmiştir.



Şekil 2.13. Bir güneş pilinin akım – gerilim (I – V) karakteristiği

2.4.6.2. Açık Devre Gerilimi

Devreden hiçbir akım geçmediği durumda ölçülen gerilime açık devre gerilimi (V_{oc}) denir. Açık devre gerilimi, elektrolit içindeki redoks çiftlerinin potansiyeli ile ışık altında yarı iletkenin Fermi seviyesi arasındaki farka bağlıdır [88].

2.4.6.3. Maksimum Güç Noktası

Bir güneş piline V gerilimi uygulandığında oluşan akım ile gerilimin çarpımı güneş pilinden elde edilen gücü verir. Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya maksimum güç noktası (P_{max}), bu noktadaki akım ve gerilime de güneş pilinin maksimum akımı (I_{max}) ve maksimum gerilimi (V_{max}) denir. Bir güneş pilinin maksimum güç noktası 2.10 denklemi ile hesaplanır.

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max} \quad (2.10)$$

2.4.6.4. Dolum Faktörü

Dolum faktörü (FF) pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır. FF, şekil 2.13' te gösterilen A alanın, idealize edilmiş tüm B alanına oranından elde edilir. Dolum faktörü, pil tarafından yük direncine sağlanan gücün bir göstergesidir. Bu nedenle seri dirence bağlı olarak değişir. Güneş pilinde direnç ve rekombinasyonun artması dolum faktörünün düşmesine sebep olur. Dolum faktörü ifadesi denklem 2.11' de verilmiştir.

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.11)$$

Güneş pilinin iyi olarak nitelendirilmesi için dolum faktörünün 0,75 – 0,8 aralığında olması gerekir.

2.4.6.5. Güç Dönüşüm Verimi

Pilin güç dönüşüm verimi (η) güneş pilinin performansının bir ifadesidir. Elde edilen maksimum gücün (P_{max}), güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine oranıdır. Denklem 2.12'de güneş pilinin verim ifadesi verilmiştir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ışık}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{ışık}} \quad (2.12)$$

Denklemden $P_{ışık}$; hava kütlesi 1,5 AM şartları altında 48° lik açıyla dünyanın yüzeyine gelen güneş ışığının ışık şiddeti olup, değeri 1000 W/m^2 ($=100 \text{ mW/cm}^2$) dir [57].

2.4.6.6. Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşme Verimi (IPCE)

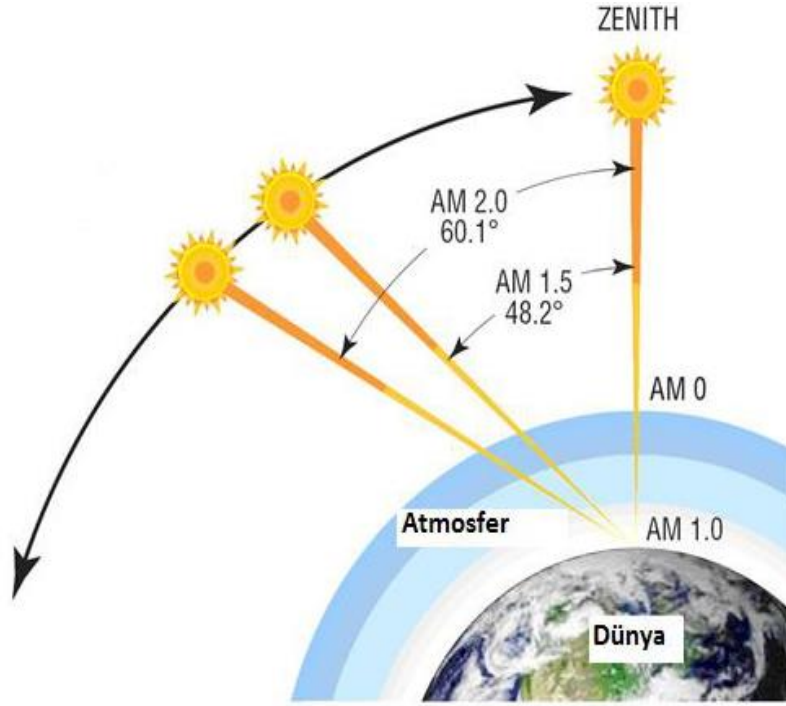
Fotoanot üzerine gelen fotonların sayısının, elektrot üzerinde toplanan yük taşıyıcılarının sayısına oranıdır. IPCE aynı zamanda dış kuantum verimi olarak ta bilinir. IPCE, farklı dalga boylarında (λ) devreden elde edilen kısa devre akımı kullanılarak hesaplanır. IPCE denklem 2.13 kullanılarak elde edilir.

$$IPCE = \frac{1240 \cdot I_{sc}}{\lambda P_{ışık}} \quad (2.13)$$

Burada $P_{ışık}$ elektrot üzerine düşen ışığın gücüdür [89].

2.4.6.7. Standart Şartlar

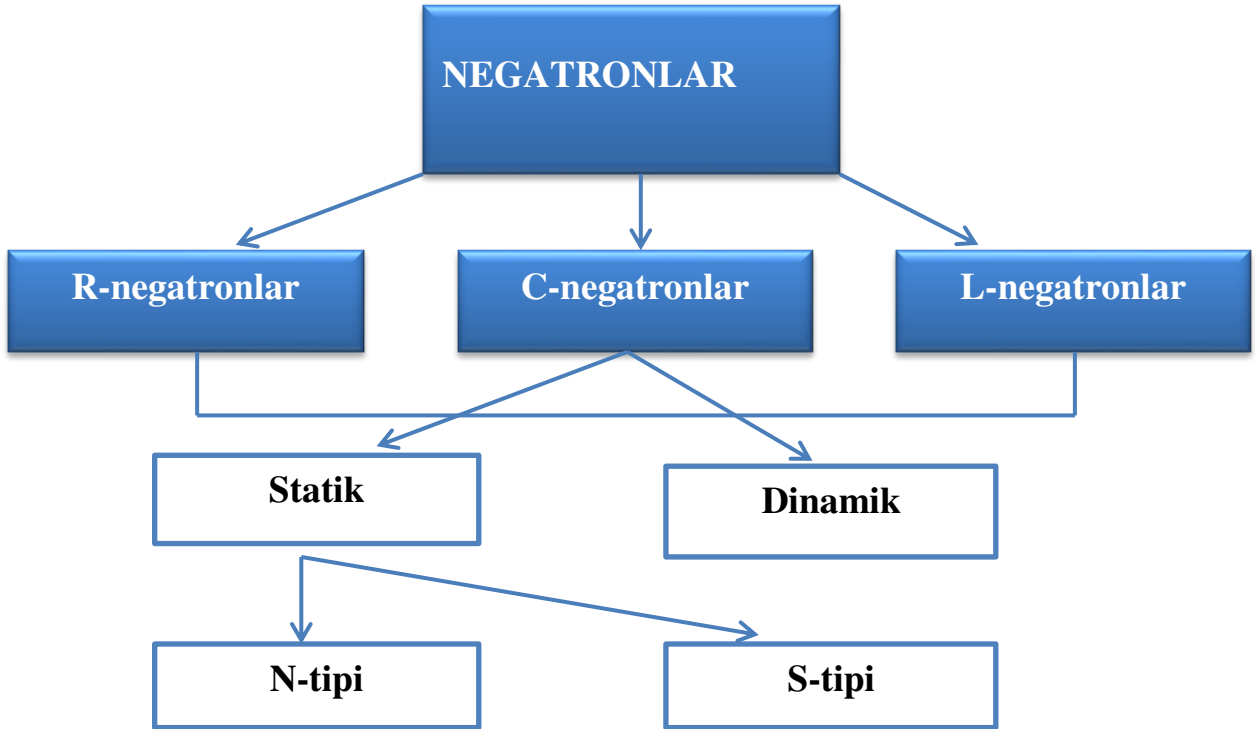
Dünyanın farklı yerlerindeki laboratuvarlarda üretilen ve incelenen güneş pillerinin karşılaştırılabilmesi için, ölçümlerin standart şartlar altında yapılması gerekir. Ölçümler sırasında ortamın sıcaklığı 25 °C, ortalama ışıyım şiddeti 1000 W/m² ve hava kütlesi AM 1,5 olmalıdır. Atmosferik koşulların, dünya yüzeyine gelen güneş ışığını etkileme oranı hava kütle (air mass AM) koşulu olarak adlandırılır. Işığın atmosferden geçerken izlediği yolun, ışığın dünyaya dik geldiği durumda izleyeceği yola oranı hava kütlesini verir. Dünya atmosferi dışında spektral dağılım AM 0, güneş tam tepedeyken dünya atmosferini geçerek yeryüzüne ulaşan güneş ışığının spektral dağılımı AM 1 olarak tarif edilir. Genel olarak AM (X) ifadesinde, $X = (\cos \theta)^{-1}$ olarak tanımlanır. Işığın yeryüzüne dik geliş yoluna zenith çizgisi denir. θ ışığın geliş yolu ile zenith çizgisi arasındaki açıdır. Buna göre, ışığın geliş çizgisi ile zenith çizgisi arasındaki açı 48° olduğunda spektral dağılım AM 1,5 koşulu sağlanmış olur. Açığa bağlı olarak ışık şiddetindeki ve spektrumdaki farklılığın nedeni, ışığın ozon tabakası ve bulutlar tarafından soğurulması ve çeşitli etkilerle saçılmasından kaynaklanır. Şekil 2.14' te farklı hava kütlesi durumları şematik olarak gösterilmiştir [90, 91].



Şekil 2.14. Çeşitli hava kütlesi durumları [90].

3. NEGATRONİK

Son yıllarda özellikle kuantum elektronik, optoelektronik, akustoelektronik, manyetoelektronik gibi elektronik biliminin yeni alanları ile ilgili bir dizi çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalara paralel olarak negatronik alanında da önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [18]. Elektroniğin yeni bir alanı olan negatronik, hem teorik hem de uygulamalı alanlarda özgün çalışmaların yapılabileceği oldukça farklı bir araştırma konusudur. Elektronik cihazlarda negatronların uygulamaları; bazı özel şartlar altında sahip oldukları negatif direnç, negatif kapasitans ve negatif indüktans gibi farklı özelliklere dayanır. Negatif dirence sahip negatronlar R tipi, negatif kapasitansa sahip olanlar C tipi negatif indüktansa sahip olanlar ise L tipi negatron olarak adlandırılır. R tipi negatronlar tünel diyotlarda, geçiş-zaman diyotlarında, Gunn diyotlarında ve özellikle yüksek frekanslarda anahtarlama yapabilen transistör, tristör ve dinistörlerde kullanılır. Genel olarak negatronların sınıflandırılması şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Negatronların genel olarak sınıflandırılması

Negatif direnç ile elektriksel salınımlar üretmek XX. yüzyılın başından beri bilinmekteydi. Negatif dirence dayalı salınımlar oluşturma temeli ilk olarak Duddle'ın elektriksel ark boşalma sesi diye tarif ettiği olay oluşturur. Ancak salınımların kullanılması için uygulanan ark boşalma tekniği elverişsiz olduğundan, elektriksel salınım üretmek için zamanla vakum tüpü kullanılmaya başlandı. İçi gaz dolu olan bu tüplerin, akım gerilim karakteristiklerinde bir düşüş bölgesi gözlenmekteydi. Negatif dirence sahip bu tüpler, sahip oldukları büyük gürültü ve kararsız yapıları nedeniyle çok az ilgi çekti. Daha sonra üç ve dört elektrotlu vakum tüpleri geliştirilse de istenilen verim sağlanamadı [18].

Bir yarı iletken kontağın akım-gerilim karakteristiğindeki düşüş bölgesi bilimsel anlamda ilk olarak O.V. Losev tarafından 1922 yılında keşfedildi. Bu keşif, negatroniğin başlangıcı oldu. I-V karakteristiğindeki bu düşüş bölgesinden yararlanılarak yapılan elektronik cihazlar, negatron olarak adlandırıldı. Daha sonra yarı iletken cihazlardaki yeni fiziksel etkiler ve negatif direnç olgusunun araştırılması genişletilerek mikro dalga aralığında, yüksek frekanslarda negatif dirence sahip yarı iletken negatronların üretilebileceği düşünüldü. Shockley tarafından 1954 yılında yayınlanan makalede, mikro dalga frekans aralığında çalışan cihazların üretimi için başlangıç seviyesinde yöntemler açıklandı. Shockley'in tasarladığı cihazlar p^+-n-p ya da n^+-p-n yapısında iki elektrotlu cihazlardır. Bu cihazlarda; p^+-n ekleminden enjekte olan azınlık taşıyıcıları, $n-p$ eklemine doğru sürüklenir. Bu sürüklenmeden kaynaklanan gecikme, geçiş süresi olarak adlandırılır. Shockley'e göre bu cihazların I-V karakteristiklerindeki ohm yasasından sapma, oluşan bu gecikme süresinden kaynaklanır. Ayrıca, Shockley bu cihazlarda güçlü bir elektrik alanının etkisiyle negatif direnç bölgesinin oluştuğunu rapor etti [92]. Ancak bu açıklama pek çok hatayı da beraberinde getirdi. 1963 yılında ilk olarak GaAs ve InP tabanlı geçiş zaman osilatörlerinin varlığını ispatlayan deneysel çalışmalar Gunn tarafından yapıldı. Negatif direnç kullanılan diyotlar, Gunn diyotları ya da negatif direnç etkisi ile çalışan cihazlar olarak adlandırıldı [93]. 1957 yılında Japon fizikçi L. Esaki büyük oranda katkılanmış dar bir germanyum eklemi I-V karakteristiğinde negatif direnç bölgesi keşfetti. I-V karakteristiğinde gözlenen negatif direnç etkisinin, dar tükenim bölgesi arasından tünelleme yapan elektronlardan kaynaklandığını belirtti. Böylece tünel diyotların temeli Esaki tarafından atılmış oldu [94]. Tünel diyotlar çok ince tabakalı bir yapıda olduğu için kuantum tünelleme etkisi ile ultra hızlı çalışma kapasitesine sahip olabilir. Bu cihazlar arasında terahertz frekanslarda çalışabilen rezonans tünelleme diyotları mevcuttur. Bu

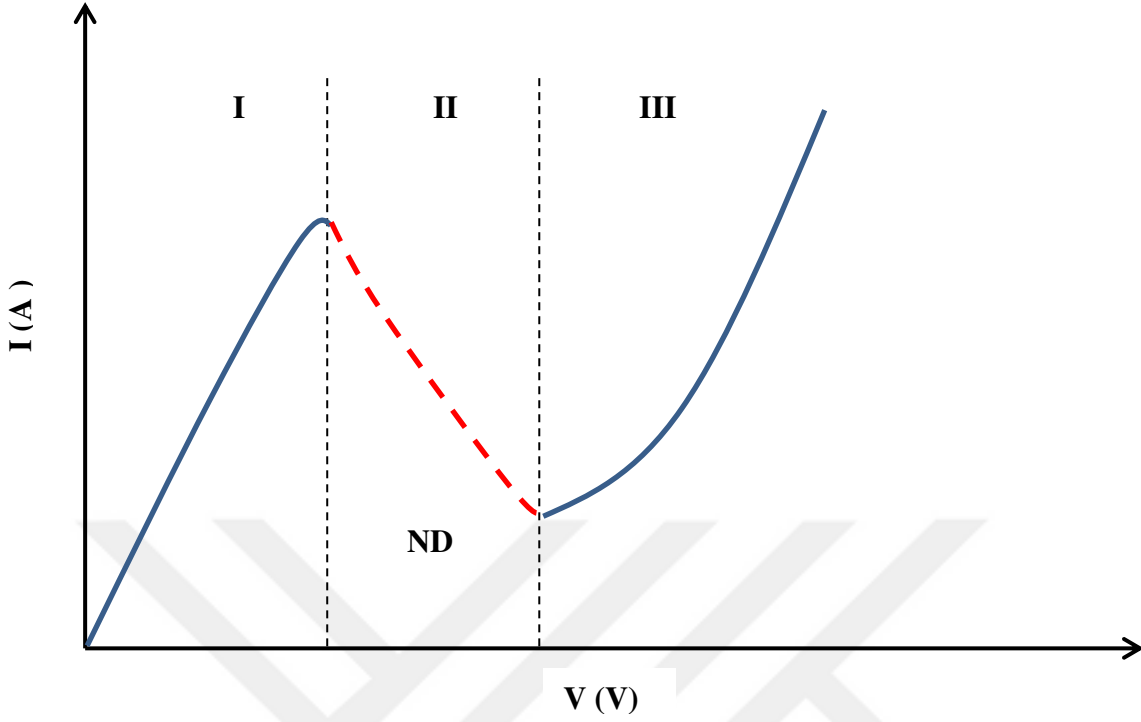
cihazlar yüksek fonksiyonlu hızlı dijital devreler için oldukça uygundur [95, 96]. Daha sonra W.T. Read mikrodalga güç osilatörü için n^+p-p^- yapıda diyot önerdi. Bu cihazda hem χ etkisi temeline dayanan impakt iyonizasyonu hem de elektron geçiş-zamanı etkisi kullanıldı. Bu nedenle cihazın adı IMPATT (impact avalanche and transit time) diyot olarak adlandırıldı. İlk mikrodalga osilatörler bariyer-enjeksiyonu ve geçiş-zamanı (BARITT) özelliğine sahip diyotlar kullanılarak üretildi. BARITT diyotlar ve IMPATT diyotlar mikrodalga aralığında negatif dirence sahiptir. Fakat BARITT diyotlar χ iyonizasyonu oluşturmazlar. Ancak BARITT diyotlar, IMPATT diyotlarda görülen bazı dezavantajlara sahip değildir. Negatif dirence sahip bu diyotlar, mikrodalga aralığında nispeten küçük sinyal gücünde ve akımda çalışabilirler. Ancak yüksek sinyal gücü altında anahtarlama yapabilen negatronik cihazlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle p-n-p-n (ya da farklı yapıda) gibi dört tabakalı negatif dirençli yarı iletkenler kullanılır. Dört tabakalı yapının orta kısmında bulunan p-n eklem bölgesi ters beslem altında çoklu bir taşıyıcı χ oluşturur. Bu cihazlar yükseltici, titreştirici ve anahtarlama yapabilir. Bu cihazların en önemli dezavantajı sadece dijital cihazlarda kullanılabilir olmaları ve düşük termal kararlılıklarıdır [18]. İnce film teknolojisinin gelişmesi ile birlikte p-n eklem yapıdaki negatronların üretilmesi nispeten kolaylaşmıştır. Fakat yine de üretimlerinde fotolitografi, difüzyon ve yüksek sıcaklık oksidasyonu gibi karmaşık süreçler kullanılır. Negatron üretiminde son zamanlarda amorf ve polikristal yarı iletken filmler ilgi çekmektedir. Bu filmler negatif direnç özelliklerinin yanı sıra anahtarlama hafızasına da sahiptir.

Yüksek frekanslarda çalışan IMPATT, Gunn, Esaki, BARITT gibi diyotlar yarı iletkenlerde meydana gelen bazı kararsızlıkları kullanır. Bu diyotlar R tipi negatif direnç özelliği gösteren negatron tabanlı yarı iletken diyotlardır. Ancak negatif kapasitansa sahip C tipi negatronik cihazlar ile negatif indüktansa sahip L tipi negatronik cihazlar ile ilgili bilgi yok denecek kadar azdır. Negatif kapasitans, istenmeyen parazitik kapasitenin giderilmesinde kullanılabilecek oldukça ilginç bir özelliktir. C tipi negatronlar ilk olarak amorf yarı iletken kalkojenit ince filmlerde araştırılmış fakat önemli bir yol katedilmemiştir. Nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte negatif kapasitans özelliği karbon nano tüplerde [97], nanokolloitlerde [98], polimer nano kristal kompozitlerde [99], nano ölçekli ferroelektrik ve dielektrik yapılarda [100], memkapasitörlerde [101, 102] incelenmeye başlanmıştır. Bu negatif dinamik kapasitans, hafıza gerektiren cihazlarda kullanılabilecek dikkat çekici bir özelliktir. Negatronlar, elektronik cihazlarda hızı ve

hassasiyeti artıracak önemli bir potansiyele sahiptir. Bu konu üzerine çalışma yapan araştırmacılar önümüzdeki yıllarda özellikle biyoneatronik, optoneatronik, mikroneatronik ve nanoneatronik gibi alanlara yoğunlaşacaktır.

3.1. R Tipi Negatronlar (Negatif Direnç)

Negatronlar arasında en fazla bilgi sahibi olunan alan negatif dirence sahip R tipi negatronlardır. R tipi negatronlar analog ve dijital elektronikte çeşitli uygulamalarda kullanılsa da, yarı iletkenlerde görülen negatif direnç mekanizması tam anlamıyla açıklanamamıştır. Günümüzde negatif direnç özelliği gösteren, ince ve kalın filmlerden oluşan çeşitli cihazlar üretilmiştir. Bu cihazlar çoğunlukla Bi_2O_3 , In_2O_3 , RuO_2 , NiO tabanlı cihazlardır. R tipi negatronlar geleneksel Gunn diyotlarda, Esaki diyotlarda, IMPATT diyotlarda kullanılmaktadır. Ancak R tipi negatronların nano ölçekte kullanılması ile birlikte, doğasında rezonans tünelleme ve negatif direnç özelliği gösteren tek elektronlu transistörler, karbon atomik tel-karbon nano tüp eklemler, üç terminalli grafen tabanlı negatif diferansiyel direnç cihazları, nano-MOSFET'ler, DNA tabanlı moleküler cihazlar, memristörler gibi sıra dışı cihazların üretimi mümkün olacaktır [103]. Negatif direnç, özellikle THz mertebesinde osilatör yapan frekenas yükselticilerinde, hafıza cihazlarında, hassas sensörlerde kullanılır. Negatif dirence sahip cihazlar yapılarındaki reaktif iç kontrol sayesinde çok fonksiyonel bir devre elemanı olarak kullanılabilir. Negatif dirence sahip cihazların empedanslarının gerçek kısmı, belirli bir frekans aralığında negatiftir. Pozitif direnç durumunda, direnç üzerinden geçen akım ve uygulanan voltaj aynı fazdadır. Dolayısıyla direnç üzerinde oluşan voltaj düşüşü pozitifdir. Bu nedenle pozitif dirence sahip cihazlar güç harcayan pasif devre elemanlarıdır. Negatif direnç durumunda ise akım ve gerilim arasındaki faz farkı 180° dir. Dolayısıyla negatif dirençli bir devrede, voltaj düşümü negatiftir. Böylece güç, kaynak tarafından negatif dirence bağlı olarak üretilir. Bu nedenle negatif dirençli bir devre güç üreten aktif bir devre elemanı durumundadır. Negatif dirence sahip cihazların I-V karakteristiğinde omik olmayan bir bölge gözlenir. Bu bölgede cihaza uygulanan gerilim artmasına rağmen akımda bir düşüş gözlenir. Bu düşüşün olduğu bölge negatif direnç bölgesi olarak adlandırılır. Bu düşüşün ardından akım tekrar artmaya başlar [104]. Negatif dirence sahip bir cihazın I-V karakteristiği şekil 3.2' de gösterilmiştir. I-V karakteristiğinde görülen negatif direnç, yarı iletken içinde meydana gelen fiziksel olayın etkisi sonucu oluşur.



Şekil 3.2. Negatif dirence sahip bir devrede I-V karakteristiği

Şekil 3.2’ de ikinci bölgede bir negatif direnç (ND) bölgesi gözlenir. Negatif direnç oluşumunun fiziksel mekanizması şu şekilde açıklanabilir. Düşük bir elektrik alan altında, enerji kazanan elektronlar fazla enerjilerini saçılmalara uğrayarak kaybeder. Bu yaklaşıma göre, saçılma sonrasında elektronun kazanmış olduğu hız termal denge durumundaki hızına eşit olur. Düşük elektrik alanlarda sürüklenme hızı elektrik alanla lineer olarak arttığı için mobilite sabit kalır. Ancak elektronik aygıtların boyutu giderek küçülmektedir. Bu nedenle küçük bir potansiyel fark altında bile, oluşan elektrik alan çok yüksek değerlere ulaşır. Dolayısıyla cihazda gerçekleşen yük taşınımı yüksek bir elektrik alan altında gerçekleşir. Elektrik alandaki artış, kritik bir değere ulaşınca kadar elektronların hızı artar. Ancak elektrik alandaki artma devam ederse elektronların hızı yavaşlamaya başlar. Alanın küçük değerlerinde elektronlar daha yüksek mobilitiye sahip seviyelerde bulunur. Alanın büyük değerlerinde ise hızlarının daha küçük ve mobilitenin düşük olduğu seviyelere transfer olur. Alanın, bu iki durum arasındaki oluşturduğu mobilite negatif diferansiyel mobilitedir. Çok daha yüksek alanlarda elektronların sürüklenme hızı doyuma ulaşarak elektrik alandan bağımsız hale gelir. Hızı doyuma ulaşan elektronlara uygulanan elektrik alan artırılırsa, ortalama hızları artamayacak olan elektronların I-V karakteristiğinde bir akım düşüşü gözlenir. Voltaj artarken akımda oluşan bu azalma

negatif direnç oluşmasına neden olur. Direncin pozitif olduğu yerde cihaz kaynaktan güç çekerken, direncin negatif olduğu bölgede ise alınan gücün yayıldığı anlamına gelir. Yayılan bu enerji elektro manyetik spektrumun mikro dalga bölgesine karşılık gelir. Negatif direnç sayesinde cihaz üzerine düşen küçük genlikli sinyallerin ısıya dönüştürülmesi yerine, genliklerin yükseltilmesi sağlanır. GaAs, InP gibi direk bant aralığına sahip yarı iletkenlerde ise yüksek elektrik alan altında elektronların yüksek mobiliteye sahip bant vadisinden daha düşük mobiliteye sahip bant vadisine saçılması sonucu negatif direnç gözlenir [105].

Özellikle nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte yarı iletken cihazlarda negatif dirence sahip negatronların kullanılması, katı hal elektronığı ve radyo fizik arasında önemli bir bağlantının kurulmasını sağlayabilir. Ancak özellikle grafenin keşfi R tipi negatronlara yeni bir rol kazandırmıştır. Grafende gözlenen negatif direnç diğer yarı iletkenlerdeki gibi tünelleme etkisine dayanmaz. Buradaki olgu grafenin çift kutuplu taşıma davranışından kaynaklanır. Wu ve arkadaşları [106] bu olguyu kullanarak negatif direnç etkisinde alan etkili transistör (FET) üretmeyi başarmıştır. Grafenin çift kutuplu taşıma davranışı göstermesinden dolayı besleme voltajına göre hem elektronlar hem de holler çoğunluk taşıyıcısı olabilir. Bu nedenle grafen tabanlı FET' lerde I-V eğrisinde bir negatif direnç bölgesi oluşur. Grafen ve nanoteknoloji sayesinde gelecek yıllarda R tipi negatronların birçok uygulamada kullanılabilir hale gelmesi beklenmektedir.

3.2. C Tipi Negatronlar (Negatif Kapasitans)

Yarı iletken cihazların yapısal ve fiziksel karakteristiklerinin incelenmesi için kapasitans ve admittans ölçümlerinin yapılması son derece önemli bir deneysel yöntemdir. Cihazın kapasitans ve admittans spektrumlarının çıkarılması deneysel verilerin doğru bir şekilde yorumlanmasını sağlar. Yarı iletken cihazlar çoğunlukla yorumlanması zor bir kapasitans karakteristiği sergiler. Bunların arasında en karmaşık olanı negatif kapasitanstır. Negatif kapasitans literatürde orijinal adıyla negative capacitance (NC) olarak geçmektedir. Negatif kapasitans, elektronik cihazların türüne göre değişkenlik gösteren bir olgudur. NC etkisi çoğunlukla Si, Ge, GaAs, HgCdTe, Se gibi yarı iletkenlerde görülür. NC etkisi amorf ya da kristal yapıdaki homo ve hetero eklemden oluşan cihazlarda da görülebilir [22]. NC etkisi p-n eklemlerde, Schottky diyotlarda, MS, MIS, MESFET' lerde, zayıf bağlanmış süper örgülerde, kuantum mezoskopik cihazlarda, kuantum kuyu kızıl ötesi dedektörlerde, LED' lerde, görülür [107]. NC' nin fiziksel kökeni literatürde

tartışılmasına rağmen NC olgusu tam anlamıyla açıklığa kavuşturulamamıştır [108]. Yarı iletken cihazların fiziği üzerine yapılan klasik çalışmalarda kapasitans ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. NC etkisi literatürde anormal ya da beklenmedik bir davranış olarak nitelendirmektedir [107]. NC etkisi çoğunlukla ölçüm cihazından kaynaklanan parazitik indüktansa [109] ya da cihazın kalibrasyonunun iyi olmaması gibi sebeplere bağlanmıştır [110]. NC etkisinin anlaşılması ve yorumlanması oldukça karışık olduğundan literatürde bu konu ile ilgili deneysel çalışmalara pek rastlanmamaktadır. NC etkisinin, teorik olarak cihaz içindeki zayıf elektrostatik yük dağılımından kaynaklandığı üzerinde durulur. Fakat kapasitans hesaplamasında kullanılan basit yük artış metodu, yüksek iletkenlik akımı durumunda oluşan NC etkisi nedeniyle başarısız olur. Bu durumda, cihazın frekans bölgelerindeki geçiş cevabı kullanılmalıdır.

Son zamanlarda bariyersiz homojen yarı iletkenlerde NC etkisinin detayları teorik olarak açıklanmıştır. Eğer iletkenlik sabit ise (akım voltajın gerisinde ise) bariyersiz homojen yarı iletkenlerde NC gözlenir. Bu durumda iletkenlik akımının reaktif bileşeni, yer değiştirme akımından daha büyüktür. Bu durum safsızlık atomlarının impakt iyonizasyonu yapması ile oluşur [111]. Ancak gerçek cihazlar kontak içerdiğinden, kontaklar küçük sinyal karakteristiklerini büyük ölçüde etkileyerek NC' nin oluşmasını sağlar. Dolayısıyla NC etkisi çoğunlukla kontaklardan ya da ara yüzey durumlarından kaynaklanır.

3.2.1. Kapasitansın Hesaplanması

İki terminalli yarı iletken bir cihaz basit bir kondansatör gibi davranır. Kapasitans değeri denklem 3.1 yardımıyla hesaplanır.

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega} I_m[Y(\omega)] \quad (3.1)$$

$$Y(\omega) = \frac{\delta I(\omega)}{\delta V(\omega)} \quad (3.2)$$

Admittans $Y(\omega)$, küçük sinyal voltajı (δV) ve yarı iletkenler arasında akan küçük harmonik akım sinyali (δI) ile ilgilidir. Karmaşık admittansın gerçekte kısmı, iletkenlik olarak adlandırılır. İletkenlik $G(\omega) = \text{Re} [Y(\omega)]$ şeklinde ifade edilir. Kapasitans hesapları, genellikle frekans ya da zaman bölgelerinde çalışan cihazın denklem sistemlerinin çözülmesini içerir. Bu denklem sistemlerinin çözümü için üç temel yol vardır. Bunlar sırasıyla; artan yük yaklaşımı metodu, sinüzoidal kararlı durum analizi metodu ve Fourier analiz metodudur [112].

Artan yük yaklaşımı metodu

Bu metot, cihazın çalışmasını açıklayan kararlı durum denklemlerinin V ve $V+\Delta V$ voltajları için çözülmesini kapsar. Cihazın içindeki artan yük dağılımı $\delta Q(X)$, cihaz içinde $-\Delta Q$ ve ΔQ bileşenlerine ayrılır. Bu yükler her iki kontakta ayrılır. Kapasitans $\Delta Q/\Delta V$ oranından hesaplanır. Bu yöntem düşük frekanslarda kapasitansın hesaplanmasına izin verir. Bu metot özellikle DC şartları altında iletkenlik akımının olmadığı durumlarda geçerlidir. Ancak cihaz içinde DC akımı sıfırdan farklı olduğunda artan yük yaklaşımı metodu başarısızdır [112].

Sinüzoidal kararlı durum analizi metodu

Bu metot, zamandan bağımsız denklem sistemlerinin harmonik küçük sinyal değerlerinin çözülmesine dayanır. Bu yöntem daha güvenilir ve hızlıdır. Dezavantajı ise denklem sistemlerinin çözümü için her bir frekansta kapasitansın frekansa bağlılığının belirlenmesi gerekir [22, 112].

Fourier analiz metodu

Bu metot; $t = 0$ ' da uygulanan bir uyarım voltajına bağlı olarak, cihazın geçiş zamanının hesaplanmasıdır [112].

3.2.2. Negatif Kapasitansın Hesaplanması

Yarı iletken cihaz içindeki geçici akımın cevabı, uygulanan voltaj adımına karşı değişiklik gösterir. Uygulanan voltaj adımı ve bu voltaja karşı elde edilen akım cevabı denklem 3.3 ve 3.4' ten hesaplanır.

$$\Delta V(t) \equiv V(+)-V(0^-) = \Delta V\theta(t) \quad (3.3)$$

$$\delta J(t) \equiv I(t) - I(0^-) = [I(t) - I(\infty)]\theta(t) + [I(\infty) - I(0^-)] \theta(t) \quad (3.4)$$

denklemde $\theta(t)$ birleştirilmiş adım fonksiyonu, + ve - üst simgesi ile gösterilen değerler ise fonksiyonun sürekli olmayan bölgesindeki değerleri temsil eder. DC akımından kaynaklan geçiş akımı $\delta J(t)$ denklem 3.4' deki $\delta I(t)$ ifadesine benzer şekilde denklem 3.5' te verilmiştir [22].

$$\delta J(t) = [I(t) - I(\infty)]\theta(t) \quad (3.5)$$

$J(t)$ ifadesi sıfıra giderken, t sonsuza gider. Denklem 3.3 ve 3.4 deki Fourier dizileri denklem 3.2' de yerine bırakılıp integrali alınırsa admittans ifadesi elde edilir.

$$Y(\omega) = i\omega \int_0^\infty \delta I(t)e^{-i\omega t}dt \quad (3.6)$$

Bu formüldeki gerçek ve sanal kısımlar ayrıldığında kapasitans ve iletkenlik elde edilir.

$$C(\omega) = \frac{1}{\Delta V} \int_0^\infty \delta J(t)\cos\omega t dt \quad (3.7)$$

$$G(\omega) = \frac{I(\infty)-I(0^-)}{\Delta V} + \frac{\omega}{\Delta V} \int_0^\infty \delta J(t) \sin \omega t dt \quad (3.8)$$

Denklemlerdeki $\delta J(t)$ ifadesi, bir voltaj adımı uygulanmasıyla kontaklar üzerindeki yüklerin bir an için değişmesi sonucu oluşan akıma karşılık gelir. $\delta J(t)$ geometrik kapasitansın (C_0) bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Böylece $\delta J(t)$ ifadesi denklem 3.9' daki gibi yazılır.

$$\delta J(t) = C_0 \Delta V \delta(t) + J\delta(t) \quad (3.9)$$

C_0 geometrik kapasitans ise

$$C_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{L} \quad (3.10)$$

ifadesi ile hesaplanır. Burada ϵ bağıl dielektrik geçirgenlik katsayısı, ϵ_0 boşluğun geçirgenlik katsayısı, A kontak alanı, L ise kontaklar arasındaki mesafedir. $\delta J(t)$ ise elektron taşıma, tuzaklama, impakt iyonizasyonu gibi süreçler ile oluşan durulumu bağlı akım bileşenidir. Denklem 3.9, denklem 3.7 ve 3.8' de yerine yazılırsa durulum akımı cinsinden kapasitans ve iletkenlik hesaplanabilir.

$$C(\omega) = C_0 + \frac{1}{\Delta V} \int_0^\infty \delta J(t) \cos \omega t dt \quad (3.11)$$

$$G(\omega) = G_0 + \frac{\omega}{\Delta V} \int_0^\infty \delta J(t) \sin \omega t dt \quad (3.12)$$

G_0 ifadesi DC altında karalı durum iletkenliğidir. Denklem 3.11 ve 3.12' nin kısmi integrali alınarak kapasitans ve iletkenlik ifadesi elde edilir.

$$C(\omega) = C_0 + \frac{1}{\omega \Delta V} \int_0^\infty \left[-\frac{d\delta J(t)}{dt} \right] \sin \omega t dt \quad (3.13)$$

$$G(\omega) = G_\infty + \frac{1}{\Delta V} \int_0^\infty \left[\frac{d\delta J(t)}{dt} \right] \cos \omega t dt \quad (3.14)$$

G_∞ ifadesi yüksek frekans iletkenliğidir. Bu denklemler kapasitans ve iletkenliğin cos ve sin formlarıdır. Denklem 3.13'ün integrali negatiftir. Bu durumda $C(\omega)$ değeri C_0 ' dan küçük ve değeri negatiftir. Akımının davranışına bağlı olarak kapasitans sınırlı bir frekans aralığında negatif olur. Sonuç olarak NC' nin kökeni küçük bir voltaj uygulanması durumunda alınan akım cevabı ile ilgili bir olgudur [22].

3.2.3. Negatif Kapasitansın Fiziksel Anlamı

Farklı cihaz yapılarında görülen, negatif kapasitansın fiziksel mekanizması birbirinden farklıdır. Cihazda görülen negatif kapasitans; kontak yapısına, kontak enjeksiyonuna, ara yüzey durumlarına, azınlık taşıyıcılarının enjeksiyonuna, uzay yükü etkisine, yük tuzaklarına bağlı olarak açıklanabilir. NC etkisi tabakalar arasındaki tuzaklanmış yüklerin delokalizasyonu ile ilgilidir. Bir elektrik alan altında delokalize taşıyıcılar lokalize bölgeler arasında sıçrama (hopping) yaparak, cihaz içinde indüktif bir etkinin oluşmasına neden olur. İndüktif etki, Maxwell-Wagner ara yüzey polarizasyonunu aştığında NC etkisi gözlenir [113]. NC etkisi besleme voltajının artması ya da bir ac sinyalin uygulanması sonucu elektrotlar üzerindeki yüklerin azalması anlamına gelir. Tabakalar arasında çok sayıda lokalize kusur seviyeleri bulunur. Bu kusurlar elektrottan enjekte olan yüklerin bir kısmını tuzaklayabilir. Lokalize kusur durumlarının sayısının artması, lokalize seviyelerin içine daha fazla taşıyıcının enjekte olmasını sağlar. Böylece bir iç elektrik alan oluşur. Bu elektrik alanın etkisiyle tuzaklanmış taşıyıcıların bazıları tuzaktan kurtulur. Tuzaktan kurtulan taşıyıcılar alan yönünde sıçrama yapabilir. Taşıyıcıların tuzaklardan kurtulması için belli bir süreye ihtiyaçları duyulur. Dolayısıyla tuzaklardan kurtulan yüklerin oluşturduğu akım uygulanan alanın gerisinde kalır. Negatif kapasitans etkisi, akımın voltaj değişiminin gerisinde kaldığı durumlarda gözlenir [113, 114]. Bu olay indüktif etki olarak açıklanır. Wu ve arkadaşları [115] NC etkisini; ileri besleme altında voltajın belli bir değere ulaşması sonucu, oluşan ısımalı rekombinasyon olayının difüzyonu geçmesi ile gerçekleştiğini savunur. Jones'e göre [21] ise NC, enjekte

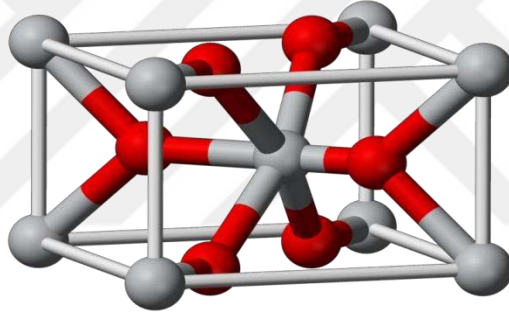
olan yüklerin ara yüzeyde rekombine olması sonucu oluşur. Schottky diyotlarla ilgili yapılan çalışmalarda ise NC' nin kökeni üç nedene bağlanmıştır. Bunlar; azınlık taşıyıcılarının yarı iletken içine yüksek seviyede enjeksiyonu, impakt iyonizasyonu nedeniyle yarı iletken ve metal arasındaki lokalize ara yüzey durumlarındaki kayıplar ve seri direç etkisidir [25, 114].



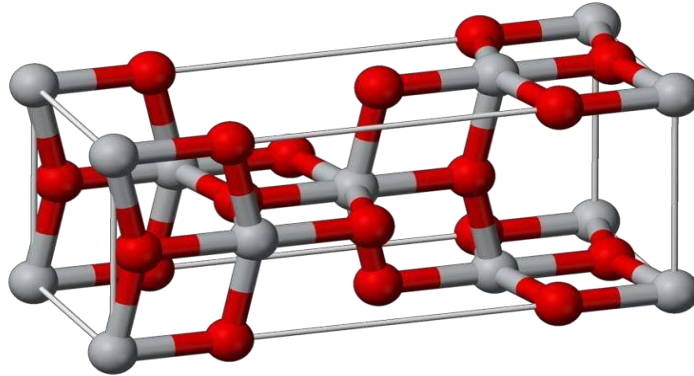
4. ÜRETİLEN NANO YAPILARIN ÖZELLİKLERİ

4.1. Titanyumdioksit (TiO_2)

TiO_2 , amorf ve üç farklı kristal yapıda bulunabilir. Kristal yapıları brookit, anataz ve rutil olarak adlandırılır. Brookit formu çok az bulunduğu için uygulamalarda genellikle anataz ve rutil yapılar kullanılır. Anataz ve rutil yapıda her bir Ti^{+4} iyonu, altı tane O^{-2} iyonundan oluşan oktahedron yapı tarafından çevrelenir. Bir oksijen atomu üç tane titanyum atomu ile bağ oluşturur [116]. Şekil 4.1' de yaygın olarak kullanılan anataz ve rutil yapıların kristal formları şematik olarak gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. TiO_2 ' nin kristal yapısı (a) anataz (b) rutil. Şekilde gri küreler titanyum, kırmızı küreler oksijendir

Anataz ve rutil yapının her ikisi de tetragonal, brookite ise ortorombik yapıdadır. Anataz ve rutil yapı birim hücre başına sırasıyla 12 ve 6 atom içerir. İki yapının komşu atomlar arasındaki uzaklıkları birbirinden farklıdır. Ti-Ti arasındaki uzaklık, anataz yapıda rutil yapıdan daha kısa iken Ti-O arasındaki uzaklık rutile yapıdan daha uzundur. Bu yapısal farklar, anataz TiO_2 'nin rutile göre daha aktif bir yapıda olmasını sağlar [117].

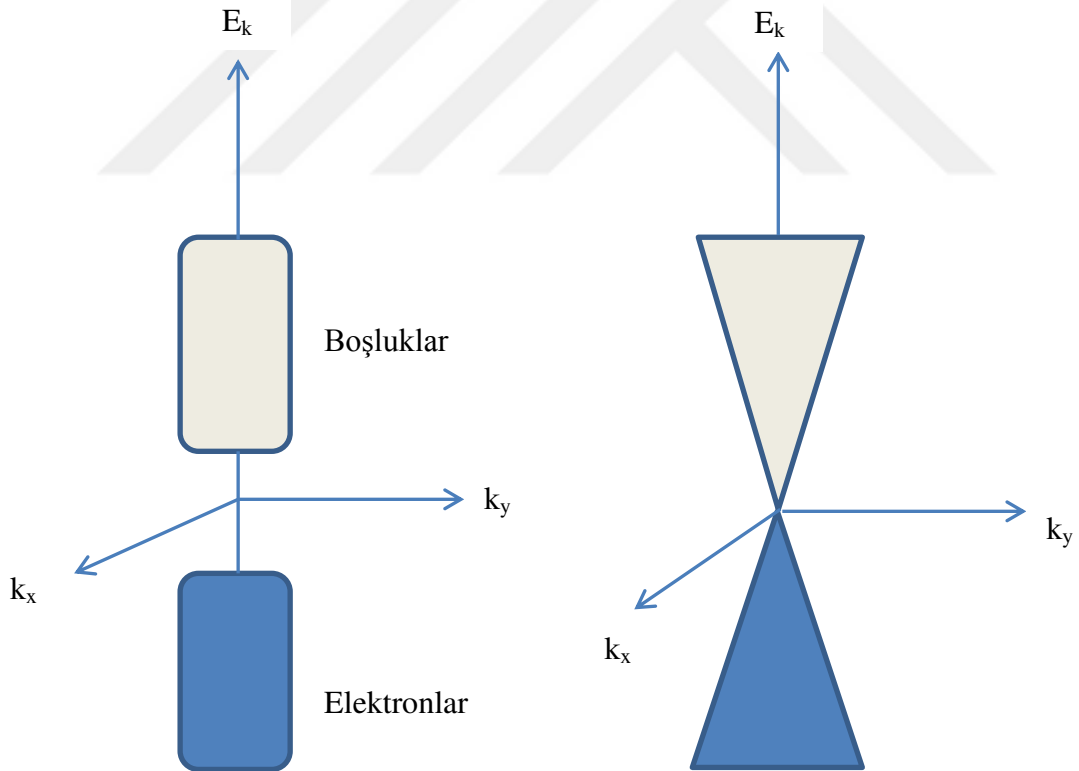
TiO_2 ; sahip olduğu fotokatalitik performans, kolay üretilmesi, zehirli olmaması ve uzun süre kararlılığını koruması ayrıca geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken olması gibi özellikleri sayesinde önemli bir katalizör malzemesi konumuna gelmiştir. Katalizör olarak TiO_2 kullanımında bütün bu avantajlarının yanı sıra, çeşitli problemler de söz konusudur. Bu problemler; ışığın etkisiyle oluşturulan elektron-hol çiftlerinin kısa sürede rekombine olması, TiO_2 'nin bant aralığının ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) ultraviyole (UV) bölgeye düşmesi nedeniyle sadece UV ışığı altında uyarılabilir olması şeklinde sıralanabilir. Bu etkenler TiO_2 'nin fotokatalitik verimini önemli ölçüde düşürür [118]. TiO_2 'nin güneş spektrumundaki görünür ışığı soğuramaması nedeniyle duyarlaştırıcılar kullanılır. Duyarlaştırıcı olarak genellikle boyalar ya da kuantum noktalar tercih edilir. Görünür bölgede soğurma sağlayabilen duyarlaştırıcıların üzerine ışık düştüğünde bir elektronları uyarılarak TiO_2 'nin iletkenlik bandına geçer böylece katalitik etki artırılmış olur. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalar özellikle TiO_2 'nin bant aralığını daraltarak görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesinin geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. TiO_2 'nin C_{60} , karbon nano tüp, grafen gibi karbon tabanlı malzemeler ile nanokompozit oluşturması sayesinde fotokatalitik etkinin artırılması ümit edilmektedir. Bunlar arasında grafen sahip olduğu yük taşıma mobilitesi, büyük yüzey alanı ve iyi elektrik iletkenliği sayesinde fotovoltaiik ve fotokatalitik verimi artırması açısından diğer karbon malzemelere göre öne çıkmaktadır [51, 118, 119].

4.2. Grafen

Grafen; bal peteği örgü şeklinde sp^2 karbon atomu bağlarından oluşan bir atom kalınlığında, ince tabaka şeklinde bir yapıdır. Grafen, özellikle malzeme bilimi ve katı hal fiziği alanında çalışan araştırmacıların gözde malzemesi haline gelmiştir. Dünyada bilinen en ince malzemedir. Grafen, çok çeşitli karbon tabanlı malzemeleri üretmek için kullanılabilecek temel malzemedir. Grafenin bükülmesiyle karbon nano tüp elde edilirken, üst üste yığılması ile grafit elde edilir. Ayrıca, küresel yapıda sıfır boyutlu fullerenler de elde edilebilir. Bu anlamda bakıldığında grafen, bütün grafitik tabanlı malzemelerin

üretilmesinde kullanılabilecek ana malzemedir. İlk olarak 2004 yılında Geim ve Novoselov bir yapıştırıcı bandı grafitte defalarca yapıştırıp çekerek grafeni üretmiş ve ardından elektronik ve yapısal özelliklerini karakterize etmeyi başarmışlardır [120, 121].

Grafen, elektronik özellikleri açısından sıfır bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. Doğası gereği benzersiz elektronik özelliklere sahiptir. Zira grafenin yük taşıyıcıları alışılmış Schrödinger denkleminde ziyade, Dirac benzeri denklemler kullanılarak tarif edilir. Grafen içindeki yük taşıyıcıları kütleli Dirac fermiyonları olarak adlandırılır. Grafenin kristal yapısı üçgen şeklinde iki eşdeğer karbon alt örgüler gibi düşünülebilir. Simetri özelliği sayesinde iki enerji bandı arasında elektron sıçraması (hopping) gerçekleşir. Bu bantlar k noktasında kesişir. Bu geçiş noktası civarında elektronun enerjisi ile dalga vektörü birbirine lineer olarak bağlıdır [122]. Grafenin bant diyagramı şekil 4.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Sırasıyla geleneksel bir yarı iletkenin ve grafenin enerji bant diyagramı

Bu davranış ile grafendeki elektronlar kütsüz Dirac fermiyonlarına benzemektedir. Dirac fermiyonları (elektron ve hol) sıradan elektronlar ile karşılaştırıldığında çok farklı özellikler gösterir. Bu sayede grafen oda sıcaklığında kuantum hall etkisi gösterebilir. Diğer bir dikkat çekici özelliği de dış elektostatik potansiyele karşı duyarsız olmasıdır. Böylece potansiyel sınırlaması altında dalga fonksiyonunun hareket etmesi ve büyük ortalama serbest yol oluşması anlamına gelir. Ancak tabaka sayısına bağılı olarak grafenin bant yapısı değişiklik gösterir. İki tabakalı grafen yapıda bantlar paraboliktir. Bu durumda Dirac elektronları gözlenmez. Bantlar fermi seviyesi ile çakışıkır. Ancak dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında çakışık olan bantlar açılır. Bu özellik sayesinde grafen teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek eşsiz bir malzeme konumuna gelir. Üç ve daha fazla tabakadan oluşan grafen yapı ise ilginç bir şekilde tek ve çift katmanlı grafenin bir kombinasyonu şeklindedir. Genellikle N tabakadan oluşmuş birkaç katlı grafende, N tek ise tek tabakalı grafende olduğu gibi Dirac fermiyonları yapısı gözlenir. N çift ise, iki tabakalı grafendeki bant yapısı gözlenir. Ancak tabaka sayısı arttıkça bant yapısı karmaşık hale geldiğinden kolay bir şekilde açıklanamaz. İstiflenmenin düzeni ya da düzensizliği çok tabakalı grafenin elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirir [122, 123]. Bütün bu sıra dışı fiziksel olaylar grafene diğer malzemelerde olmayan özellikler kazandırır. Grafenin dikkate değer önemli özellikleri arasında yüksek young modülü (125 GPa), oldukça yüksek bir termal iletkenlik ($5.000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), yüksek yük taşınım mobilitesi ($200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ve büyük spesifik yüzey alanı ($2.630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) olarak sıralanabilir [124].

4.2.1. Grafen Sentezi

2004 yılından beri grafenin sentezlenmesi için pek çok yöntem üzerinde çalışılmıştır. Çünkü büyük ölçekli uygulamalarda grafen kullanımını sağlamak için gerekli ön koşul, üretim verimini artırmaktır. Tek ve çok tabakalı grafen sentezi için birçok yöntem kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemleri altı grupta kategorize etmek mümkündür. Kullanılan sentez yöntemleri şekil 4.3' te verilmiştir.



Şekil 4.3. Grafen sentez yöntemleri

Mekanik ayırıştırma

Bir yapıştırıcı bant kullanarak dağal grafit tabakalarından ya da yüksek ölçüde yönlendirilmiş grafitten mekanik olarak grafeni ayırmaktır. Bu teknik kolay ve güvenilir bir şekilde grafen üretimine olanak tanısa da verimi oldukça düşüktür [120].

Epitaksiyel büyütme

Bu yöntem silisyum karbür (SiC) üzerindeki grafenin, metal (Ru, Pt gibi) tek kristal alt taşlar üzerinde oda sıcaklığında ve yüksek vakumda büyütülmesi işlemidir. Bu yöntemde büyük ölçekli ve yüksek kaliteye sahip grafen üretmek için oldukça yüksek vakum şartlarına ihtiyaç vardır. Bu durum maliyeti oldukça artırmaktadır. Ayrıca grafenin metal alt taşlara transfer işlemi oldukça zordur. Bu nedenle çok fazla tercih edilen bir yöntem değildir [125].

Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Metal oksitler ya da Ni, Cu, Pt gibi metal alt taşlar üzerine yüksek sıcaklıklarda hidrokarbonların ayrıştırılması ile elde edilen grafenin, termal ya da plazma ile

zenginleştirilmiş buhar yardımıyla biriktirilmesidir. Bu yöntemle büyük ölçekli düzenli ve yüksek kaliteye sahip grafen üretilir. Yüksek maliyet ve nispeten düşük verim bu yöntemin en önemli dezavantajıdır. Ancak bu yöntem geliştirilmeyi bekleyen önemli bir potansiyele sahiptir [126].

Grafitin kimyasal olarak dökütürülmesi

Bu yöntem grafit, grafit oksit, grafit florit gibi grafen türevi malzemelerin oksidasyon, araya ekleme, dökütürme ve/veya indirgenmesini kapsayan bir süreçtir. Bu yöntemde, ilk olarak grafit oksitin indirgenmesi ve dökütürülmesi kullanılarak grafen üretilmiştir. Ancak daha sonra grafen oksitin (GO) indirgenmesi kullanılarak büyük ölçekli grafen üretimi yapılmıştır. Günümüzde grafenin üretilmesinde, düşük maliyeti ve üretim veriminin yüksek olması nedeniyle sadece kimyasal dökütürme metodu yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, öncelikle grafit oksitin yükseltgenmesi sağlanarak üst üste yığın yapıda grafen oksit elde edilir. Elde edilen bu grafen oksit kimyasal olarak indirgenerek grafen elde edilir. Kimyasal olarak indirgeme işleminde çoğunlukla N_2H_4 (hidrazin), KOH (potasyum hidroksit), $NaBH_4$ (sodyum bor hidrit), HI (hidrojen iyodür) gibi kimyasallar kullanılır [127].

Grafen oksitin indirgenmesinde diğer bir yöntem ise hidrotermal yöntemidir. Bu yöntemde termal süreç ağız kapalı bir kap içinde gerçekleşir. Kritik bir sıcaklığa kadar ısıtılmış su (süper kritik su) indirgeme ajanı görevi yapar. Süper kritik suyun fizikokimyasal özellikleri basınç ve sıcaklıkla birlikte değişir. Böylece su organik çözücülere alternatif olacak şekilde güçlü elektrolitik çözücü gücü olan bir sıvı gibi davranır. Süper kritik su, grafen oksit üzerindeki fonksiyonel grupları kısmen ortadan kaldırır. Ayrıca karbon örgü içindeki aromatik yapıların iyileştirilmesini de sağlar. Böylece daha verimli grafen elde edilir [127, 128].

Organik bileşiklerden sentezleme

Bu yöntem polisilik hidrokarbonlar kullanılarak nano ya da mikro ölçekli grafen sentezlenmesi işlemidir. Sentezleme süreci kontrol edilerek moleküler ve nano ölçekli grafen üretmek mümkündür. Ancak düşük verim en önemli dezavantajıdır [129].

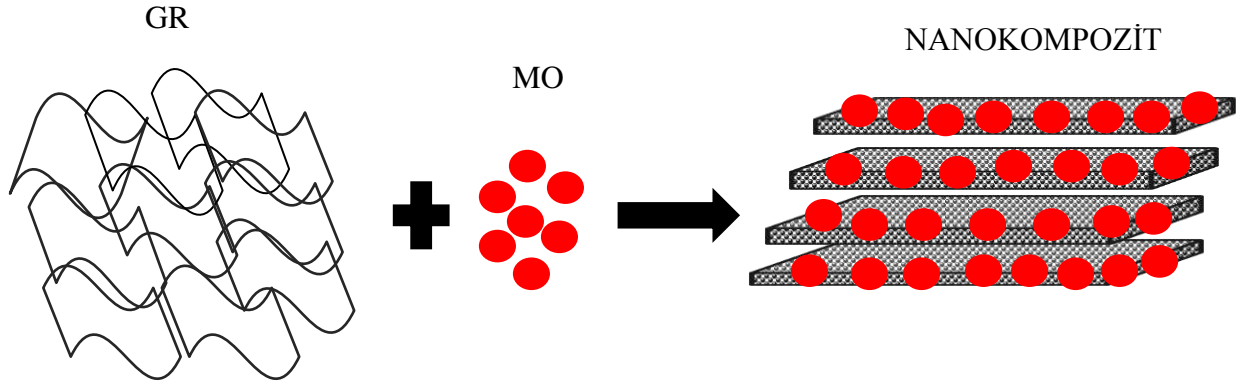
Diğer yöntemler

Grafen; grafitin elektrokimyasal olarak dökütülmesi, katı haldeki karbondan grafenin büyütülmesi, grafitin ark boşalım yöntemiyle direk üretilmesi, sodyum metali ile etanolün indirgenmesi ve SiC granüllerinin termal olarak ayrılması yöntemleri ile elde edilebilir [130].

4.3. Metal Oksit Yarı İletken/Grafen Nanokompozitler

Nanokompozitler; son zamanlarda yoğun bir şekilde araştırılan, oldukça dikkat çekici bir malzemedir. Nanokompozitler, farklı nano ölçekli malzemelerin karıştırılmasıyla elde edilen yapılardır. Bu sayede elde edilen malzemenin; mekanik, optik, elektrik ve manyetik özellikleri önemli ölçüde geliştirilir. Nanokompozitler çoğunlukla mekanik ya da kimyasal karıştırma yöntemiyle üretilir. Bu karıştırma sürecinin nano ölçekte kontrol edilmesi, malzemenin özellikleri açısından büyük önem taşır. Sahip olduğu benzersiz özellikler sayesinde grafen içerikli nano ölçekli malzemeler oldukça ilgi çekmeye başlamıştır [131]. Ancak grafen tek başına kullanıldığında çözeltinin disperse edilip kurutulması işleminin ardından, grafen nano tabakalar arasındaki van der Waals etkileşimleri, grafenin ciddi oranda kümelenmesine ve yeniden yığılmasına yol açar. Bu nedenle grafenin sahip olduğu özelliklerin tamamını kullanmanın en etkili ve pratik yolu, metal oksit/grafen nanokompozitler üretmektir. Kompozit içindeki grafen, metal oksitlerin kolay bir şekilde yönlenmesine izin vererek yapı içinde uyumu ve kimyasal fonksiyonelliği sağlar. Oluşan bu kompozit yapı, kendisini oluşturan malzemelerden bağımsız yeni özelliklere sahip fonksiyonel bir malzemedir. Bu nedenle metal oksit kullanılarak üretilen grafen tabanlı nanokompozitler; sıra dışı mekanik, elektronik ve elektrokimyasal özellikler sergiler.

Yapısal olarak incelendiğinde, grafen tabakalar üzerine yerleşmiş ya da dağılmış metal oksitler, sadece grafen tabakalarının yığılmasını ya da kümelenmesini baskılamakla kalmaz, aynı zamanda grafen tabakaların yüzey alanlarının artmasına da katkı sağlar. Böylece grafenin elektrokimyasal aktivitesi artırılmış olur. Ayrıca bir destekleyici rolü üstlenen metal oksitler çekirdeklenmeyi de tetikler. Mikro ya da nano ölçekli metal oksitler kimyasal işlevselliği nedeniyle grafen tabakaları üzerinde düzgün bir dağılım gösterir. Metal oksitlerin grafen üzerine yerleşmesiyle grafen destekli grafen/metal oksit kompozit oluşur [132]. Oluşan kompozit yapı şekil 4.4' te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Grafen ve metal oksitin birleşerek metal oksit/grafen kompozit oluşturması

Elde edilen bu nano kompozit yapıda, daha kısa iyon transfer yolları ve gelişmiş bir elektron iletim ağı oluşur. Metal oksit/grafen kompozitte gözlenen ara yüzey ve boyut etkileşimleri nedeniyle yapı içinde önemli sinerjistik etkiler meydana gelir. Bu karşılıklı etkiler şu şekilde sıralanabilir.

- 1) İki boyutlu yapıya sahip olan grafen, metal oksitlerin yüzey üzerine düzgün bir şekilde dağılımını ve yerleşmesini sağlayarak boyut ve şekil açısından düzgün bir kristallik sağlar.
- 2) Grafen içindeki oksijen içerikli gruplar sayesinde oluşan güçlü bağlar, metal oksit ile grafen arasındaki elektriksel kontağı ve ara yüzey etkileşimlerini artırır.
- 3) Saf oksitlerin, yük transfer yolları ve elektriksel özellikleri zayıftır. Nanokompozitte kullanılan grafen, yapı içinde bir ağ oluşturarak elektriksel özellikleri geliştirir.
- 4) Grafen, metal oksitin kümelenmesini ve hacim değişikliğini engeller.
- 5) Metal oksitler grafenin tekrar yığılmasını engeller.

Yukarıda sıralanan grafen ve metal oksit arasında gerçekleşen bu karşılıklı etkileşimler metal oksit/grafen kompozit yapıya önemli avantajlar sağlar [132, 133].

5. DENEYSEL YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemeler

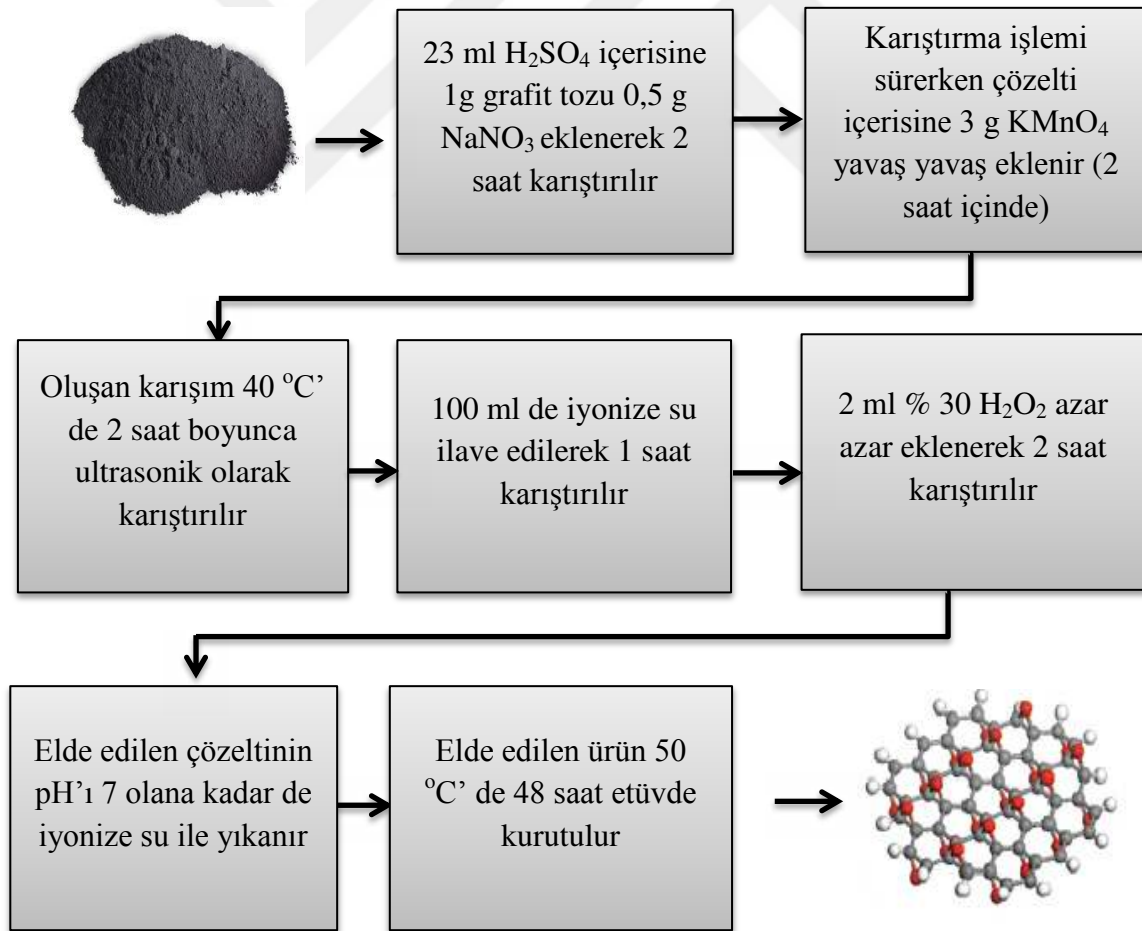
Tez çalışması boyunca, deneysel işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri tablo 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Kullanılan Madde	Alındığı Firma Adı	Saflık Derecesi (%)
Sodyum sülfür (Na_2S)	Sigma-Aldrich	99,0
Asetik asit (CH_3COOH)	Sigma-Aldrich	99,5
Grafit tozu	Sigma-Aldrich	99,0
Titanyum (IV) izopropoksit	Sigma-Aldrich	97,0
Saf etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	Sigma-Aldrich	99,8
Sodyum nitrat (NaNO_3)	Sigma-Aldrich	99,0
Kadmiyum nitrat tetra hidrat	Sigma-Aldrich	98,0
Kükürt (S)	Sigma-Aldrich	99,9
Potasyum klorür (KCl)	Sigma-Aldrich	99,9
Platin tel (Pt)	Sigma-Aldrich	99,9
Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	Sigma-Aldrich	99,9
Sülfürik asit (H_2SO_4)	MERCK	98,0
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	MERCK	30,0
Sodyum hidroksit (NaOH)	CARLO ERBA	97,0
Potasyum permanganat (KMnO_4)	J.T. Baker	99,0
Polietilenglikol (MW 2.000)	ABCR	
Triton X- 100	CARL ROTH	
FTO camlar ($15 \Omega \text{ cm}^{-2}$)	Hartford Glass	

5.2. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Grafen oksit (GO), modifiye Hummers metodu [134] kullanılarak sentezlenmiştir. Öncelikle 1 g grafit tozu ve 0,5 g NaNO_3 , 23 ml H_2SO_4 içerisinde bir buz banyosu ortamında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra yukarıdaki çözeltiye 3 g KMnO_4 yavaş yavaş eklendi. Oluşan bu karışım $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca ultrasonik olarak karıştırıldı. Böylece yoğun bir pasta oluşturuldu. Elde edilen bu yoğun karışıma 100 ml de iyonize su ilave edilerek 1 saat karıştırıldı. Daha sonra azar azar 2 ml % 30 H_2O_2 eklenerek 2 saat daha karıştırıldı. Oluşan inorganik anyonları ve kirlilikleri yok etmek için 20 döngü santrifüj ve ultrasonik karıştırma yapıldı. Elde edilen çözeltinin pH'ı 7 olana kadar de iyonize su ile yıkandı. Filtreleme yapıp tekrar de iyonize su ile yıkandıktan sonra elde edilen ürün $50\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat etüvde kurutuldu. Böylece GO elde edilmiş oldu. GO sentez süreci şekil 5.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Grafen oksit sentezinin şematik olarak gösterimi

5.3. TiO₂/Grafen Nanokompozit Yapının Hidrotermal Yöntemle Sentezi

Dört ayrı kaptaki 8 ml etanol ve 2 ml de iyonize su karışımı içerisine 1 ml titanyum (IV) izopropoksit eklenerek 600 rpm de karıştırıldı. Karıştırma işlemi sürerken, çözeltiye 20 ml de iyonize su eklenip karıştırma işlemine devam edildi. 5 ml etanol ve 5 ml de iyonize sudan oluşan dört ayrı kaba sırasıyla 0,04 g, 0,08 g, 0,12 g, 0,20 g GO bırakılıp homojen olarak çözünene kadar ultrasonik olarak karıştırıldı. Elde edilen bu dört GO çözeltisi, titanyum (IV) izopropoksit çözeltilerine damla damla eklendi. Üretilen bu dört farklı orandaki çözelti 80 °C’ de 2 saat riflaks yapıldı. Her bir çözeltiye 17 ml NaOH (10 mol L⁻¹) eklenerek 1 saat karıştırıldı. Elde edilen dört çözelti ayrı ayrı 100 ml’ lik teflon kaplara bırakılarak hidrotermal uygulaması için ağzı kapalı paslanmaz çelik otoklavlara yerleştirildi. 180 °C’ de 20 saat hidrotermal uygulamasının ardından, elde edilen ürün su ve etanol ile yıkanarak filtrelendi. Daha sonra 80 °C’ de 3 saat kurutuldu. Karşılaştırma yapılması için saf TiO₂ nano parçacıklar, GO eklenmeden sadece titanyum (IV) izopropoksit kullanılarak aynı yöntemle üretildi. Bu deneysel işlemlerin ardından saf TiO₂ nano parçacık yapı ve dört farklı oranda grafen (GR) katkılı TiO₂/GR nano kompozit yapılar üretildi. Hidrotermal yöntemle üretilen TiO₂/grafen nanokompozitlerin sentez süreci şekil 5.2’ de şematik olarak gösterildi. Bu çalışmada GO’ nun indirgenmesinde hidrotermal yöntem kullanıldı. İndirgenme işleminde genellikle hidrazin kullanılmaktadır. Ancak hidrazin oldukça zehirli bir kimyasaldır. Bu nedenle hidrotermal yöntemde, süper kritik sıcaklıktaki suyun indirgenme ajanı olarak kullanılması daha temiz ve verimli bir yöntemdir. Hidrotermal süreç boyunca hem GO’ nun indirgenmesi ile grafen elde edilmekte aynı zamanda grafenin TiO₂ ile nanokompozit yapı oluşturması sağlanmaktadır. Bu çalışmada elde edilen nano yapılar aşağıda verilmiştir.

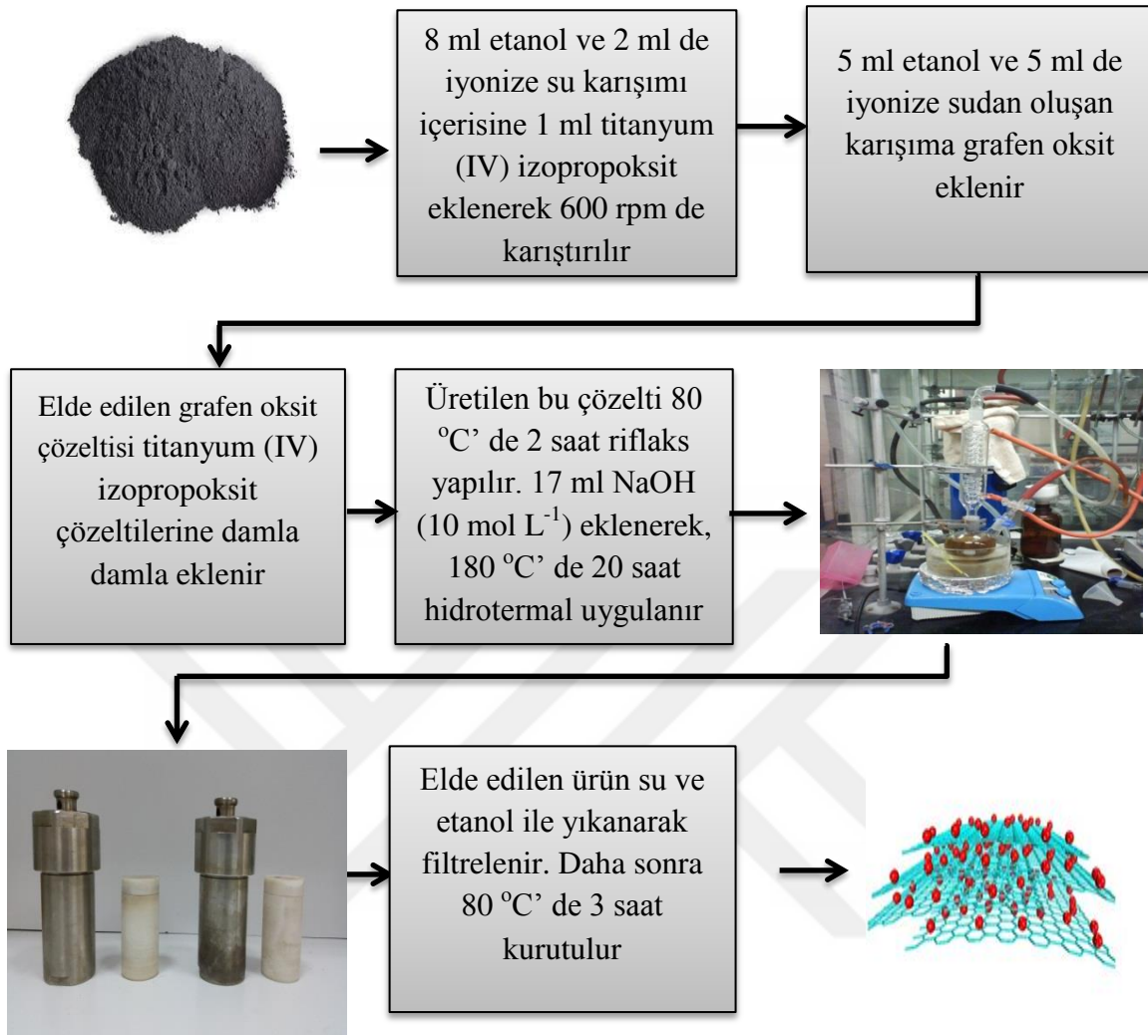
Saf TiO₂ nano parçacık

TiO₂/GR (0,04 g) nanokompozit

TiO₂/GR (0,08 g) nanokompozit

TiO₂/GR (0,12 g) nanokompozit

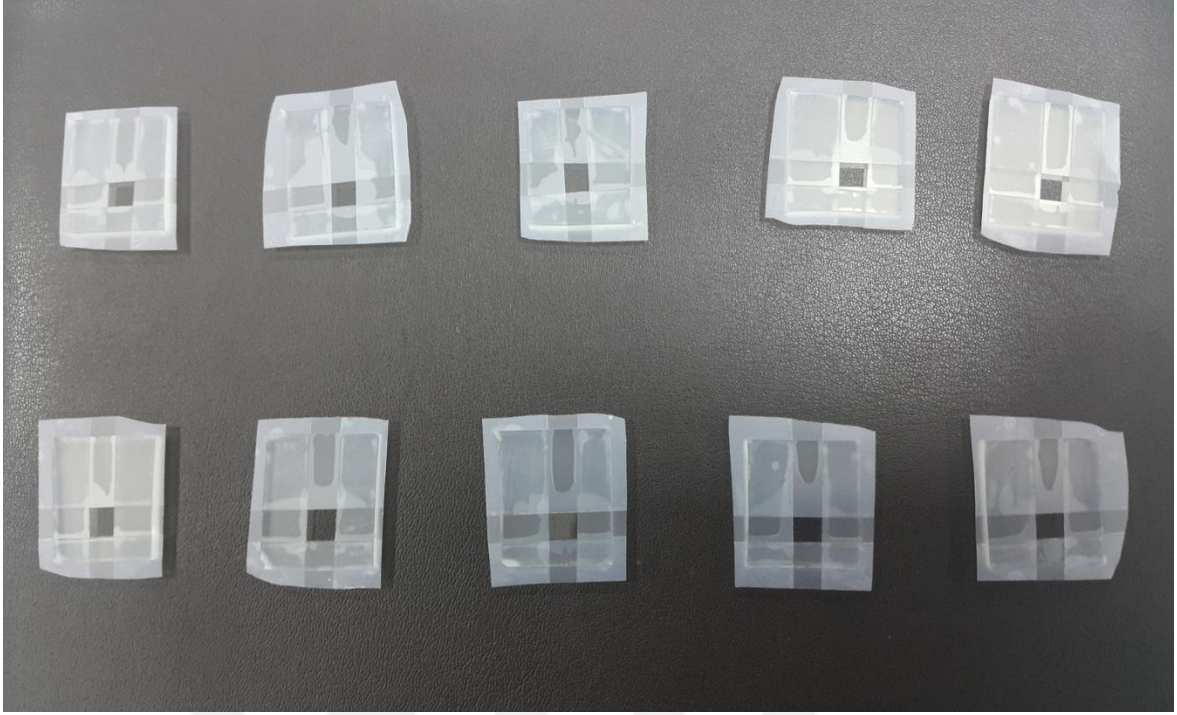
TiO₂/GR (0,20 g) nanokompozit



Şekil 5.2. TiO_2 /grafen nanokompozit sentezinin şematik olarak gösterimi

5.4. Saf TiO_2 ve TiO_2 /Grafen Nankompozit Pasta Hazırlama

Öncelikle fotoanot olarak kullanılacak olan FTO camlar 2x2 cm ebatlarında kesildi. Kesilen camlar sırasıyla aseton, etanol ve de iyonize su ile beşer dakika ultrasonik banyoda titreştirildi. Temizlenen camlar azot gazı ile kurutuldu. Dünyadaki ölçümler ile standart sağlaması açısından FTO camların $0,25 \text{ cm}^2$ lik kısmı açıkta kalacak şekilde etrafları bantlanarak maskeleme yapıldı. Fotoanot kaplaması, açık bırakılan $0,25 \text{ cm}^2$ lik yüzeye yapıldı. Temizlenmiş ve maskelenmiş FTO camlar şekil 5.3' te gösterildi.



Şekil 5.3. Temizlenmiş ve maskelenmiş FTO camların görüntüsü

0,01 g TiO_2 , TiO_2/GR (0,04 g), TiO_2/GR (0,08 g), TiO_2/GR (0,12 g), TiO_2/GR (0,20 g) nanokompozit tozlar ayrı ayrı kaplara bırakıldı. Her bir kaba 17,5 μl de iyonize su, 1 μl glasiel asetik asit, 0,4 μl Triton X-100 ve 0,0041 g poli etilen glikol bırakılarak karıştırıldı. Karışım, bir hamur kıvamına gelinceye kadar karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra her bir pasta şekil 5.3' te görülen temizlenmiş FTO camların açık olan 0,25 cm^2 lik yüzeyine doctor blade yöntemiyle [135] ince bir tabaka şeklinde kaplandı. Kaplanan filmler 120 $^\circ\text{C}$ ' de kurutuldu. Kurutma işleminin ardından maske bantları sökülerek 450 $^\circ\text{C}$ ' de 1 saat fırımlandı. Böylece beş farklı yapıda fotoanot elde edilmiş oldu.

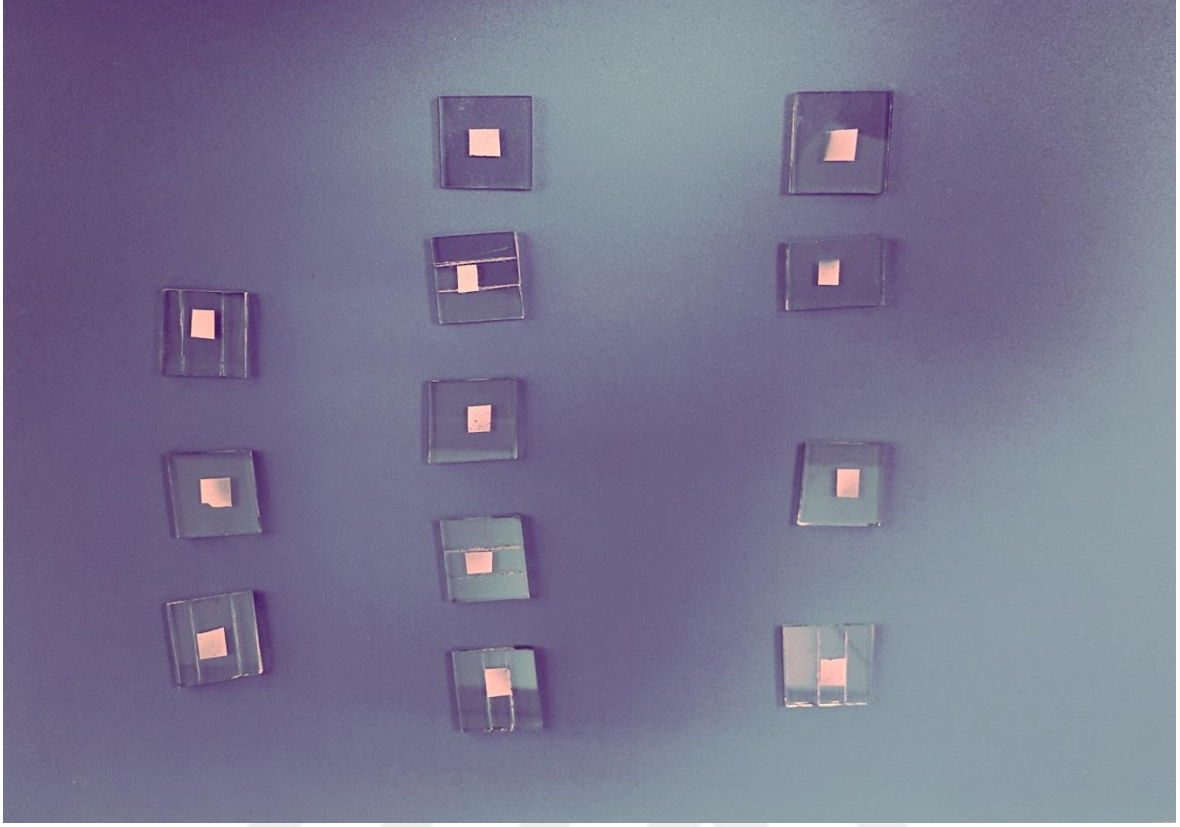
Saf TiO_2 nano parçacık yapıda fotoanot

TiO_2/GR (0,04 g) nanokompozit yapıda fotoanot

TiO_2/GR (0,08 g) nanokompozit yapıda fotoanot

TiO_2/GR (0,12 g) nanokompozit yapıda fotoanot

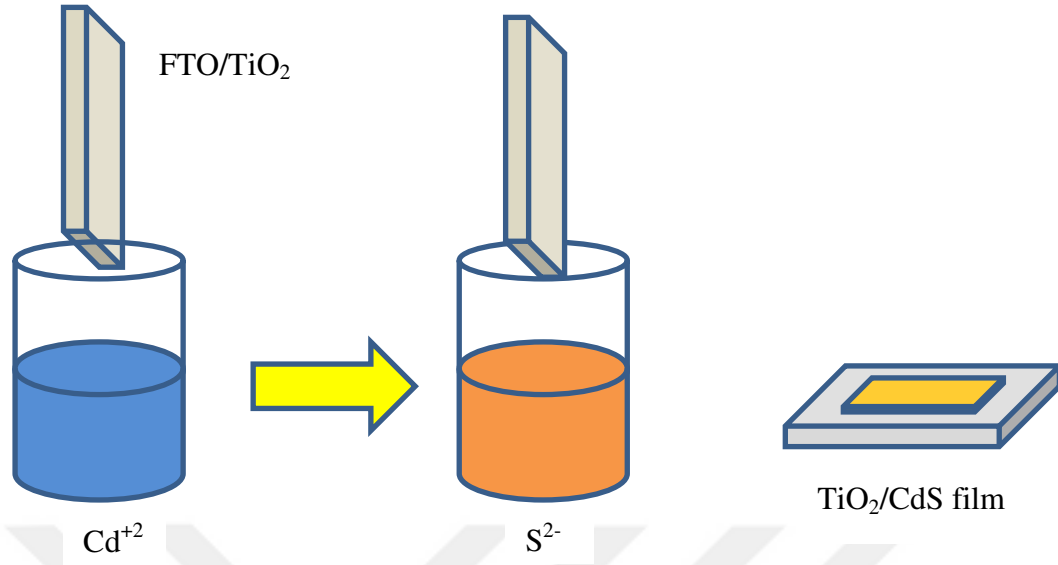
TiO_2/GR (0,20 g) nanokompozit yapıda fotoanottur. Elde edilen fotoanotlar şekil 5.4' de gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Elde edilen saf TiO_2 ve TiO_2/GR nanokompozit fotoanotların görüntüsü

5.5. Fotoanotların CdS Kuantum Nokta İle Kaplanması

Üretilen fotoanotlar SILAR yöntemi kullanılarak CdS kuantum nokta ile kaplandı. Öncelikle bir katyon kaynağı olarak kullanılacak olan 0,5 M kadmiyum nitrat 30 ml etanol içinde, anyon kaynağı olan 0,5 M Na_2S ise de iyonize su içinde ayrı ayrı çözüldü. FTO üzerine üretilmiş 5 ayrı fotoanot, ilk olarak kadmiyum nitrat çözeltisine daldırılarak 2 dakika bekletildi. Kadmiyum nitrat çözeltisinden çıkarılıp etanol ile yıkandıktan sonra bu kez Na_2S çözeltisine daldırılarak 2 dakika bekletildi. Na_2S çözeltisinden çıkarılıp tekrar etanol ile yıkandıktan sonra 150 °C’ de 10 dakika kurtuldu. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış oldu. Bu işlem her bir fotoanota 5 SILAR döngüsü olacak şekilde tekrarlandı. SILAR kaplama işlemi tamamlandıktan sonra fotoanotlar 400 °C’ de 1 saat fırındı. Kullanılan SILAR yöntemi şematik olarak şekil 5.5’ te gösterildi.



Şekil 5.5. SILAR yöntemiyle CdS kuantum nokta kaplama işlemi

Şekil 5.5’ te gösterilen SILAR yöntemi kullanılarak, CdS kuantum nokta ile kaplanmış fotoanotlar üretildi. Üretilen fotoanotlar aşağıda verilmiştir.

TiO₂ / CdS fotoanot

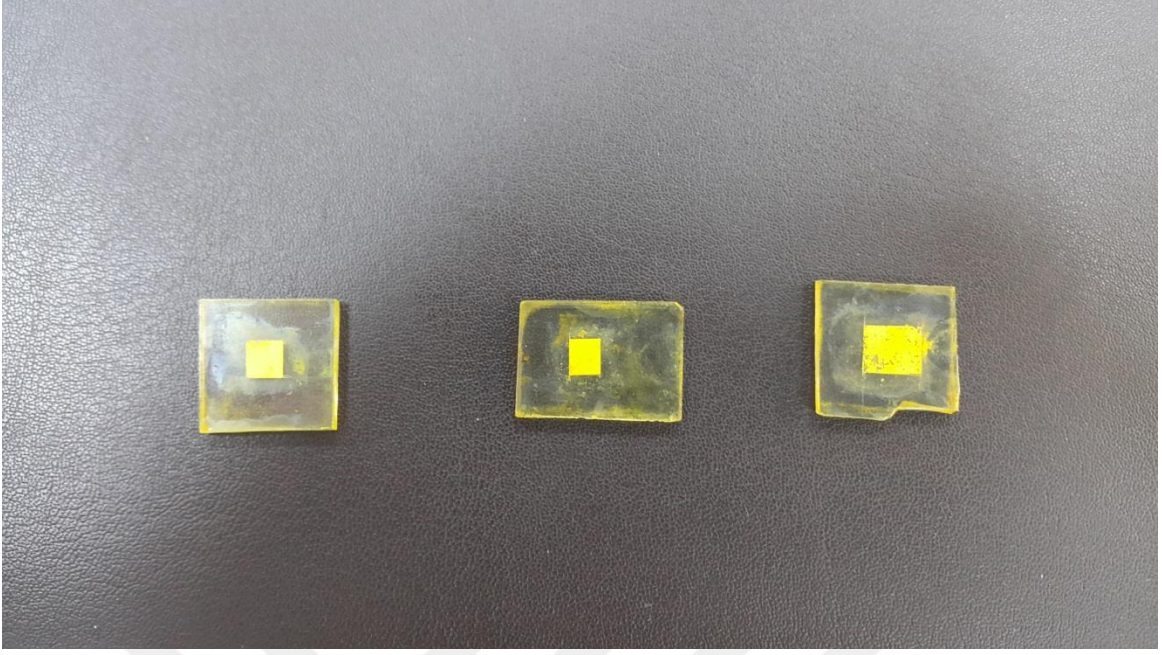
TiO₂-GR (0,04 g) /CdS fotoanot

TiO₂-GR (0,08 g) / CdS fotoanot

TiO₂-GR (0,12 g) /CdS fotoanot

TiO₂-GR (0,20 g) / CdS fotoanot

Fotoanotların CdS kaplandıktan sonraki görüntüsü şekil 5.6’ da verilmiştir. CdS kaplandıktan sonra fotoanotların rengi sarıya dönüşmüştür. Bu renk değişimi, fotoanotların başarılı bir şekilde CdS kuantum nokta ile kaplandığının göstergesidir.



Şekil 5.6. CdS kuantum nokta kaplı fotoanotların görüntüsü

5.6. Platin (Pt) Kaplı Karşı Elektrotun Hazırlanması

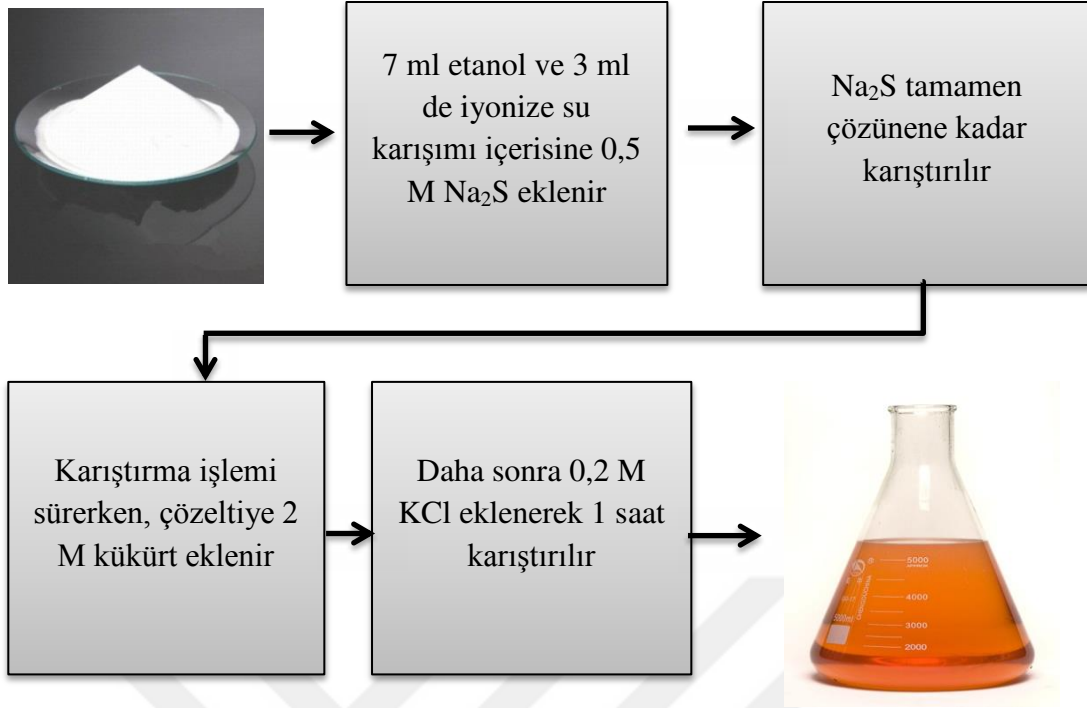
Kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde, oksitlenen elektrolitin karşı elektrotta hızlı bir şekilde indirgenmesi gerekir. Bu indirgenmenin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Karşı elektrotta iyi bir katalizlemenin sağlanması için FTO camların iletken yüzeyleri düz ve homojen bir şekilde Pt nano parçacıklar ile kaplanır. Platinin tercih edilmesinin sebebi üretiminin kolay olması, elektrolit ortamında yüksek aktivitesi ve korozyona karşı yeterli dirence sahip olmasıdır [57]. Bu nedenle karşı elektrotta katalizör görevi üstlenecek Pt kaplı FTO camlar üretildi. Pt filmlerin üretilmesinde nanovak marka NVTs 22-01 termal buharlaştırma cihazı kullanıldı. Metal buharlaştırma işlemi $3 \cdot 10^{-6}$ Torr basınç altında $0,2 \text{ Å/s}$ hızında, FTO camın iletken yüzeyi 20 nm kalınlığında Pt kaplanacak şekilde ayarlandı. Böylece FTO üzerinde 20 nm kalınlığında Pt kaplanarak karşı elektrotlar üretilmiş oldu. Kullanılan termal buharlaştırma sistemi ve üretilen Pt filmler şekil 5.7’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Termal buharlaştırma sistemi ve üretilen Pt filmler

5.7. Elektrolitin Hazırlanması

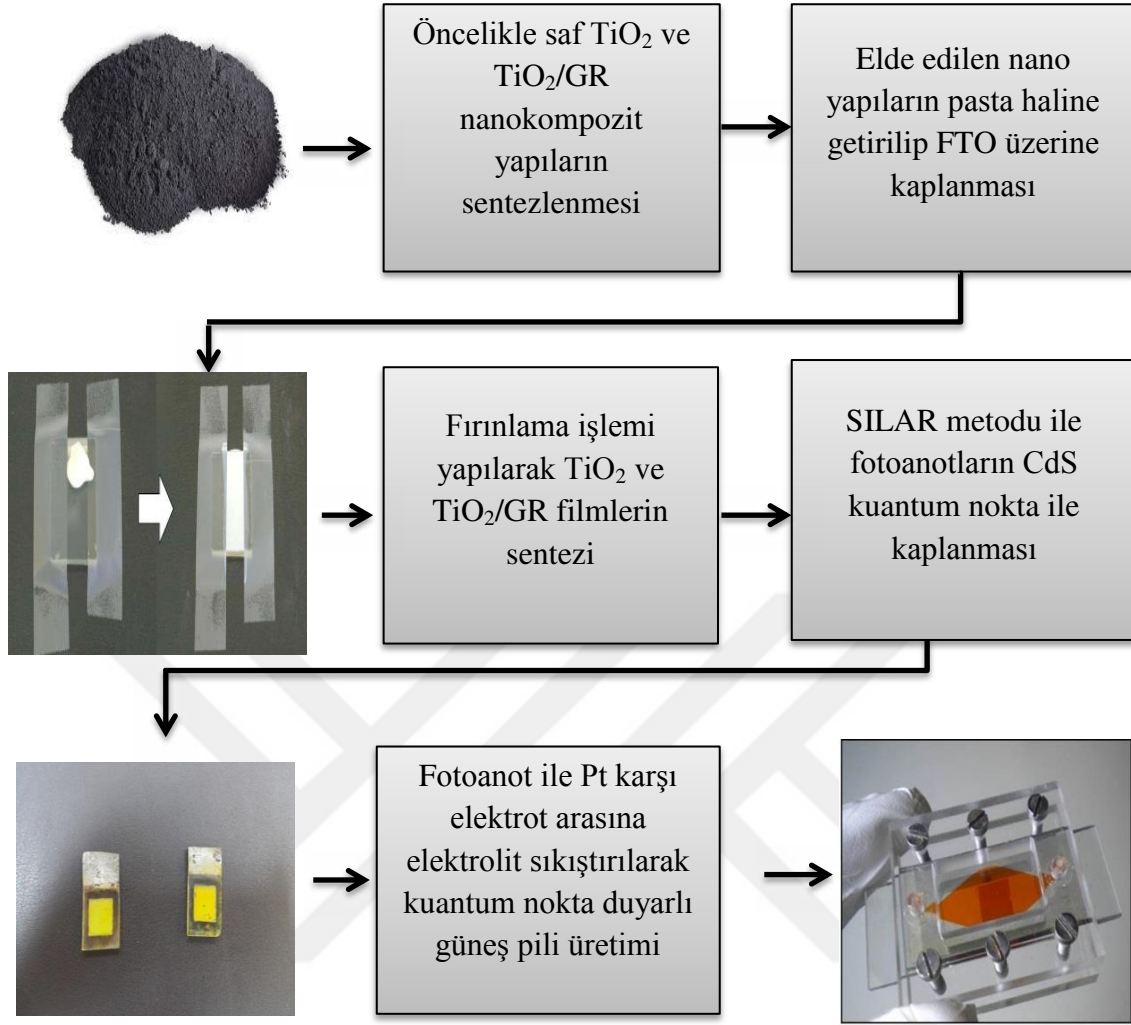
Sıvı eklem güneş pillerinde önemli olan, redoks çiftine transfer olan holler ile hollerin etkisiyle oluşan anodik korozyon arasındaki etkileşimlerdir. Sülfıt/polisülfıt tabanlı elektrolitler foto uyarılma sonucu oluşan hollerin taşınmasını sağlayarak, hollere bağlı oluşacak korozyonu engeller. Bu nedenle kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde sülfıt/polisülfıt tabanlı elektrolitler tercih edilir [136]. Bu nedenle üreteceğimiz kuantum nokta duyarlı güneş pilinde sülfıt/polisülfıt elektrolit kullanıldı. Öncelikle 7 ml etanol ve 3 ml de iyonize su karışımı içerisine 0,5 M Na_2S eklendi. Na_2S tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Karıştırma işlemi sürerken, çözeltiye 2 M kükürt eklendi. Çözelti tamamen şeffaf olana kadar karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra 0,2 M KCl eklenerek 1 saat daha karıştırıldı. Böylece sıvı elektrolit üretildi. Elektrolit sentez süreci şekil 5.8’ de gösterildi.



Şekil 5.8. Elektrolit sentezinin şematik olarak gösterimi

5.8. Kuantum Nokta Duyarlı Güneş Pili Üretimi

Yapılan deneysel çalışmalar özetlenecek olursa, öncelikli olarak saf TiO_2 ve TiO_2/GR nanokompozit yapılar üretildi. Üretilen bu nano malzemeler bir pasta haline getirilerek FTO camların üzerine doctor blade metodu ile kaplandı. Oluşan bu filmlerin yüzeyi, SILAR metodu kullanılarak CdS kuantum nokta ile kaplandı. Böylece güneş pilinin fotoanaotları üretildi. Daha sonra fotoanot ile Pt karşı elektrot arasına sülfid/polisülfid tabanlı elektrolit sıkıştırılarak kuantum nokta duyarlı güneş pilleri üretildi. Güneş pili yapım aşamaları şekil 5.9’ da özet bir şekilde gösterildi.



Şekil 5.9. Kuantum nokta duyarlı güneş pilinin üretim aşamalarının şematik olarak gösterimi

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen nano ölçekli malzemelerin; X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Fourier dönüşüm kızıl ötesi (FTIR) spektrumu ölçümü, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ölçümleri yapılarak malzemelerin yapısal özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelendi.

6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Malzemelerin XRD analizleri Bruker D8 Advance marka X-ışını kırınım ölçer ile $0,02^\circ$ tarama hızında $1,5405 \text{ \AA}$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak yapıldı. XRD analizleri sayesinde malzemelerin kristal fazları tespit edildi. Üretilen GO ve saf TiO_2 ’ ye ait XRD kırınımı analizleri sırasıyla şekil 6.1 ve şekil 6.2’de ayrı ayrı verildi. Farklı oranlarda üretilen TiO_2/GR nano kompozit yapıların XRD sonuçları ise şekil 6.3-6.6’ da gösterildi. Üretilen saf TiO_2 ile farklı oranlardaki dört farklı TiO_2/GR nano kompozit yapının karşılaştırılmasının yapılması için, malzemelerin XRD sonuçları tek bir grafik halinde şekil 6.7’ de gösterildi. Birim hücrede düzlemler arası mesafe eşitlik 6.1’ deki Bragg denklemi ile hesaplanır.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6.1)$$

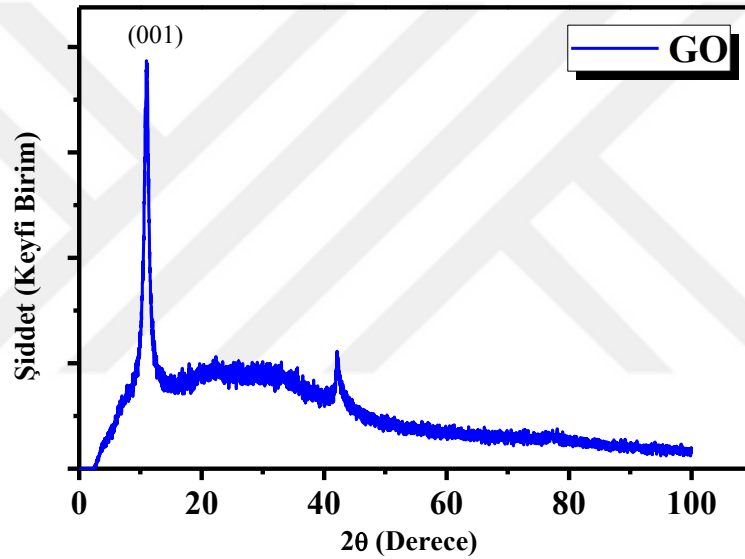
Denklemden λ ışığın dalga boyu, d_{hkl} komşu düzlemler arası mesafe, θ ise yansıma açısıdır. Tetragonal yapıdaki anataz TiO_2 ’ ye ait örgü sabitleri (a,c) ile düzlemler arasındaki mesafe ve (hkl) indisleri arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6.2)$$

Üretilen nano ölçekli malzemelerin kristal büyüklükleri (D); XRD piklerinden yararlanılarak, denklem 6.3' te verilen Debye-Scherrer denklemi ile hesaplandı.

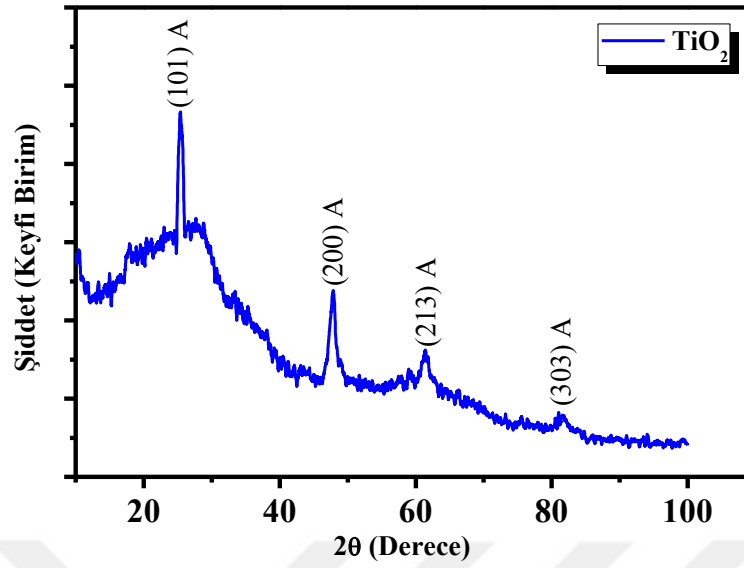
$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (6.3)$$

Denklemden D kristal büyüklüğü, $\beta_{1/2}$ maksimum şiddetteki pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği, θ Bragg açısı, λ XRD kırınımında kullanılan ışının dalga boyudur. Şekil 6.1' de, üretilen GO' nun XRD analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.1. GO' nun XRD analizi

Doğal grafit tozları kimyasal yükseltgenme işleminden geçirilerek modifiye Hummers metodu ile grafit oksit (GO) sentezlendi. Doğal grafitin karakteristik kırınım piki $2\theta=26,5^\circ$ 'dir. Başarılı bir yükseltgenme işleminin en önemli göstergesi kırınım pikinin $2\theta=11^\circ$ civarına kaymasıdır [137]. Pikteki bu kaymanın en önemli nedeni; oksijen içerikli fonksiyonel grupların yükseltgenmeyi sağlaması için, grafit tabakaları arasına girerek düzlemler arası mesafeyi (d) artırmasından kaynaklanır. Grafitin düzlemler arası mesafesi $3,35 \text{ Å}$ iken, tabakaları arasına fonksiyonel grupların girdiği GO' nun ise $8,26 \text{ Å}$ dır [138]. Şekil 6.1' de ürettiğimiz GO' nun XRD kırınım piki $2\theta=10,99^\circ$ dir. Kırınım pikindeki bu kayma, grafit tabakaları arasına fonksiyonel içerikli grupların girdiğini, böylece grafitin yükseltgenerek başarılı bir şekilde GO' nun üretildiğini gösterir.

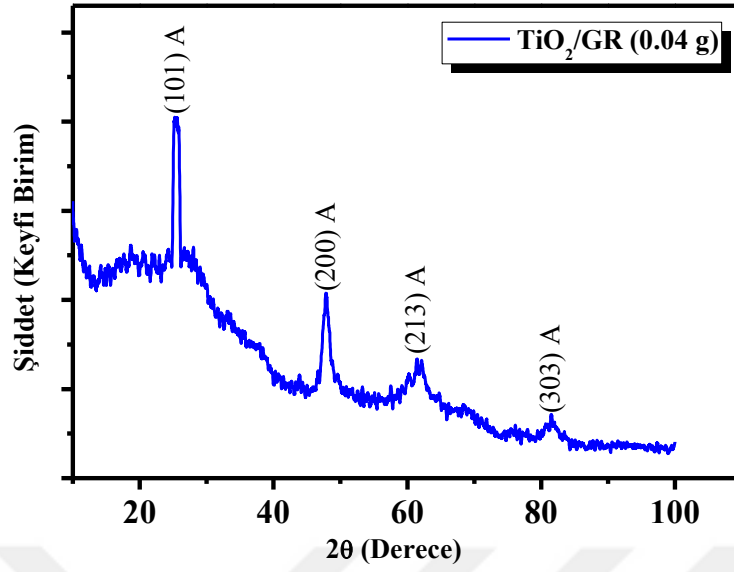


Şekil 6.2. Saf TiO₂ nano parçacıkların XRD analizi

Şekil 6.2, saf TiO₂ nano parçacıkların XRD analiz sonuçlarıdır. XRD sonuçları incelendiğinde tetragonal kristal yapıdaki anataz TiO₂'ye ait $2\theta=25,36^\circ$, $2\theta=48^\circ$, $2\theta=61,48^\circ$, $2\theta=81,37^\circ$ de sırasıyla (101), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. Anataz TiO₂'nin en güçlü piki $2\theta=25,36^\circ$ deki (101) düzlemine ait piktir (JCPDS 21-1272). XRD sonuçlarına göre, üretilen saf TiO₂ anataz yapıdadır. Anataz TiO₂'ye ait kristal yapı parametreleri denklem 6.2' den hesaplanarak, tablo 6.1' de verilmiştir.

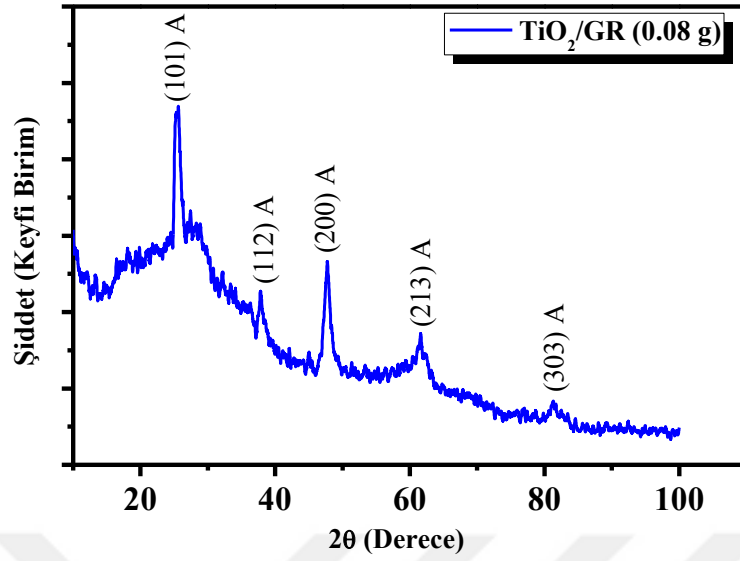
Tablo 6.1. Saf TiO₂ nano parçacığa ait kristal yapı parametreleri

2θ (derece)	Kristal Yapısı	d (nm)	Miller İndisleri (hkl)
25,36	Tetragonal	0,3510	(101)
48,00	Tetragonal	0,1892	(200)
61,48	Tetragonal	0,1489	(213)
81,37	Tetragonal	0,1169	(303)



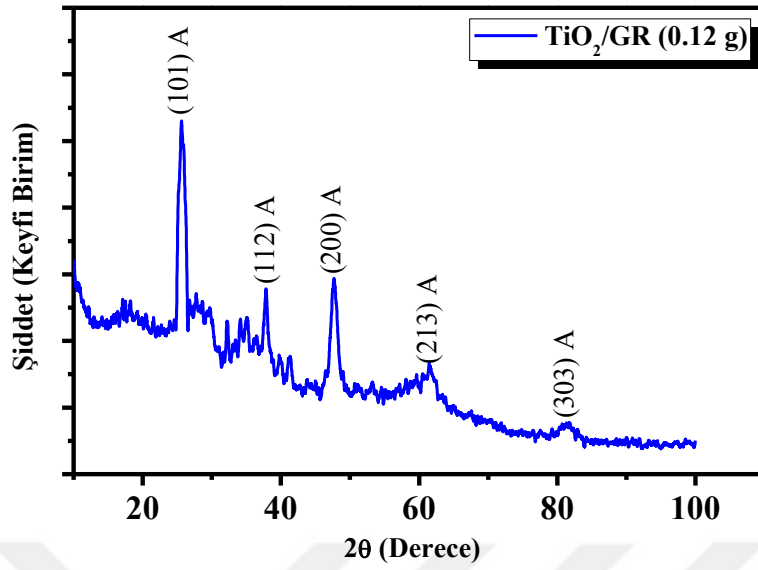
Şekil 6.3. TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozitin XRD analizi

Şekil 6.3 titanyum çözeltisi içerisine 0,04 g GO eklenerek, hidrotermal yöntem ile üretilen TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozit yapının XRD analiz sonucudur. TiO₂/GR nano kompozit yapı üretiminde kullanılan hidrotermal yöntemin temel amacı, yüksek basınç altında suyun sıcaklığını kritik bir değere yükselterek suyu bir indirgeme ajanı olarak kullanmaktır. Dolayısıyla başarılı bir hidrotermal süreçte, yükseltgenmiş durumda bulunan GO' nun indirgenmesi sağlanarak indirgenmiş grafen elde edilir. İndirgenmenin gerçekleşmesi ile birlikte eş zamanlı olarak TiO₂/GR nano kompozit üretilir. Burada önemli olan nokta GO' nun indirgenip indirgenmediğinin belirlenmesidir. XRD yöntemi, GO' nun grafene indirgenmediğini belirlemede anahtar rol oynayan bir analizdir. Şekil 6.3' te ki TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozite ait XRD analizi incelendiğinde $2\theta=25,54^\circ$, $2\theta=47,92^\circ$, $2\theta=61,73^\circ$, $2\theta=81,79^\circ$ de sırasıyla (101), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir [139]. Bu pikler anataz yapıdaki saf TiO₂' de gözlenen pikler ile neredeyse aynıdır. XRD analizinde GO' ya ait $2\theta=10,99^\circ$ pik gözden kaybolmuştur. Ancak TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozit yapıda grafene ait bir pik gözlenmemektedir. Bunun sebebi grafenin $2\theta=26^\circ$ deki düşük yoğunluklu pikinin, anataz TiO₂' nin $2\theta=25,36^\circ$ deki güçlü piki ile üst üste binmesinden kaynaklanır [140]. Bütün bu sonuçlar incelendiğinde, GO' nun başarılı bir şekilde indirgenerek TiO₂/GR nano kompozit yapının oluştuğu sonucuna varılır.



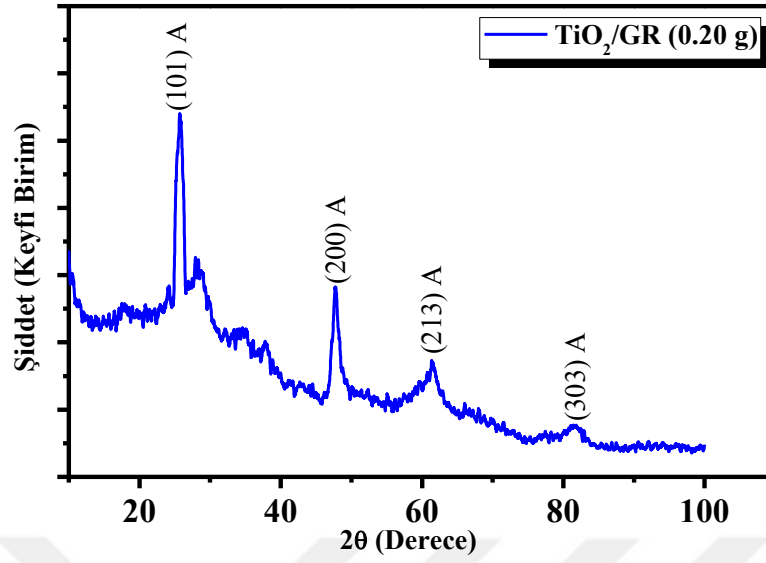
Şekil 6.4. TiO₂/GR (0,08 g) nano kompozitin XRD analizi

TiO₂/GR (0,08 g) nano kompozite ait XRD analizi incelendiğinde $2\theta=25,64^\circ$, $2\theta=37,76^\circ$, $2\theta=47,84^\circ$, $2\theta=61,82^\circ$, $2\theta=81,73^\circ$ de sırasıyla (101), (112), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. Bu yapı içinde saf TiO₂ ve TiO₂/GR (0,04 g)' den farklı olarak anataz TiO₂' ye ait $2\theta=37,76^\circ$ de (112) düzlemine ait bir pik tespit edilmiştir. Bu yapı içerisinde de TiO₂/GR (0,04 g) örneğinde olduğu gibi GO' ya ait $2\theta=10,99^\circ$ pik gözden kaybolmuştur. TiO₂/GR (0,08 g) nano kompozit yapıda da grafene ait bir pik gözlenmemektedir. Bunun sebebi grafenin $2\theta=26^\circ$ deki düşük yoğunluklu pikinin, anataz TiO₂' nin $2\theta=25,36^\circ$ deki güçlü piki ile üst üste binmesinden kaynaklanır [140]. Böylece GO' nun indirgendiği belirlenmiş olur.



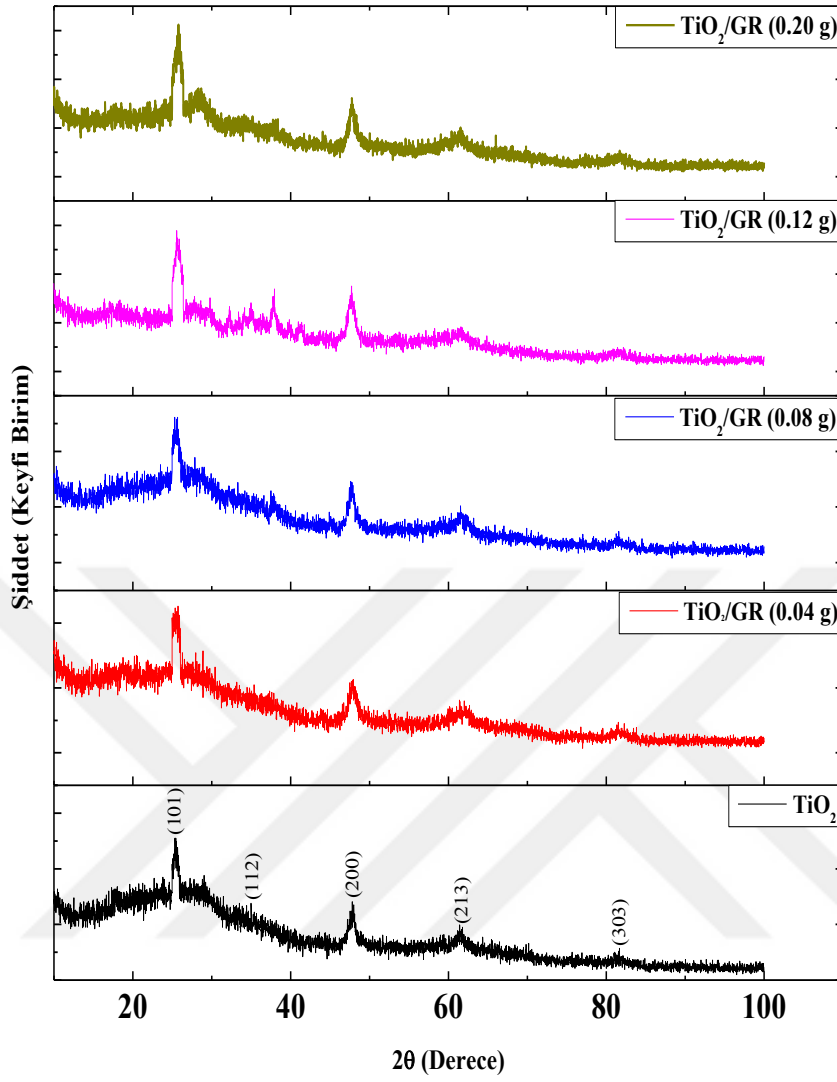
Şekil 6.5. TiO₂/GR (0,12 g) nano kompozitin XRD analizi

Şekil 6.5’ te ki TiO₂/GR (0,12 g) nano kompozite ait XRD analizi incelendiğinde $2\theta=25,48^\circ$, $2\theta=37,95^\circ$, $2\theta=47,60^\circ$, $2\theta=61,56^\circ$, $2\theta=81,55^\circ$ de sırasıyla (101), (112), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. TiO₂/GR (0,12 g) nano kompozit yapının $2\theta=25,48^\circ$ deki temel pikinin şiddeti diğer numunelere göre daha yüksektir. Bu yüksek pik şiddeti, grafen ile TiO₂’ nin daha iyi bir kompozit yapı oluşturduğunu gösterebilir. Diğer kompozit numunelerde olduğu gibi bu numunede de GO’ ya ait $2\theta=10,99^\circ$ pik, $2\theta=25,48^\circ$ civarına kaymıştır. Bu kayma hidrotermal süreç boyunca GO üzerindeki fonksiyonel grupların uzaklaştığını gösterir. Fonksiyonel grupların uzaklaşması GO’ nun grafene indirgendiğinin göstergesidir. Grafenin $2\theta=26^\circ$ deki pikinin görülmemesinin sebebi, TiO₂’ nin $2\theta=25,48^\circ$ deki güçlü piki ile üst üste binmesinden kaynaklanır.



Şekil 6.6. TiO₂/GR (0,20 g) nano kompozitin XRD analizi

TiO₂/GR (0,20 g) nano kompozite ait XRD analizi incelendiğinde $2\theta=25,74^\circ$, $2\theta=47,82^\circ$, $2\theta=61,36^\circ$, $2\theta=81,37^\circ$ de sırasıyla (101), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. Bu numunede TiO₂/GR (0,08 g) ve TiO₂/GR (0,12 g) de gözlenen (112) düzlemine ait pik görülmemektedir. Bu pikin kaybolması, grafen oksit miktarının artması ile grafen tabakaları arasında yığılmanın gerçekleşmesinden kaynaklanıyor olabilir. Ancak bu numunede de GO' ya ait $2\theta=10,99^\circ$ pik gözden kaybolmuştur. Grafene ait olan $2\theta=26^\circ$ deki pik ise TiO₂' nin $2\theta=25,48^\circ$ deki güçlü piki ile üst üste bindiğinden gözlenemez. Bu durum GO' nun indirgendiğini gösterir. Ancak tabakalar arasında yığılmanın gerçekleşmiş olma ihtimali nano kompozitin kalitesini düşürebilir.



Şekil 6.7. Saf TiO_2 ve TiO_2/GR nano kompozitlerin XRD analizleri

Şekil 6.7 incelendiğinde TiO_2/GR (0,04 g) TiO_2/GR (0,08 g) TiO_2/GR (0,12 g), TiO_2/GR (0,20 g) olarak üretilen bütün nano kompozit yapıların XRD analizleri, saf TiO_2 ile aynı pikleri vermektedir. Grafen içerikli her hangi bir pikin olmaması, ince grafen tabakalarının TiO_2 parçacıklarının arasına girerek kompozit yapı oluşturmasından kaynaklanır. TiO_2 tarafından izole edilen grafen, XRD analizinde belirgin bir pik vermez. Bu sonuçlar TiO_2/GR nano kompozitlerin başarılı bir şekilde üretildiğini gösterir.

Tablo 6.2. Üretilen malzemelerin kristal büyüklükleri

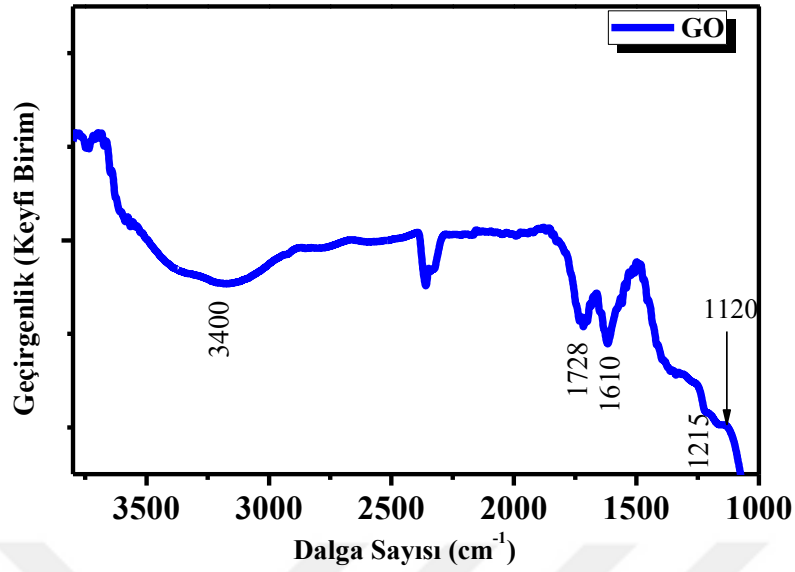
Malzemenin Adı	D (nm)
GO	7,49
TiO ₂	8,19
TiO ₂ /GR (0,04 g)	7,22
TiO ₂ /GR (0,08 g)	6,10
TiO ₂ /GR (0,12 g)	5,32
TiO ₂ /GR (0,20 g)	7,39

Deneysel çalışmalarda üretilen GO, TiO₂, TiO₂/GR (0,04 g) TiO₂/GR (0,08 g) TiO₂/GR (0,12 g), TiO₂/GR (0,20 g) malzemelerin kristal büyüklükleri denklem 6.3' teki Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir malzeme için hesaplanan kristal büyüklükleri tablo 6.2' de verilmiştir. Tablo 6.2 incelendiğinde üretilen malzemelerin kristal büyüklüklerinin 5-10 nm aralığında olduğu görülür. GO' nun kristal büyüklüğü 7,49 nm, saf TiO₂' nin ise 8,9 nm dir. Üretilen bütün TiO₂/GR nano kompozit yapıların kristal büyüklüğü, GO ve saf TiO₂' nin kristal büyüklüğünden küçüktür. Bu durumun oluşmasında iki temel etki rol oynar. İlki, üretim sırasında kullanılan hidrotermal yöntem sayesinde GO' nun direk olarak grafene indirgenmesi ayrıca yüksek sıcaklık ve basınç altında kristal boyutunun daha iyi kontrol edilmesidir. İkinci etki ise şu şekilde açıklanabilir. Metal oksit yarı iletkenler tek başına çözelti içerisinde kullanıldıklarında topaklaşmaya uğrayarak boyutları artar. Sadece grafen kullanılması halinde ise grafen tabakaları arasındaki van der Waals etkileşimi grafenin ciddi oranda yığılmasına neden olarak kristal boyutunu artırır [132]. Sadece metal oksit ya da sadece grafenin tek başına kullanılması bu malzemelerden istenilen verimin alınmasını engeller. Ancak grafen ile metal oksitleri kompozit yapmak iki malzeme arasında karşılıklı bir etkileşime neden olur. Kompozit yapı içindeki grafen, metal oksitlerin topaklaşmasını engellerken, iki boyutlu grafen tabakalar üzerine yerleşen metal oksit nano parçacıklar ise grafenin yeniden yığılmasına engel olur. Böylece nano kompozitlerin kristal büyüklüğü, kendisini oluşturan metal oksit ve GO' nun kristal büyüklüğünden küçük olur. Ürettiğimiz TiO₂/GR nano kompozit yapılarda oluşan bu karşılıklı etki nano kompozitlerin kristal boyutunun hem GO' dan hem de TiO₂' den küçük olmasını sağlar. Kristal boyutundaki bu küçülme, nanokompozit yapıların oluştuğunu gösterir. Ancak TiO₂/GR (0,04 g)'nin kristal

büyüklüğü 7,22 nm, TiO_2/GR (0,08 g)' nin 6,10 nm, TiO_2/GR (0,12 g)' nin 5,32 nm dir. Başlangıçta kullanılan GO miktarı 0,04 g' den 0,12 g'ye çıktığında, kristal büyüklüğü giderek azalır. Bunun nedeni grafen ve TiO_2 arasındaki karşılıklı etkileşimin topaklaşmayı ve yığılmayı baskılamasıdır. Ancak GO miktarı 0,20 g olan TiO_2/GR (0,20 g) numunesinde kristal büyüklüğü tekrar 7,39 nm ye çıksa da bu değer yine de saf TiO_2 ve GO' nun kristal boyutundan küçüktür. Ancak TiO_2/GR (0,20 g) numunesinde ki bu tersine artışın sebebi GO miktarının artması ile birlikte hidrotermal süreç boyunca oluşan indirgenme oranının azalması ve karşılıklı etkileşim sürecinin, grafenin yığılmasını baskılayamamasından kaynaklanmış olabilir.

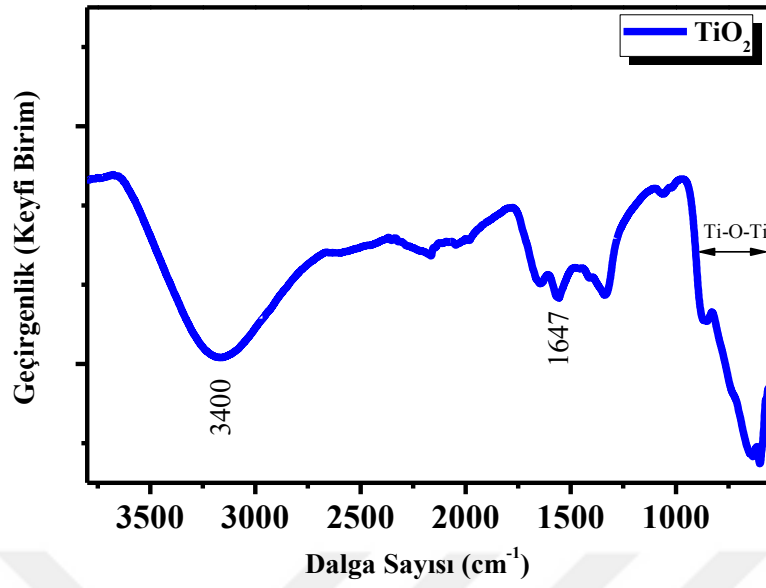
6.2. Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi (FTIR) Spektrumu Analizleri

FTIR spektrumu analizi kızıl ötesi (IR) radyasyonun soğurulması ile kimyasal bağlarda oluşan titreşimlerin ölçülmesine dayanır. Her fonksiyonel grup kendine özgü bir titreşim sıklığına sahiptir. Üretilen malzemelerdeki kimyasal grupların analizinin yapılması malzeme bilimi açısından oldukça önemlidir. GO' nun üretilmesi için öncelikle grafit yükseltgenir. Yükseltgenme işleminde çeşitli fonksiyonel grupların yapı içerisine bağlanması gerekir. Ancak TiO_2/GR nano kompozitlerin üretiminde ise GO' nun grafene indirgenmesi ve böylece nano kompozit yapının oluşması istenir. Fonksiyonel grupların yapı içindeki varlığı ve indirgenme sonrasında ne derece uzaklaştırıldığı nano kompozit yapının oluşup oluşmadığının belirlenmesi açısından önem taşır. Bu nedenle ürettiğimiz malzemelerin ayrı ayrı FTIR analizleri yapılmıştır. Üretilen nano malzemelerin FTIR analizleri Thermo Scientific marka FTIR cihazı ile $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. GO ve saf TiO_2 ' ye ait FTIR analizleri sırasıyla şekil 6.8 ve şekil 6.9'da ayrı ayrı verilmiştir. Farklı oranlarda üretilen TiO_2/GR nano kompozit yapıların FTIR sonuçları şekil 6.10-6.13 arasında gösterilmiştir. Üretilen saf TiO_2 ile farklı oranlardaki dört farklı TiO_2/GR nano kompozit yapının karşılaştırılmasının yapılması için, bu malzemelerin FTIR sonuçları tek bir grafik halinde şekil 6.14' de verilmiştir.



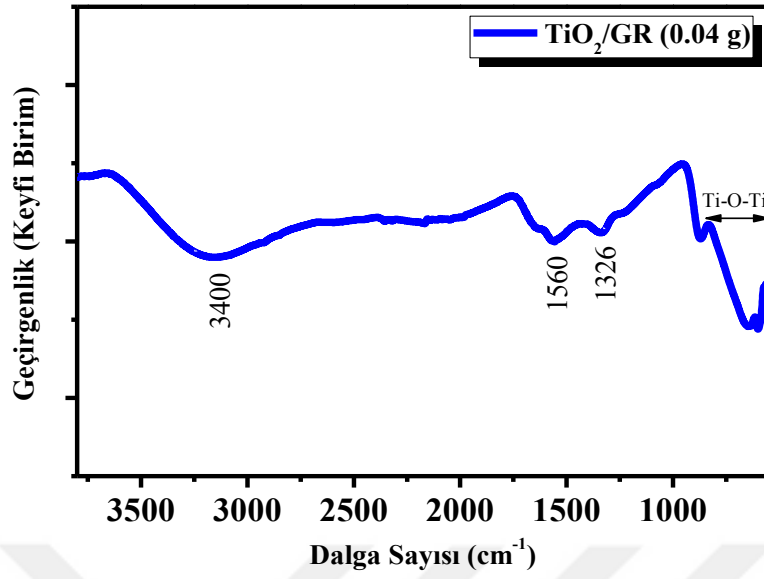
Şekil 6.8. GO'nun FTIR analizi

Şekil 6.8' de GO' nun FTIR analizi incelendiğinde, 3400 cm^{-1} ' de geniş aralıklı bir pik gözlenmektedir. Bu pik emilen suyun içerisindeki hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piktir. 1728 cm^{-1} ' deki pik, karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme titreşimine ait piktir. 1610 cm^{-1} ' deki pik, aromatik zincir içindeki C=C titreşiminden ya da su moleküllerinin hidroksil (OH) gruplarının O-H bükülme titreşiminden kaynaklanır. 1215 cm^{-1} ' deki pik, epoksi gruplarından kaynaklanan C-O-C ya da C-O gerilme titreşimine ait piktir. 2300 cm^{-1} ' deki pik, bütün numunelerde görülen, havadaki CO_2 den kaynaklanan bir piktir. Bu pikin malzemelerin yapısı üzerinde her hangi bir etkisi yoktur. GO' nun FTIR analizinde fonksiyonel gruplara ait piklerin görülmesi; grafitte ait konjuge π orbital yapının açılarak, oksijen içerikli fonksiyonel grupların yapı içerisine girdiğini böylece grafitin okside olarak GO' ya dönüştüğünü gösterir. XRD sonuçları ile doğrulanan grafitin GO' ya yükseltgenmesi, FTIR analizleri ile teyit edilmiştir [141].



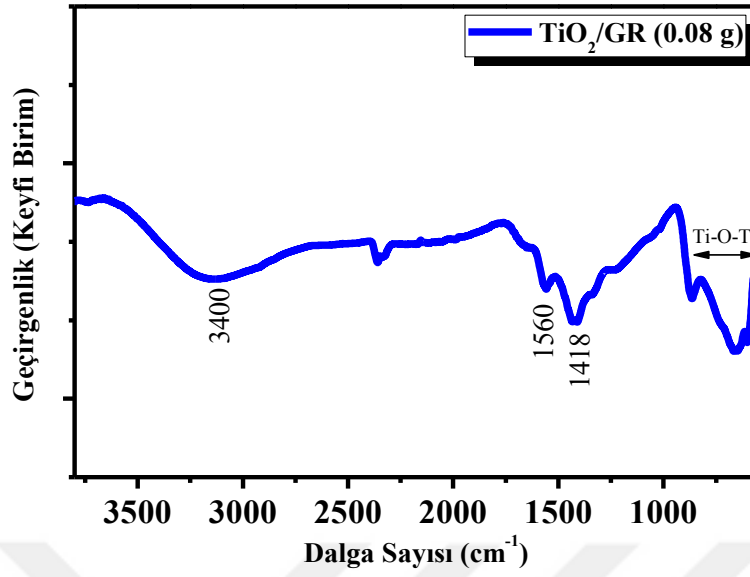
Şekil 6.9. Saf TiO₂ nano parçacıkların FTIR analizi

Şekil 6.9’ da saf TiO₂’ nin FTIR analizi incelendiğinde, 3400 cm⁻¹, de geniş aralıklı bir pik gözlenmektedir. Bu pik suyun içerisindeki hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piktir. 1647 cm⁻¹, deki pik, su moleküllerinin hidroksil (OH) gruplarının O-H bükülme titreşiminden kaynaklanır. 400-1000 cm⁻¹ arasındaki geniş aralıklı pik, TiO₂’ ye ait karakteristik Ti-O-Ti (690 cm⁻¹) pikidir. FTIR pikleri incelendiğinde 3400 cm⁻¹, de ve 1647 cm⁻¹, deki hidroksil gruplarından kaynaklanan pikler, reaksiyonun hidrotermal ortamda gerçekleşmesinden kaynaklanıyor olabilir. Ancak 400-1000 cm⁻¹ arasındaki Ti-O-Ti pikleri, TiO₂’ nin başarılı bir şekilde üretildiğini gösterir [141].



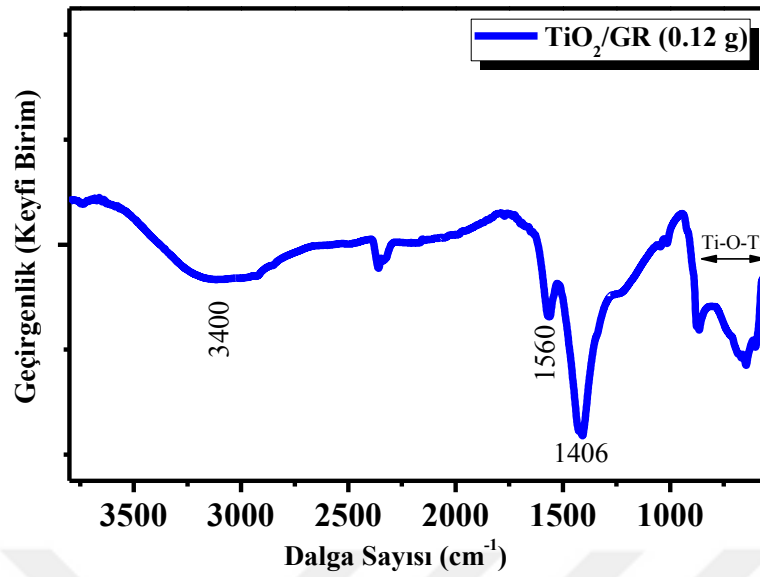
Şekil 6.10. TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozitin FTIR analizi

Şekil 6.10’ da TiO₂/GR (0,04 g)’ nin FTIR analizi incelendiğinde, 3400 cm⁻¹, de görülen pik, hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piktir. Ancak bu pik saf TiO₂ ve GO’ da görülen O-H gerilme pikine göre oldukça zayıftır. Ayrıca saf TiO₂’ de görülen 1647 cm⁻¹’deki O-H bükülme titreşiminin gözden kaybolması, malzeme içerisinde emilen suyun miktarının azalarak GO’ nun grafene indirgendiğini gösterir. Ayrıca 1560 cm⁻¹, de görülen oldukça zayıf pik GO’ ya ait yapısal C-C titreşim pikidir. Bu pikin gözlenmesi, yapı içinde indirgenmeden kalan GO’ nun olduğunu gösterir. Ancak pikin zayıf olması GO’ nun önemli ölçüde indirgendiğine işaret eder. 400-1000 cm⁻¹ arasında TiO₂’ ye ait Ti-O-Ti (690 cm⁻¹) pikleri ve Ti-O-C (798 cm⁻¹) pikleri gözlenir [140]. FTIR sonuçları incelendiğinde GO’ nun hidrotermal süreç boyunca indirgendiği, TiO₂’ ye ait piklerin azalarak varlığını koruduğu ve yeni Ti-O-C piklerinin oluştuğu görülür. Bütün bu sonuçlar başarılı bir şekilde TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozitin üretildiği anlamına gelir.



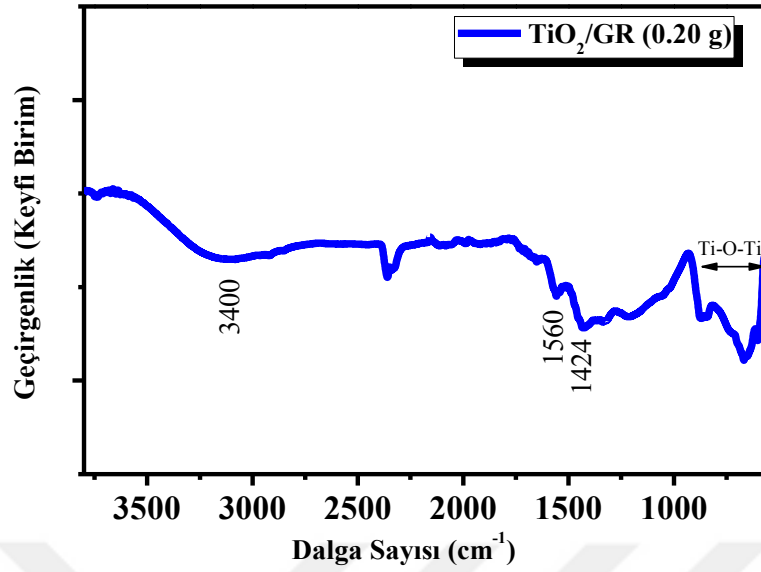
Şekil 6.11. TiO₂/GR (0,08 g) nano kompozitin FTIR analizi

Şekil 6.11’ de TiO₂/GR (0,08 g)’ nin FTIR analizi incelendiğinde, 3400 cm⁻¹’ de görülen pik, hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piktir. Ancak bu pik, saf TiO₂ ve GO’ da görülen O-H gerilme pikine göre oldukça zayıftır. Ayrıca saf TiO₂’ de görülen 1647 cm⁻¹’deki O-H bükülme titreşiminin gözden kaybolması, malzeme içerisinde emilen suyun miktarının azalarak GO’ nun grafene indirgendiğini gösterir [138]. Ancak bu numunede 1418 cm⁻¹’de karboksil gruplarına ait C=O gerilme titreşimi görülür. Ayrıca 1560 cm⁻¹’ de GO’ ya ait yapısal C-C titreşim piki görülür. TiO₂/GR (0,04 g) nano kompozitte görülmeyen 1418 cm⁻¹’de karboksil gruplarına ait C=O pikinin gözlenmesi GO’ nun indirgenme oranının, TiO₂/GR (0,04 g)’ ye göre daha düşük olduğu sonucuna varılır. Bütün bunlara rağmen 1560 cm⁻¹ pikinin azalması, fonksiyonel içerikli gruplara ait piklerin önemli ölçüde yok olması ve 400-1000 cm⁻¹ arasındaki TiO₂’ ye ait Ti-O-Ti ve Ti-O-C piklerin gözlenmesi, nanokompozitin oluştuğunu gösterir.



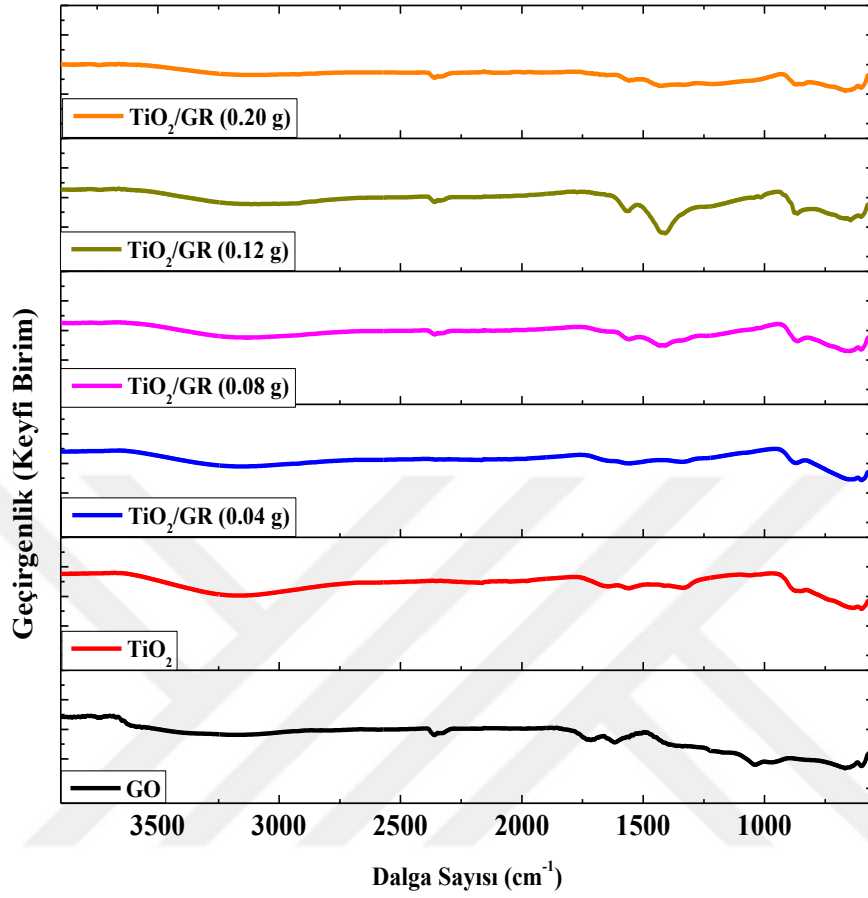
Şekil 6.12. TiO₂/GR (0,12 g) nano kompozitin FTIR analizi

Şekil 6.12’ de TiO₂/GR (0,12 g)’ nin FTIR analizi incelendiğinde, 3400 cm⁻¹’ de görülen pik, hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piktir. Ancak bu pik saf TiO₂ ve GO’ da görülen O-H gerilme pikine göre oldukça zayıftır. Ayrıca saf TiO₂’ de görülen 1647 cm⁻¹’deki O-H bükülme titreşiminin gözden kaybolması, malzeme içerisinde emilen suyun miktarının azalarak GO’ nun grafene indirgendiğini gösterir. Ancak 1416 cm⁻¹’de karboksil gruplarına ait C=O gerilme titreşimi görülür. Bu pikin artması yapı içinde indirgenmeden kalan GO’ bölgelerinin olduğunu gösterir. Pikteki artış, GO miktarının fazla olmasından kaynaklanıyor olabilir. 400-1000 cm⁻¹ arasındaki pikler saf TiO₂’ nin bu aralıktaki pikleri ile karşılaştırıldığında, Ti-O-Ti ve Ti-O-C piklerinin zayıfladığı gözlenir [141]. Oluşan bu pikler indirgenmeden kalan GO bölgelerine işaret etsede, piklerin zayıflaması indirgenmenin önemli oranda gerçekleştiğini ve TiO₂/GR (0,12 g) nano kompozitin oluştuğunu gösterir.



Şekil 6.13. TiO₂/GR (0,20 g) nano kompozitin FTIR analizi

Şekil 6.13’ de ki TiO₂/GR (0,20 g)’ nin FTIR analizi incelendiğinde, 3400 cm⁻¹, de görülen pik hidroksil (OH) gruplarından kaynaklanan O-H gerilme titreşimine ait piktir. Ancak bu pik saf TiO₂ ve GO’ da görülen O-H gerilme pikine göre oldukça zayıftır. Ayrıca saf TiO₂’ de görülen 1647 cm⁻¹’deki O-H bükülme titreşiminin gözden kaybolması, malzeme içerisinde emilen suyun miktarının azalarak GO’ nun grafene indirgendiğini gösterir. Ayrıca 1560 cm⁻¹, de görülen oldukça zayıf pik GO’ ya ait yapısal C-C titreşim pikidir. Bu pikin gözlenmesi yapı içinde indirgenmeden kalan GO’ nun olduğunu gösterir. Pikin zayıf olması GO’ nun önemli ölçüde indirgendiğine işaret eder. 400-1000 cm⁻¹ arasında TiO₂’ ye ait Ti-O-Ti ve Ti-O-C pikleri gözlenir. Ancak bu pikler saf TiO₂’ ye göre oldukça zayıftır. Bütün bu sonuçlar incelendiğinde; GO’ nun hidrotermal süreç boyunca indirgendiği, TiO₂’ ye ait piklerin azalarak varlığını koruduğu, böylece başarılı bir şekilde TiO₂/GR (0,20 g) nano kompozitin üretildiği sonucuna varılır.



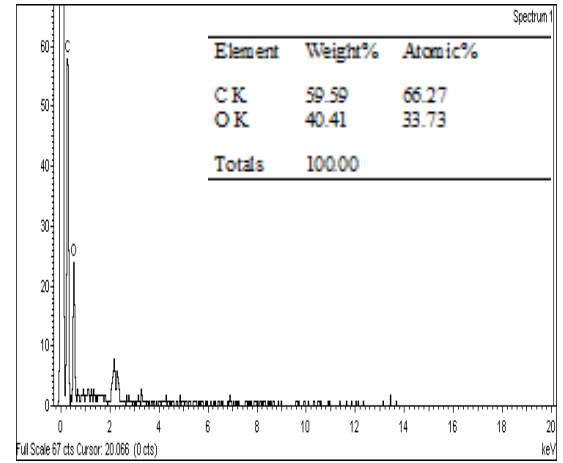
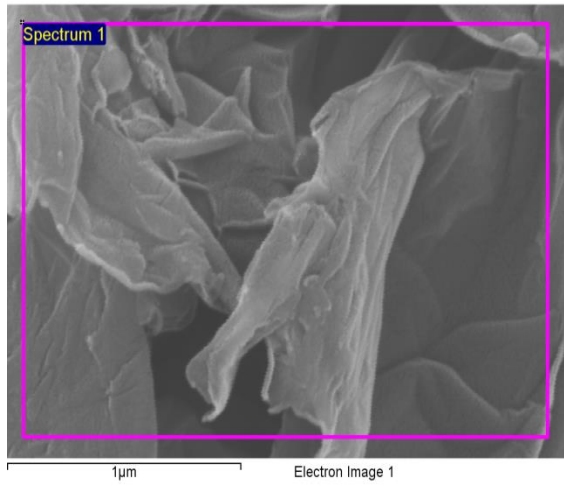
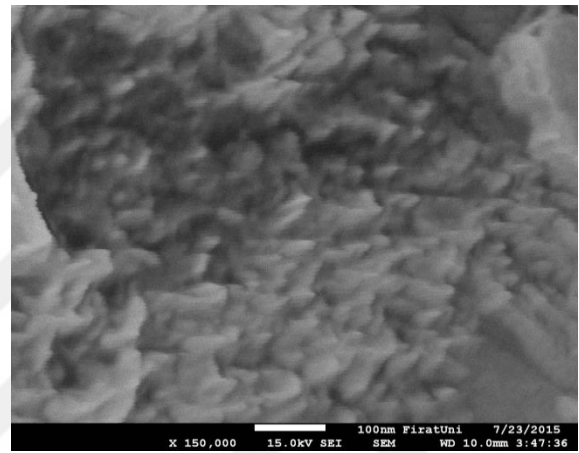
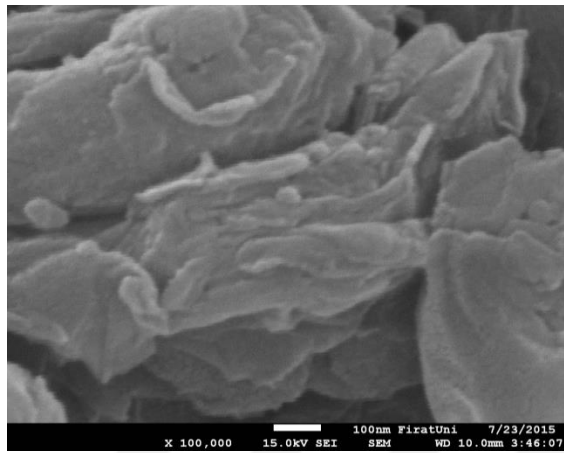
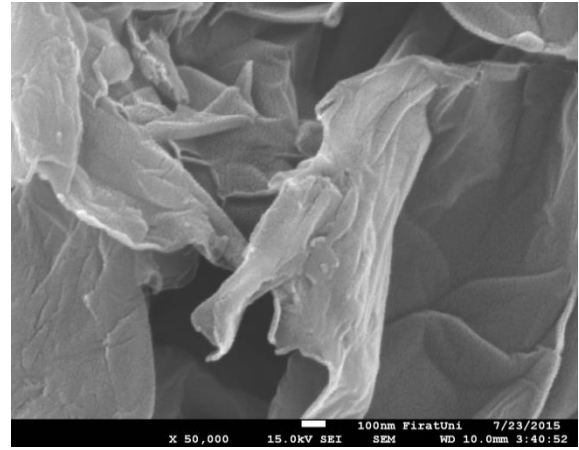
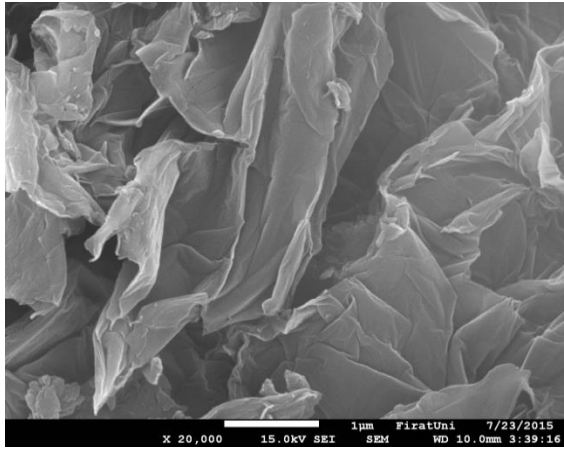
Şekil 6.14. Saf TiO_2 ve TiO_2/GR nano kompozitlerin FTIR analizleri

Şekil 6.14 incelendiğinde; GO yapıda görülen fonksiyonel gruplara ait pikler, kompozit yapılarda gözlenmez. Bütün nano kompozitlerde; $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki Ti-O-Ti pikleri, farklı yoğunluklarda gözlenir. Bu sonuçlar, hidrotermal süreç boyunca bütün numunelerin TiO_2/GR kompozit yapıyı oluşturduğu anlamına gelir. Özellikle TiO_2/GR (0,04 g) numunede indirgenme işleminin oldukça başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülür. TiO_2/GR (0,12 g) numunede ise fonksiyonel gruba ait bir pik gözlenir. Ancak bu pik yapısal anlamda önemli bir değişiklik yaratmaz. Ayrıca fonksiyonel içerikli bu grubun varlığı nano kompozitin yüzey alanını büyütmesi açısından pozitif bir etki oluşturabilir.

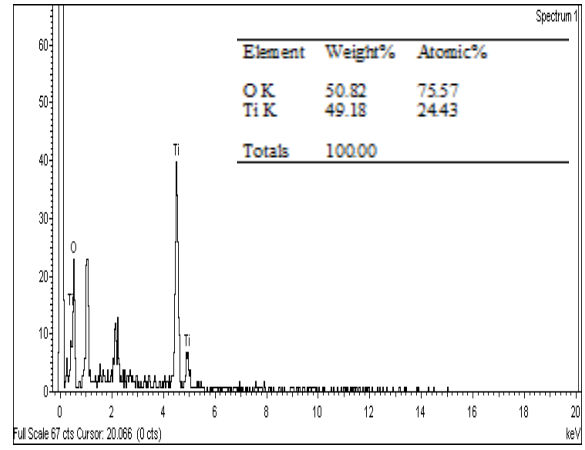
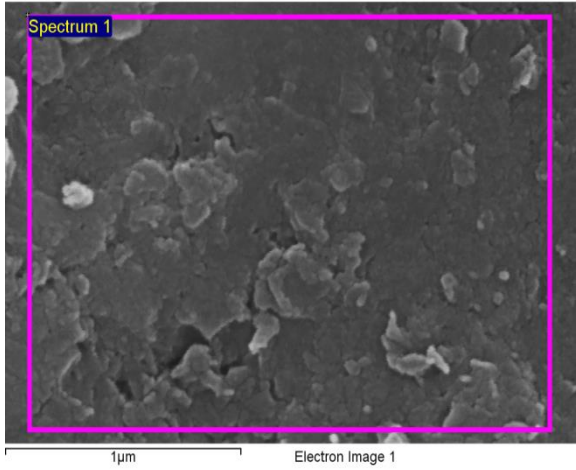
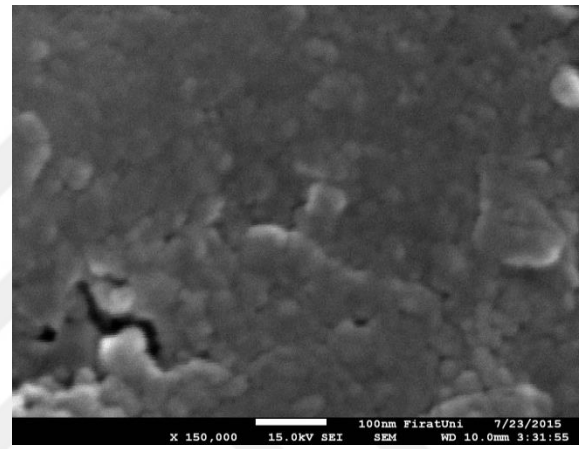
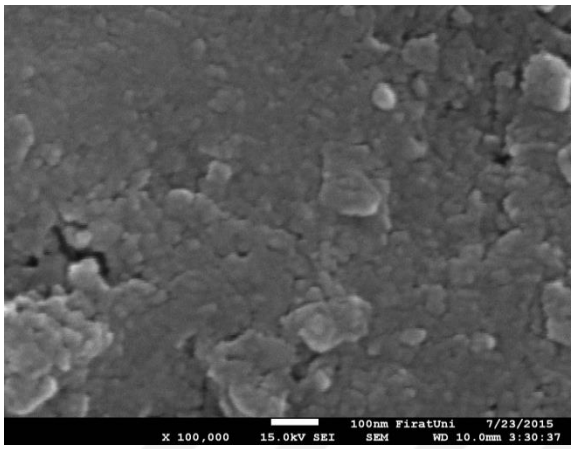
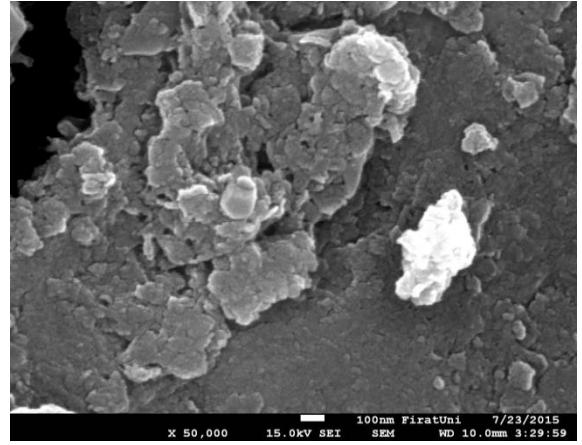
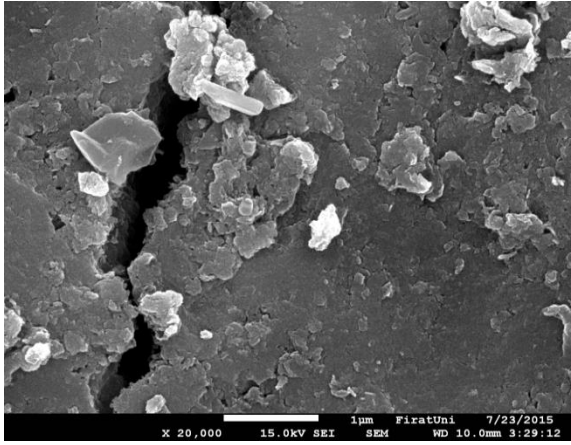
6.3. SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri

SEM analizleri, üretilen nano yapıların yüzey morfolojisinin görüntülenmesi açısından son derece önemli bir yöntemdir. Bu görüntüler sayesinde üretilen nano yapıların yüzey şekilleri incelenerek malzemeler hakkında bilgi sahibi olunması sağlanır. Ayrıca EDX analizleri sayesinde malzeme içerisindeki elementlerin atomik oranları çıkarılarak istenilen ürünün elde edilip edilmediği kontrol edilir. Bu nedenle üretilen bütün nano malzemelerin SEM görüntüleri JEOL JSM 7001F elektron mikroskobu ve buna bağlı Oxford INC Ax-act dedektörü ile yapılmıştır. Üretilen GO, saf TiO_2 nano parçacıklar ve farklı oranlardaki TiO_2/GR nano kompozitler ile karşı elektrot olarak kullanılan FTO cam üzerine kaplanmış Pt filmin SEM görüntüleri 20.000X, 50.000X, 100.000X ve 150.000X büyütme oranında alınmıştır. Ayrıca her numunenin 50.000X büyütme oranındaki görüntüsüne ait EDX analizi yapılarak, malzemelerin atomik oranları çıkarılmıştır. Her numune için alınan SEM görüntüleri ve EDX analizleri ayrı ayrı verilerek değerlendirilmesi yapılmıştır.

Şekil 6.15'te GO' ya ait SEM görüntüleri incelendiğinde, büyük yüzey alanına sahip tabakalı bir yapının oluştuğu gözlenir. Grafitin yükseltgenmesiyle; grafit tabakaları arasına giren fonksiyonel gruplar, geniş yüzey alanının oluşmasını sağlar. Ayrıca görüntülerdeki buruşukluk, yapının esnek olduğunu gösterir. GO' nun EDX analizi yapılarak yapı içerisindeki elementlerin ağırlıkça ve atomik oranları belirlenmiştir. GO bir karbon allotropu olduğundan yapı içerisinde büyük oranda C (karbon) ve O (oksijen) atomlarının olması beklenir. EDX analizine göre GO' yu oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 59,59 C, % 40,41 O dur. Atomik orana bakıldığında ise % 66,27 C, % 33,73 O dur. Bu sonuçlar yapı içerisinde büyük oranda C ve O atomlarının olduğunu gösterir. GO' ya ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri GO' nun başarılı bir şekilde üretildiğini doğrular.



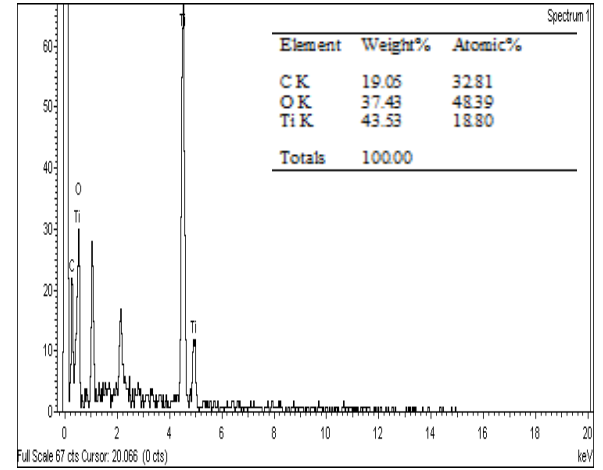
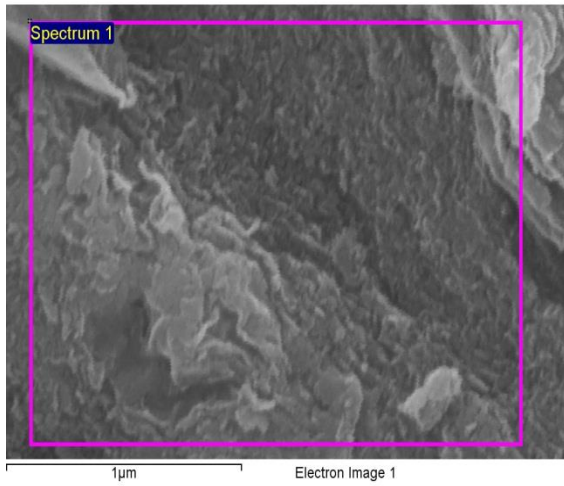
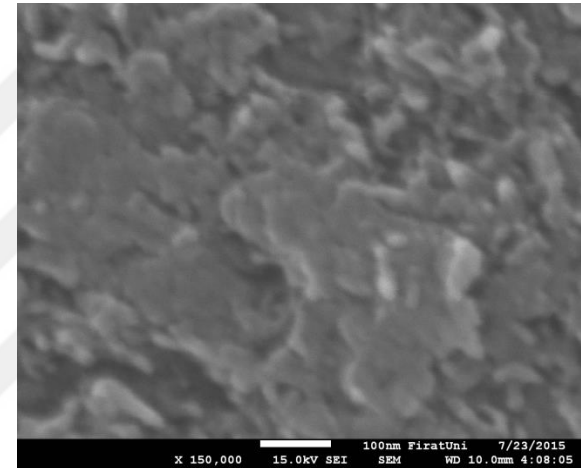
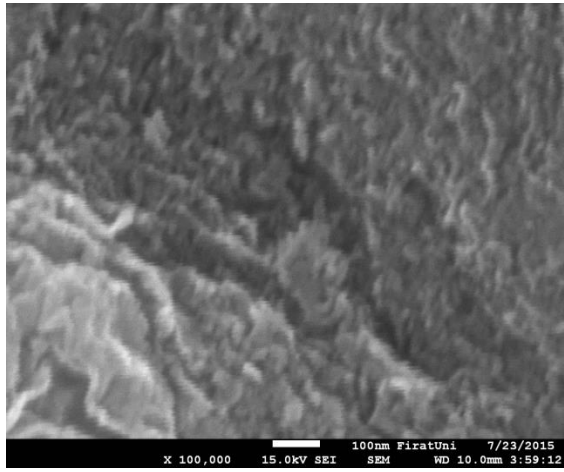
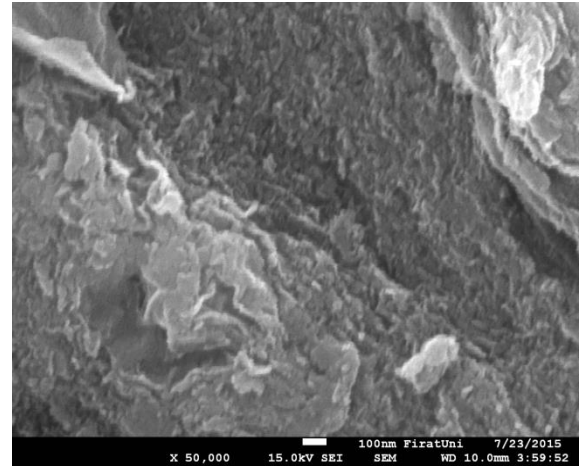
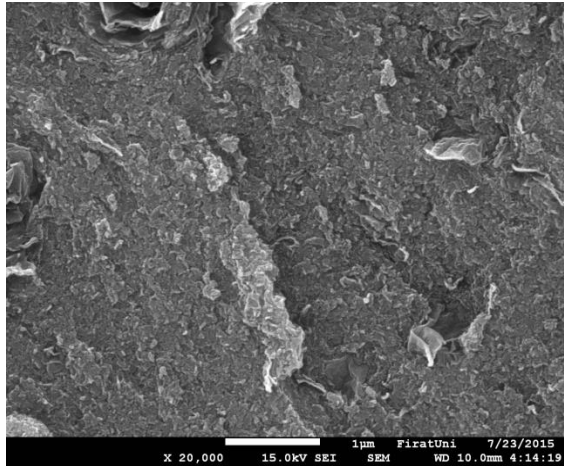
Şekil 6.15. GO' nun farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu



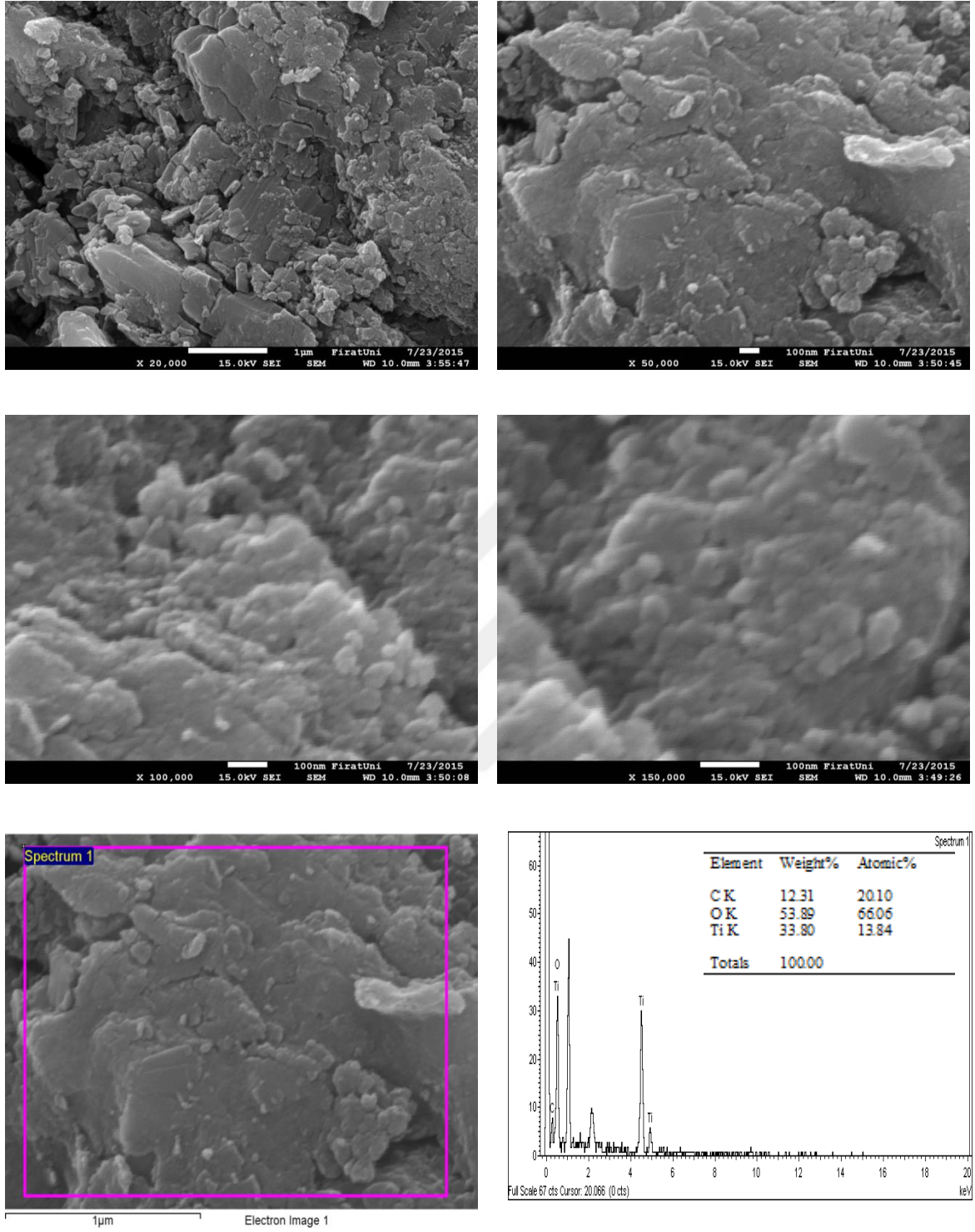
Şekil 6.16. Saf TiO_2 nano parçacıkların farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu

Şekil 6.16’da saf TiO_2 ’ ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, üretilen TiO_2 ’ nin pürüzlü ve yer yer tanecikli bir yapıya sahip olduğu görülür. Bu nedenle homojen ve düzgün bir yapının oluştuğu söylenemez. Ancak 100.000X ve 150.000X büyütme oranındaki görüntülerde tanecikli yapı oranının daha fazla olduğu görülür EDX analiz sonuçlarına göre, saf TiO_2 ’ yi oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 50,82 O, % 49,18 Ti dir. Atomik orana bakıldığında ise % 75,57 O, % 24,43 Ti dir. Bu sonuçlar yapı içerisinde büyük oranda Ti ve O atomlarının olduğunu gösterir.

Hidrotermal yöntemle üretilen metal oksit yarı iletken/grafen nanokompozit yapıların en önemli özelliği grafen ile metal oksit arasında gerçekleşen karşılıklı olumlu etkileşimdir. Metal oksit ya da grafen tek başına kullanıldığında, Van der Waals etkileşimleri nedeniyle metal oksitler topaklaşırken, grafen tabakaları da yeniden istiflenir. Ancak kompozit yapılarda bu olumsuz durum gözlenmez. Bu olumsuz etkinin kompozit içinde görülmemesi; metal oksitlerin grafen tabakalarının arasına girerek grafenin yığılmasını baskılaması ve metal oksidin ise grafen sayesinde topaklaşmadan nano ölçekteki boyutlarını korumasından kaynaklanır. Şekil 6.17’de TiO_2/GR (0,04 g)’ ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, TiO_2 parçacıklarının grafenin arasına girdiği ve böylece TiO_2 ve grafen arasında iyi bir yapısal kontakın oluştuğu gözlenir. Oluşan bu kontak, elektronların hızlı bir şekilde taşınmasına yardımcı olur. TiO_2/GR (0,04 g) nano kompozit yapıya ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde kompoziti oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 19,05 C, % 37,43 O, % 43,53 Ti dir. Atomik orana bakıldığında ise % 32,81 C, % 48,39 O, % 18,80 Ti dir. TiO_2/GR (0,04 g) nano kompozitin yapının atomik oranlarına bakıldığında saf TiO_2 ’ de görülmeyen C elementinin görülmesi TiO_2/GR nano kompozit oluştuğuna işaret eder.



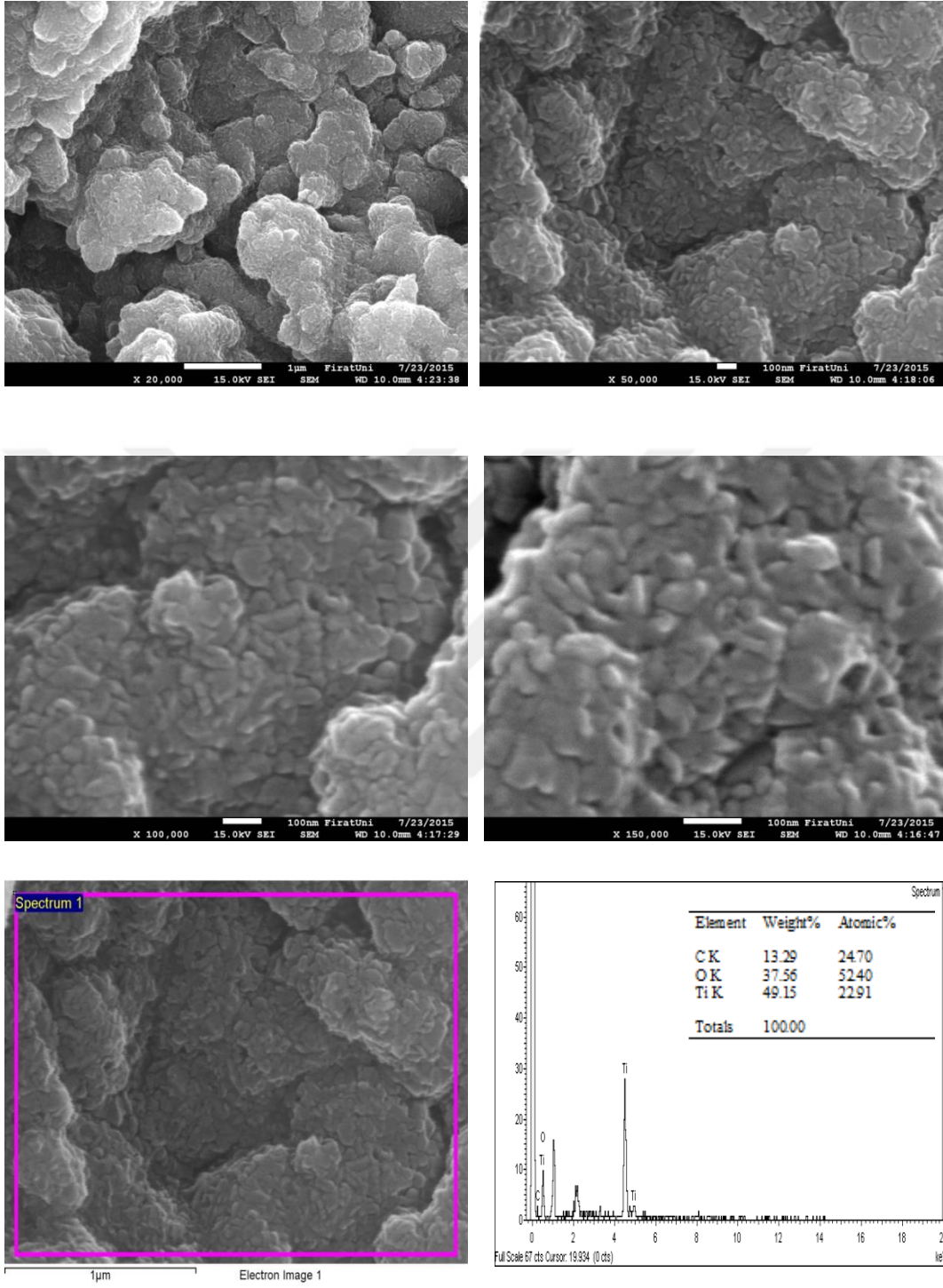
Şekil 6.17. TiO_2/GR (0,04 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu



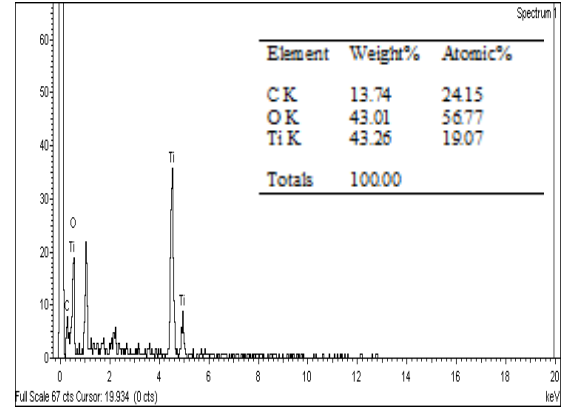
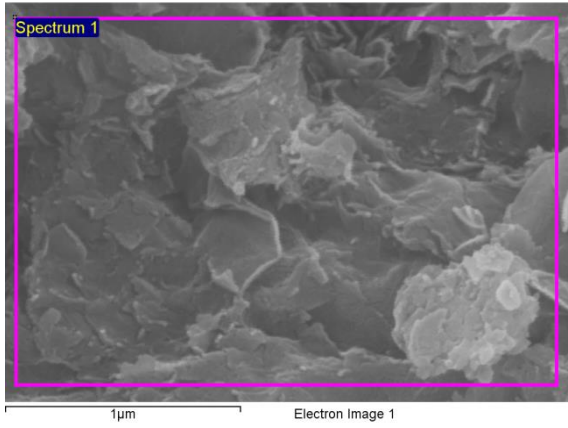
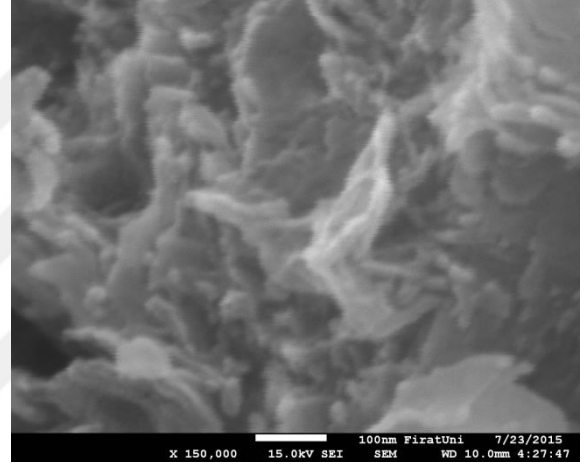
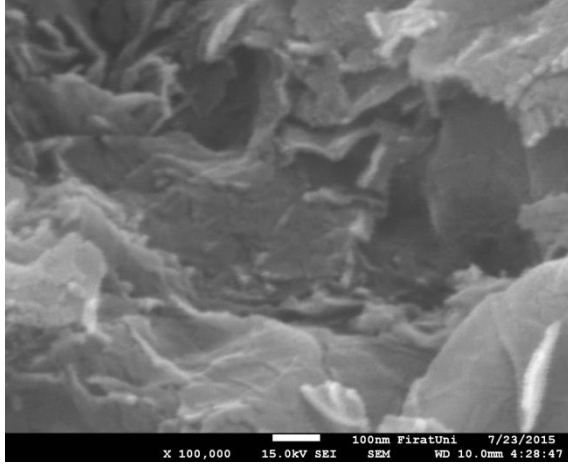
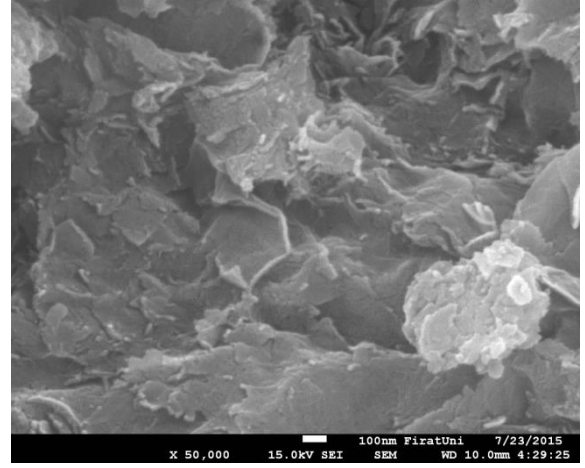
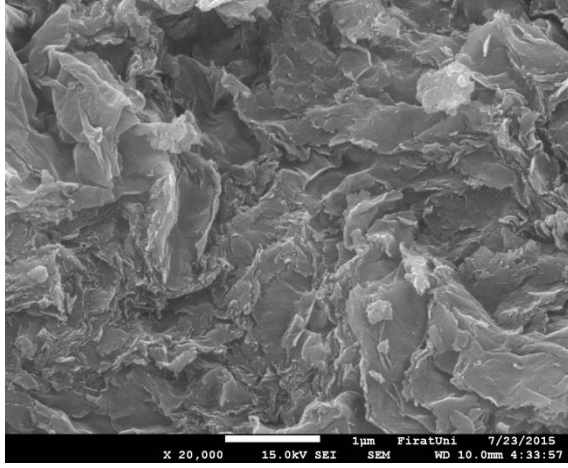
Şekil 6.18. TiO₂/GR (0,08 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu

Şekil 6.18’de TiO_2/GR (0,08 g)’ ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, TiO_2 parçacıklarının grafenin üzerine yerleştiği ve böylece TiO_2 ve grafen arasında iyi bir yapısal kontakın olduğu gözlenir. Oluşan bu kontak elektronların hızlı bir şekilde taşınmasına yardımcı olur [142]. Ayrıca 100.00X ve 150.000X büyütme oranındaki görüntülerde tanecikli yapıdaki TiO_2 parçacıkları net olarak görünmektedir. TiO_2/GR (0,08 g) nano kompozit yapıya ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde, kompoziti oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 12,31 C, % 53,89 O, % 33,80 Ti dir. Atomik orana bakıldığında ise % 20,10 C, % 66,06 O, % 13,84 Ti dir. TiO_2/GR (0,08 g)’ nin C oranı TiO_2/GR (0,04 g)’ nin C oranına göre artmış, buna bağlı olarak Ti oranı TiO_2/GR (0,04 g)’ ye göre azalmıştır. TiO_2/GR (0,08 g) nano kompozitin yapının atomik oranlarına bakıldığında saf TiO_2 ’de görülmeyen C elementinin görülmesi TiO_2/GR nano kompozitin oluştuğuna işaret eder.

Şekil 6.19’da TiO_2/GR (0,12 g)’ ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tanecikli yapıdaki TiO_2 parçacıklarının grafenin üzerine yerleştiği görülür. TiO_2 parçacıklarının belirgin bir şekilde gözlenmesi, TiO_2 parçacıklarının topaklaşmamış olma ihtimalini artırır. Ayrıca TiO_2/GR (0,12 g) nano kompozitin, XRD analizinden hesaplanan ortalama kristal büyüklüğü 5,32 nm dir. Bu değer bütün numuneler arasında hesaplanan en küçük değerdir. Dolayısıyla yapı içinde topaklaşmanın olmadığı sonucuna varılır. TiO_2 ’ nin topaklaşmaya uğramadan grafen üzerine başarılı bir şekilde yerleşmesi, grafenin yığılmasını baskılayarak büyük yüzey alanına sahip nano kompozit yapının oluşmasını sağlar. TiO_2 ile kaplanmış grafen tabakaları önemli bir elektron taşıma ağı oluşturur. Oluşan bu ağ elektronların hızlı bir şekilde taşınmasına yardımcı olur. Grafenin iki boyutlu yapısı, TiO_2 parçacıklarının yüzeye tutunması için önemli bir zemin oluşturur. 100.00X ve 150.000X büyütme oranındaki görüntülerde, grafen üzerine yerleşmiş olan tanecikli TiO_2 parçacıkları net bir şekilde görülür. TiO_2/GR (0,12 g) nano kompozit yapıya ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde, kompoziti oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 49,15 Ti, %37,56 O % 13,29 C, şeklinde sıralanır. Atomik orana bakıldığında ise % 52,40 O, % 24,70 C, % 22,91 Ti dir.



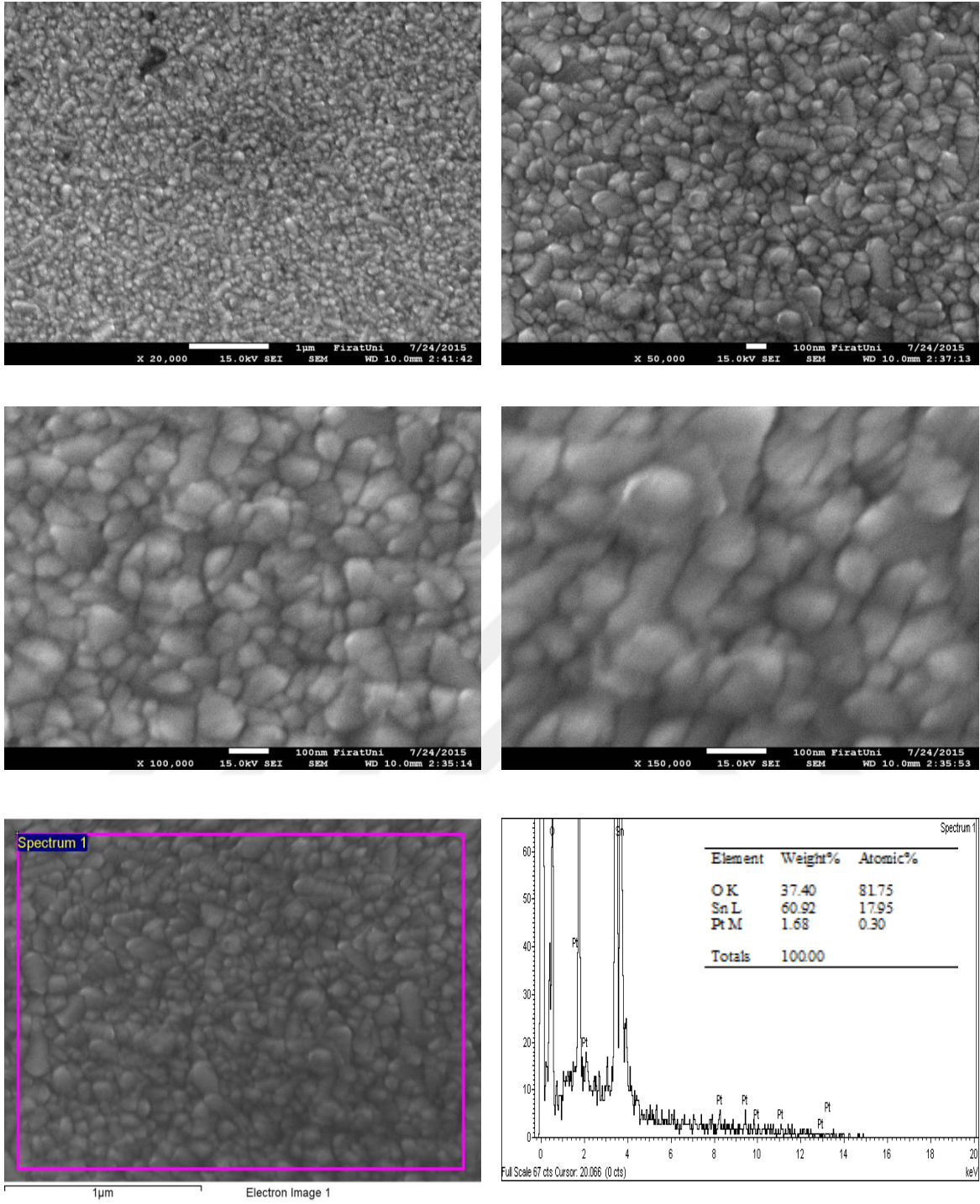
Şekil 6.19. TiO_2/GR (0,12 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu



Şekil 6.20. TiO₂/GR (0,20 g) nano kompozitin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu

Şekil 6.20’de TiO_2/GR (0,20 g)’ ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, grafenin üzerinde tanecikli yapıdaki TiO_2 parçacıkları görülmez. TiO_2 parçacıklarının grafen tabakaları üzerinde yerleşmemesi TiO_2 parçacıklarının topaklaşmış olma ihtimalini artırır. Topaklaşan TiO_2 ile grafen arasındaki etkileşimlerin oluşmaması grafenin yığılmasına sebep olur. TiO_2/GR (0,20 g) nano kompozitin, XRD analizinden hesaplanan ortalama kristal büyüklüğü 7,39 nm dir. Bu değer bütün nano kompozit numuneler arasında hesaplanan en büyük değerdir. Bu durumun temel nedeni, kompozit içerisindeki GO’ nun miktarının fazla olmasından kaynaklanabilir. TiO_2/GR (0,20 g) nano kompozit yapıya ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde kompoziti oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 43,26 Ti, % 43,01 O % 13,74 C, şeklinde sıralanır. Atomik orana bakıldığında ise % 56,77 O, % 24,15 C, % 19,07 Ti dir.

Şekil 6.21 karşı elektrotta kullanılmak üzere, FTO camın üzerine termal olarak kaplanmış 20 nm kalınlığındaki Pt ince filmin SEM görüntüleridir. Görüntüler incelendiğinde; FTO camın üzerine Pt, oldukça homojen bir şekilde kaplanmıştır. Yapısal olarak Pt oldukça tanecikli bir yapıya sahiptir. Pt filmin EDX analizi sonucu incelendiğinde filmi oluşturan elementlerin ağırlıkça oranı % 60,92 Sn, % 37,40 O % 1,68 Pt, şeklinde sıralanır. Atomik orana bakıldığında ise % 81,75 O, % 17,95 Sn, % 0,30 Pt dir. Yapı içerisinde kalay (Sn), platin (Pt) ve oksijen görülmektedir. Bunun nedeni Pt filmin flor katkılı kalay oksit (FTO) camların üzerine kaplanmış olmasından kaynaklanır. Pt oranının düşük olması, filmin 20 nm gibi oldukça ince olmasından kaynaklanır.



Şekil 6.21. FTO üzerine kaplanmış Pt filmin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri ve 50.000X büyütme oranındaki EDX sonucu

6.4. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi

Saf TiO_2 ve nano kompozit yapıların üzerine CdS kuantum noktalar kaplanarak fotoanotlar oluşturuldu. Oluşan foto anotlar ve Pt karşı elektrot arasına elektrolit bırakılarak, kuantum nokta duyarlı güneş pilleri (KNDGP) üretildi. Üretilen güneş pilleri şu şekilde özetlenebilir.

TiO_2 -CdS/Pt

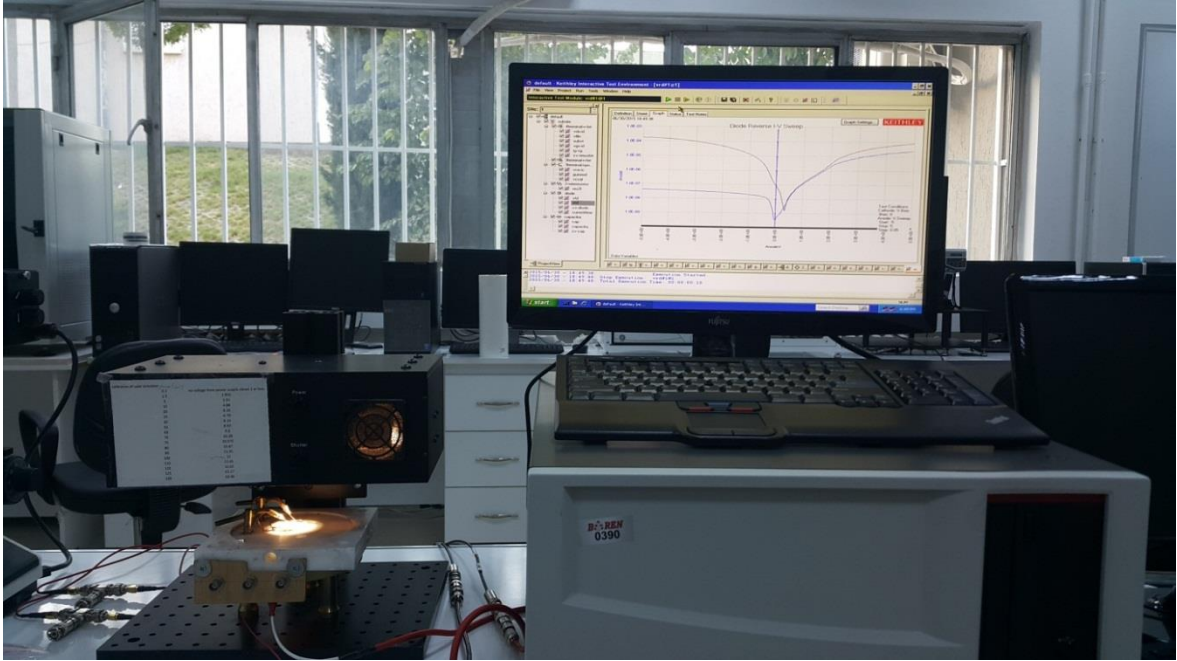
TiO_2/GR (0,04 g)-CdS/Pt

TiO_2/GR (0,08 g)-CdS/Pt

TiO_2/GR (0,12 g)-CdS/Pt

TiO_2/GR (0,20 g)-CdS/Pt

Güneş pillerinin elektriksel özellikleri, güneş simülatörüne bağlı KEITHLEY 4200 yarı iletken karakterizasyon cihazı ile incelendi. Şekil 6.22’ de ölçümlerde kullanılan karakterizasyon cihazı gösterilmiştir.

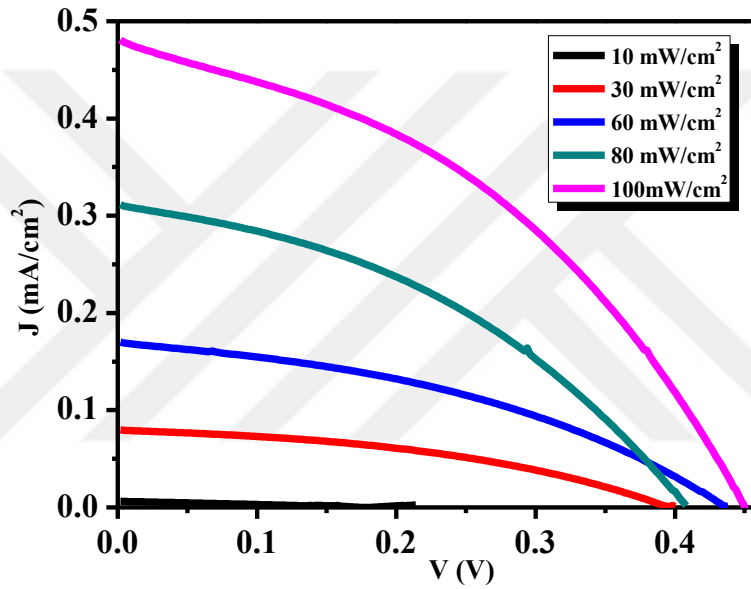


Şekil 6.22. Güneş simülatörüne bağlı KEITHLEY 4200 yarı iletken karakterizasyon cihazı

6.4.1. Fotovoltaik Özelliklerin Belirlenmesi

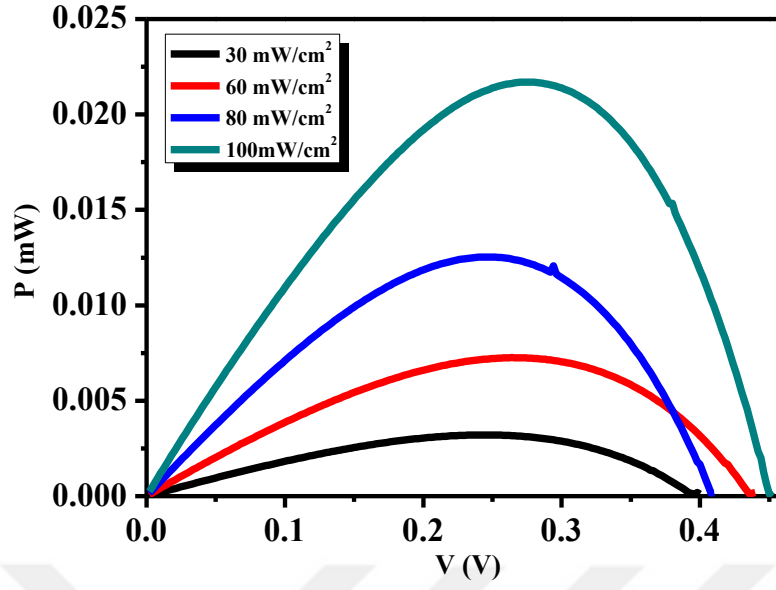
6.4.1.1. TiO₂/CdS KNDGP' nin J_{sc}- V, J_{sc}-P, P-V ve I-t Karakteristikleri

Üretilen güneş pillerinin I-V ölçümleri, gelen ışığın gücü 10 mW/cm² den 30, 60, 80 ve 100 mW/cm² ye çıkarılarak yapılmıştır. Akım yoğunluğu (J); ölçülen kısa devre akımının, pilin aktif alanına (0,25cm²) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Daha sonra her pil için ayrı ayrı J-V grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.23' te saf TiO₂/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği verilmiştir. Şekil 6.24' te ise güneş piline ait P-V grafiği gösterilmiştir.



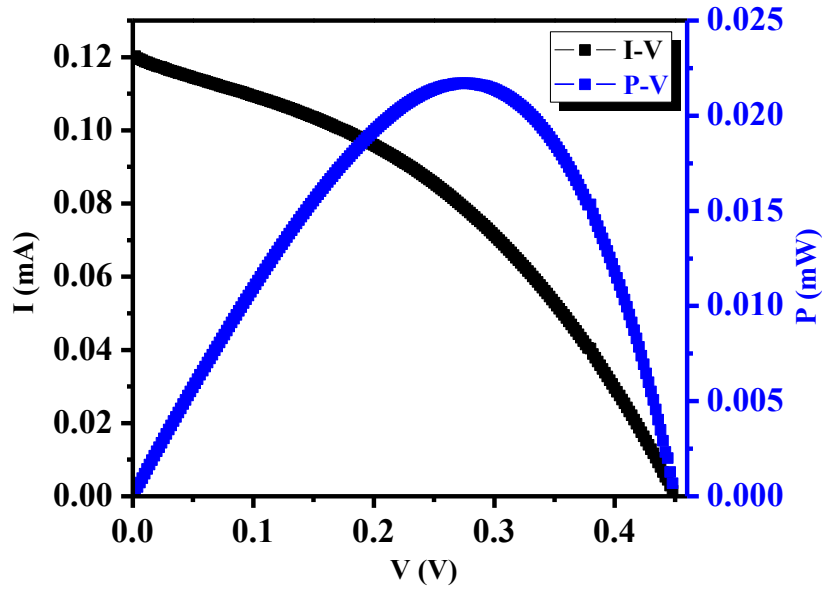
Şekil 6.23. Saf TiO₂/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği

Saf TiO₂/CdS fotoanota sahip kuantum nokta duyarlı güneş pilinin (KNDGP) J-V karakteristiği incelendiğinde, gelen ışığın gücü 10 mW/cm² den 30, 60, 80, 100 mW/cm² ye çıkarıldığında, ışığın gücündeki artışa bağlı olarak akım yoğunluğu da artmaktadır. Akım, 10 mW/cm² de 0,005 mA/cm² değerinden 100 mW/cm² de 0,478 mA/cm² ye çıkmaktadır. Gelen ışığın gücüne bağlı olarak akımdaki artış, uyarılan fotoelektronların sayısının artmasıyla açıklanır. Ancak voltaj değeri, 30-100 mW/ cm² arasındaki ölçümlerde 0,40-0,45 V değerleri arasında neredeyse sabit kalmaktadır. Şekil 6.24' teki P-V grafiği incelendiğinde, güç değeri maksimuma ulaşana kadar voltaj ile birlikte artmakta, maksimum değere ulaştıktan sonra güç azalarak sıfıra inmektedir.



Şekil 6.24. Saf TiO₂/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği

Saf TiO₂/CdS KNDGP' nin 1,5 AM standart koşullarına karşılık gelen 100 mW/cm²'de I, P-V grafiği çizilmiştir. Şekil 6.25' teki I, P-V grafiği yardımıyla, güneş pilinin dolum faktörü (FF) denklem 2.11'den, verimi (η) ise denklem 2.12' den yararlanılarak hesaplanmış ve tablo 6.3' te verilmiştir.

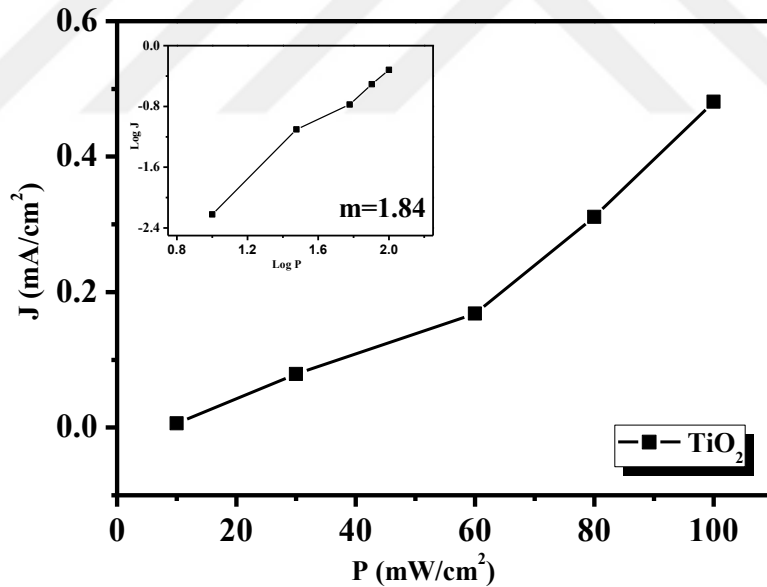


Şekil 6.25. Saf TiO₂/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm²' de I, P-V grafiği

Tablo 6.3. Saf TiO₂/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm² deki fotovoltaiik parametreleri

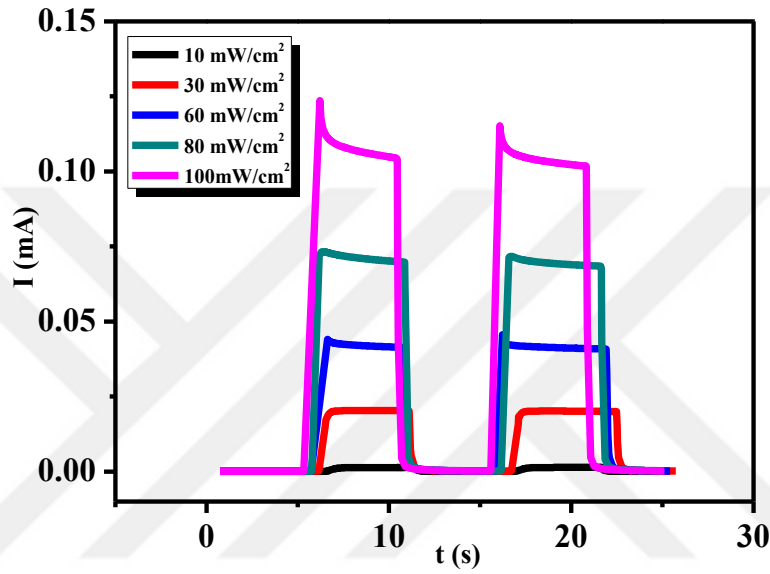
Numune	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂ /CdS	0,120	0,480	0,448	0,396	0,085

Güneş pilinin akım değerini etkileyen en önemli faktör, elektron ve holler arasında gerçekleşen rekombinasyonlardır. Rekombinasyon mekanizmasının açıklanması, pilin verimini artırmak için yapılabilecek yeni çalışmalara ışık tutacaktır. KNDGP' nin rekombinasyon sürecini açıklamak için gelen ışığın gücü (P) ile akım yoğunluğu (J) arasındaki ilişkinin incelenmesi gerekir. P ile J arasındaki ilişki $P \propto J^m$ şeklinde verilir [143]. Burada m bir sabit olup rekombinasyonun türünü gösterir. Şekil 6.26'da J-P ve Log J-LogP karakteristikleri aynı grafikte verilmiştir. LogJ-LogP grafiğinin eğiminden m değeri hesaplanmıştır.

**Şekil 6.26.** Saf TiO₂/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği

m değeri 0 ile 1 arasında ise güneş pili içinde tuzaklanmayan elektron ve hollerin direk olarak birleşmesi ile oluşan bimoleküler rekombinasyonlar etkilidir. Ancak m, 1' den büyük ise bimoleküler rekombinasyonlar etkili değildir. Bu durumda malzeme içerisinde monomoleküler rekombinasyonlar etkilidir. Bir yük taşıyıcısının, ara yüzey durumlarında bulunan tuzak seviyelerine yerleşmiş, kendisiyle zıt işaretli hareketsiz yük ile birleşmesi

sonucu oluşan rekombinasyonlar monomoleküler rekombinasyon olarak açıklanır [144]. TiO_2/CdS güneş pilinin m değerinin 1,84 olması, ara yüzey durumlarındaki tuzaklardan kaynaklanan monomoleküler rekombinasyonların etkili olduğunu gösterir. Fotoanot yapı içerisinde rekombinasyonların oluşması, akımın ve verimin düşmesine neden olur. Şekil 6.27 TiO_2/CdS KNDGP' nin 5 s aralıklarla ışığın açılıp kapanması ile ölçülen akımın (I) zamana (t) karşı grafiğidir.

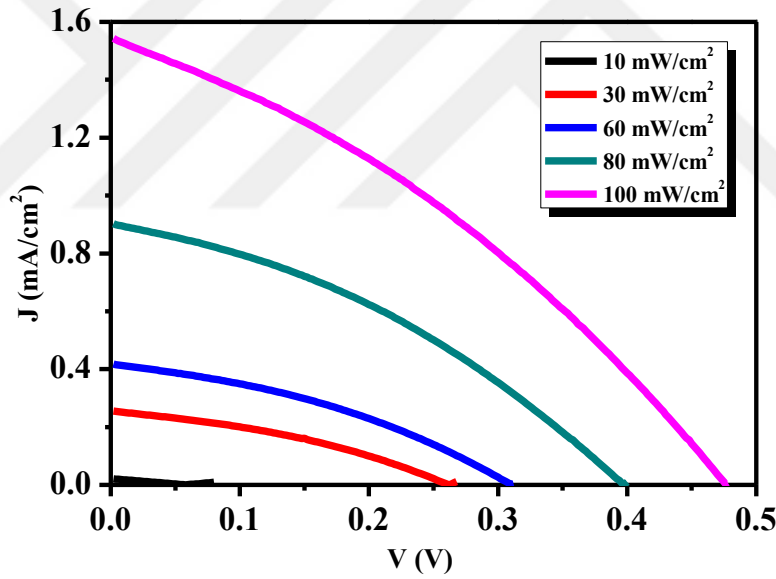


Şekil 6.27. Saf TiO_2/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği

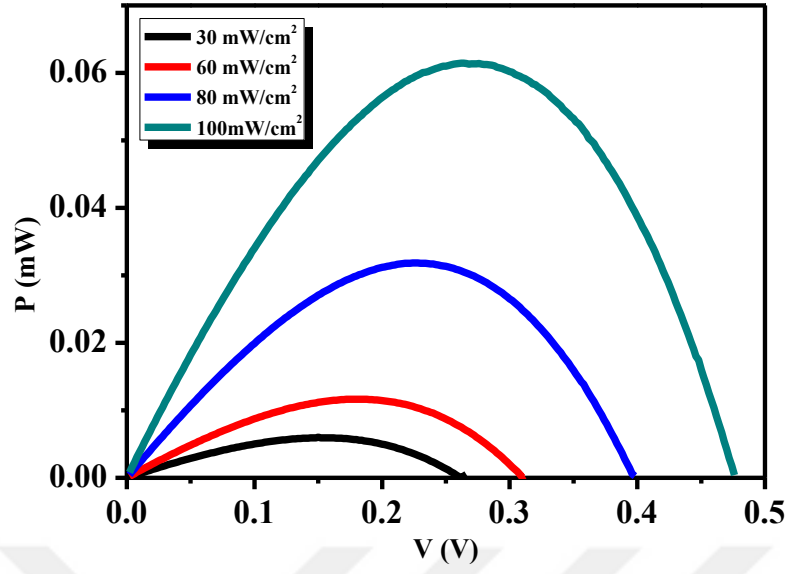
Akım değerleri gelen ışığın gücüyle orantılı bir şekilde, ışığın açılmasıyla birlikte maksimum bir değere çıkmakta ışığın kapatılmasıyla birlikte düşmektedir. 100 mW/cm^2 de ışığın açılmasıyla akım değeri $0,122 \text{ mA}$ çıkmakta, ışığın sönmesiyle birlikte $2 \cdot 10^{-5} \text{ mA}$ e düşmektedir. Akımın zamana göre değişimi periyodik olarak tekrarlanmaktadır. Işığın açılıp kapanmasıyla birlikte akımdaki bu değişim, CdS kuantum nokta ile kaplı TiO_2 fotoanotun ışığa karşı duyarlı olduğunu ve ışığın etkisiyle elektron hol çiftlerinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca I-t grafiğindeki bu değişim fotoanotun tekrar tekrar kullanılabileceğini de gösterir.

6.4.1.2. TiO₂-GR (0,04 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc}- V, J_{sc}-P, P-V ve I-t Karakteristikleri

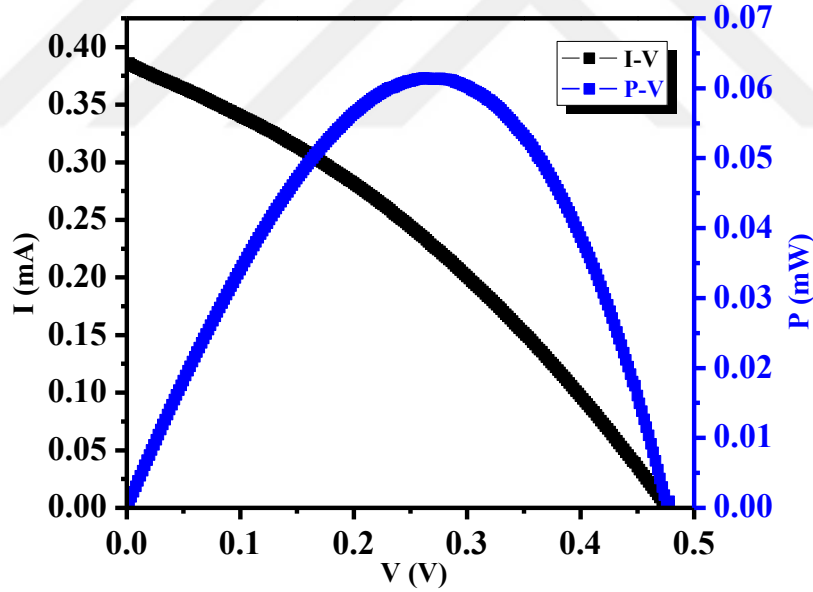
Şekil 6.28, TiO₂-GR (0,04 g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 10 - 100 mW/cm² aralığındaki J-V karakteristiğidir. TiO₂-GR (0,04g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği incelendiğinde, gelen ışığın gücü arttıkça akım yoğunluğu da artmaktadır. Akım değeri 10 mW/cm²' de 0,025 mA/cm², 100 mW/cm²' de ise 1,533 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Voltaj değeri 30-100 mW/ cm² arasındaki ölçümlerde 0,266-0,478 V aralığında değişmektedir. Saf TiO₂ fotoanota göre akım değeri önemli ölçüde artmıştır. Bu artış nanokompozit yapı içerisindeki grafenin rekombinasyonları baskılamasından kaynaklanır. Şekil 6.29, TiO₂-GR (0,04 g)/CdS nanokompozitin 30-100 mW/ cm² arasındaki P-V grafiğidir. P değeri voltaj ile birlikte artarak maksimum güç noktasına ulaşmakta daha sonra düşmektedir.



Şekil 6.28. TiO₂-GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği



Şekil 6.29. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği



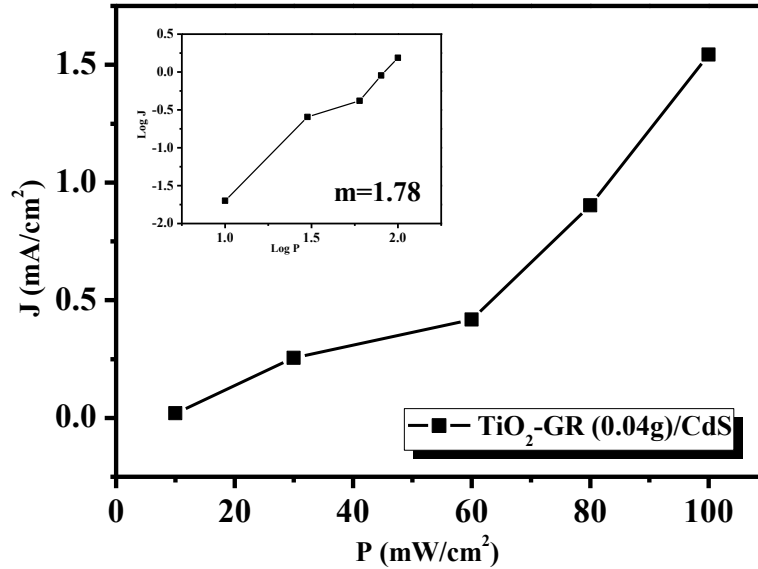
Şekil 6.30. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiği

Şekil 6.30 $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiğidir. Bu grafikten yararlanılarak güneş pilinin fotovoltatik parametreleri hesaplanmış ve tablo 6.4' te verilmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS KNDGP' nin akım yoğunluğu saf TiO_2 ' ye göre % 220, verimi ise % 188 artmıştır.

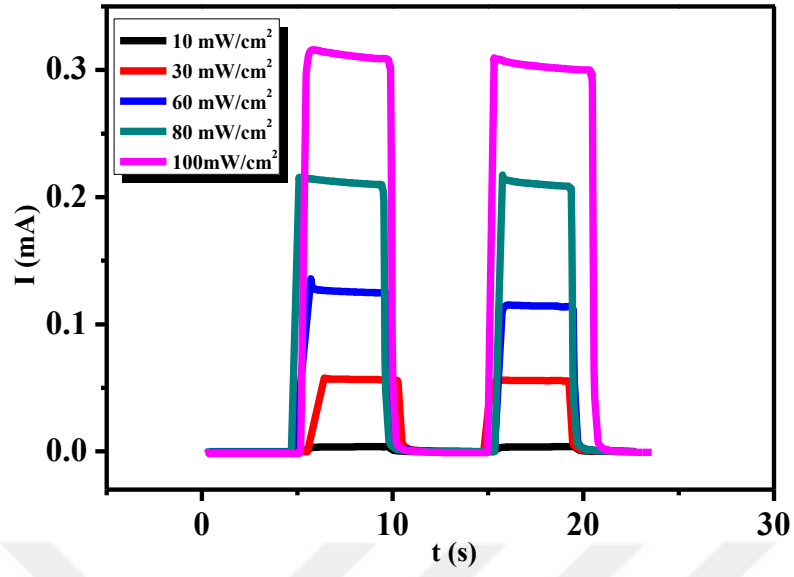
Tablo 6.4. TiO₂-GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm²' deki fotovoltaiik parametreleri

Numune	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂ -GR(0,04g)/CdS	0,385	1,540	0,476	0,335	0,245

Şekil 6.31'de J-P ve Log J-Log P karakteristikleri aynı grafikte verilmiştir. Log J-Log P grafiğinin eğiminden m değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan m değerine göre TiO₂-GR (0,04g)/CdS nanokompozit yapı içerisinde gerçekleşen rekombinasyonların türü tespit edilmiştir. Log J- Log P grafiğinin eğiminden m değeri 1,78 olarak hesaplanmıştır. TiO₂/CdS güneş pilinin m değerinin 1,78 olması, ara yüzey durumlarındaki tuzaklardan kaynaklanan monomoleküler rekombinasyonların etkili olduğunu gösterir. TiO₂-GR (0,04 g)/CdS nanokompozitin m değerinin, saf TiO₂'nin m değerinden (1,84) küçük olması, nanokompozit içerisindeki ara yüzey durumlarının saf TiO₂'nin ara yüzey durumlarından daha az olduğunu gösterebilir. TiO₂-GR (0,04 g)/CdS nanokompozit içindeki ara yüzey durumlarının azalması, rekombinasyonların gerçekleşme ihtimalini düşürerek verimi artırır.



Şekil 6.31. TiO₂-GR (0,04 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği

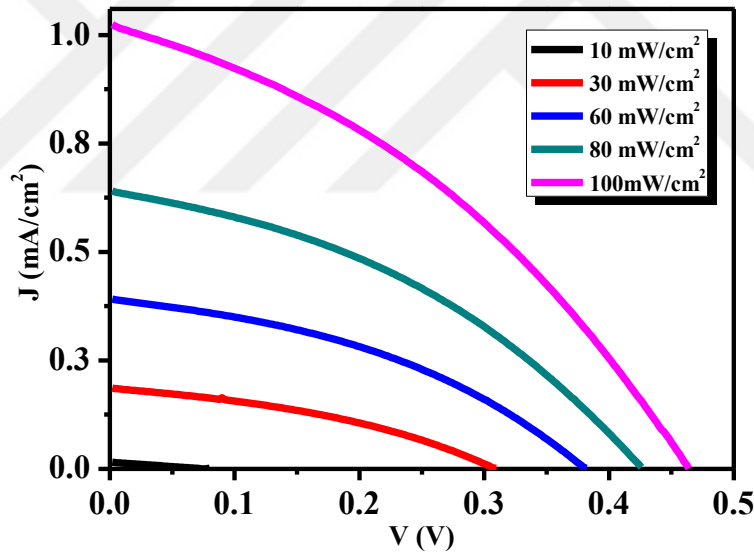


Şekil 6.32. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS fotoanoda sahip KNDGP' nin I-t grafiği

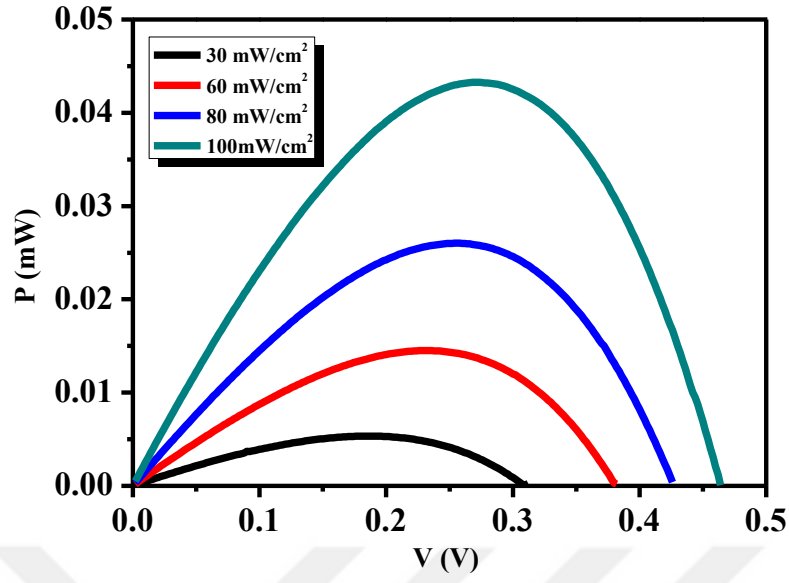
Şekil 6.32, $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS KNDGP' nin I-t grafiğidir. 100 mW/cm^2 de ışığın açılmasıyla akım değeri $0,316 \text{ mA}$ çıkmakta, ışığın sönmesiyle birlikte $0,0048 \text{ mA}$ e düşmektedir. Işığın açılıp kapanmasıyla birlikte akımdaki bu değişim, CdS kuantum nokta ile kaplı $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g) fotoanotun ışığa karşı duyarlı olduğunu gösterir. Bu sonuç $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g) nanokompozit yapının optoelektronik cihazlarda kullanılabileceğini gösterir.

6.4.1.3. TiO₂-GR (0,08 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc}- V, J_{sc}- P, P-V ve I-t Karakteristikleri

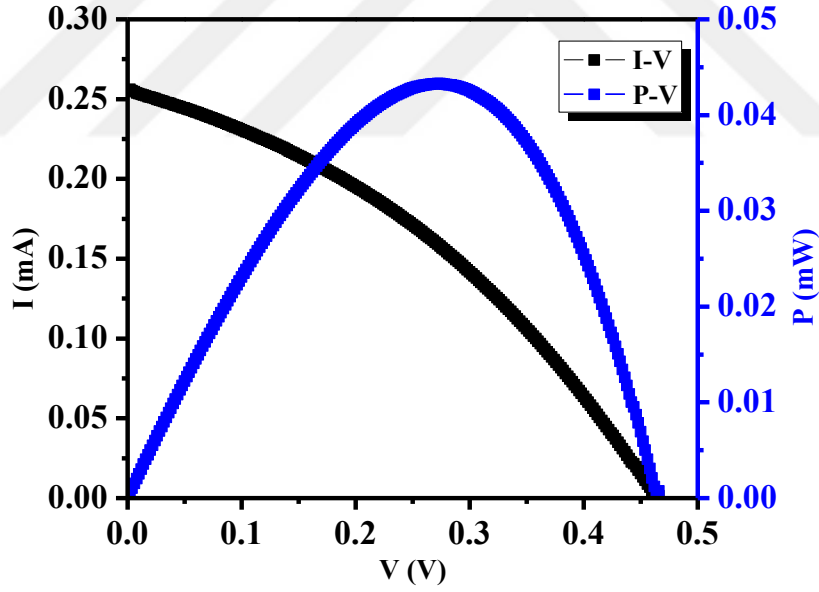
Şekil 6.33, TiO₂-GR (0,08 g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 10 - 100 mW/cm² aralığındaki J-V karakteristiğidir. TiO₂-GR (0,08g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği incelendiğinde, gelen ışığın gücü arttıkça akım yoğunluğu da artmaktadır. Akım değeri 10 mW/cm²' de 0,013 mA/cm², 100 mW/cm²' de ise 1,0193 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Voltaj değeri 30-100 mW/ cm² arasındaki ölçümlerde 0,311-0,463 V aralığında değişmektedir. Saf TiO₂ fotoanota göre akım değeri önemli ölçüde artmıştır. Bu artış nanokompozit yapı içerisindeki grafenin rekombinasyonları baskılamasından kaynaklanır. Şekil 6.34, TiO₂-GR (0,08 g)/CdS nanokompozitin 30-100 mW/ cm² arasındaki P-V grafiğidir. P değeri voltaj ile birlikte artarak maksimum güç noktasına ulaşmakta daha sonra düşmektedir.



Şekil 6.33. TiO₂-GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği



Şekil 6.34. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08 g)/CdS}$ fotoanoda sahip KNDGP' nin P-V grafiği



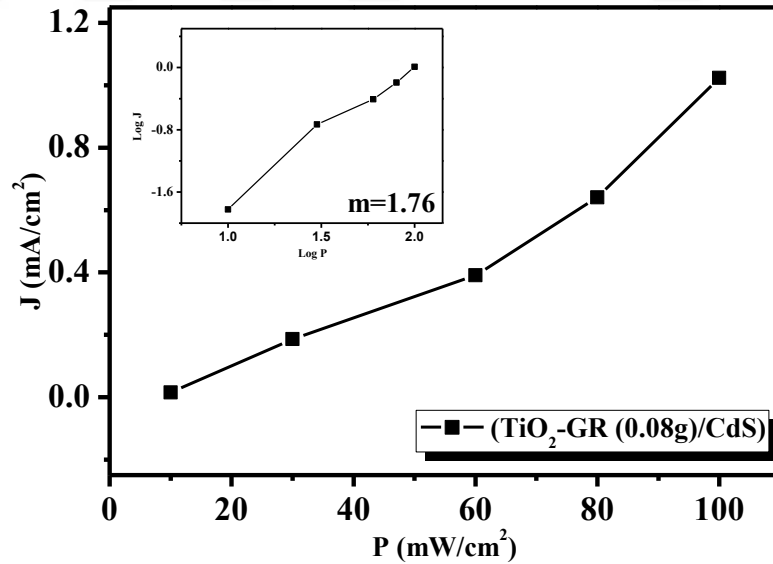
Şekil 6.35. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08 g)/CdS}$ fotoanoda sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiği

Şekil 6.35, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g)/CdS}$ nanokompozit fotoanoda sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiğidir. Bu grafikten yararlanılarak güneş pilinin fotovoltaik parametreleri hesaplanmış ve tablo 6.5' te verilmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08 g)/CdS}$ KNDGP' nin akım yoğunluğu saf TiO_2 ' ye göre % 113, verimi ise % 103 artmıştır.

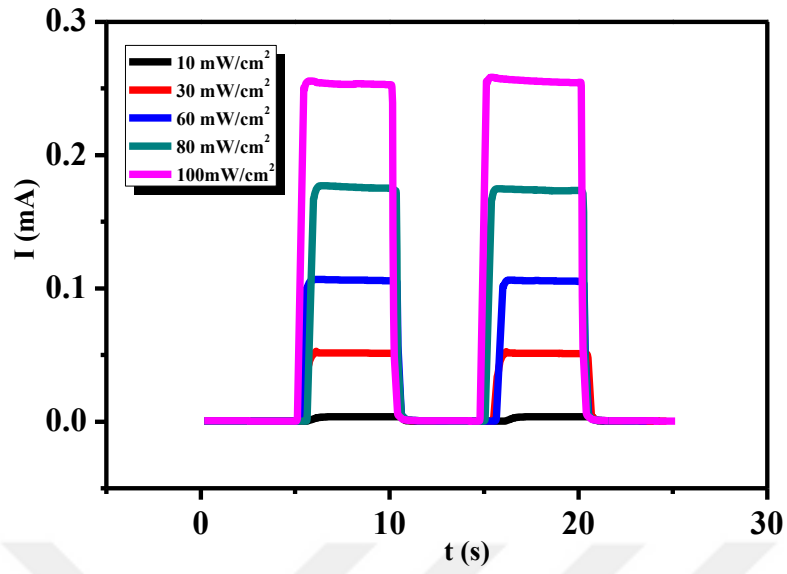
Tablo 6.5. TiO₂-GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm² deki fotovoltatik parametreleri

Numune	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂ -GR(0,08g)/CdS	0,256	1,024	0,460	0,369	0,173

Şekil 6.36'da J-P ve Log J-Log P karakteristikleri aynı grafikte verilmiştir. Log J-Log P grafiğinin eğiminden m değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan m değerine göre TiO₂-GR (0,08g)/CdS nanokompozit yapı içerisinde gerçekleşen rekombinasyonların türü tespit edilmiştir. Log J- Log P grafiğinin eğiminden m değeri 1,76 olarak hesaplanmıştır. TiO₂/CdS güneş pilinin m değerinin 1,76 olması, ara yüzey durumlarındaki tuzaklardan kaynaklanan monomoleküler rekombinasyonların etkili olduğunu gösterir. TiO₂-GR (0,08 g)/CdS nanokompozitin m değerinin, saf TiO₂'nin m değerinden (1,84) küçük olması, nanokompozit içerisindeki ara yüzey durumlarının saf TiO₂'nin ara yüzey durumlarından daha az olduğunu gösterebilir. TiO₂-GR (0,08 g)/CdS nanokompozit içindeki ara yüzey durumlarının azalması, rekombinasyonların gerçekleşme ihtimalini düşürerek verimi artırır.



Şekil 6.36. TiO₂-GR (0,08 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği

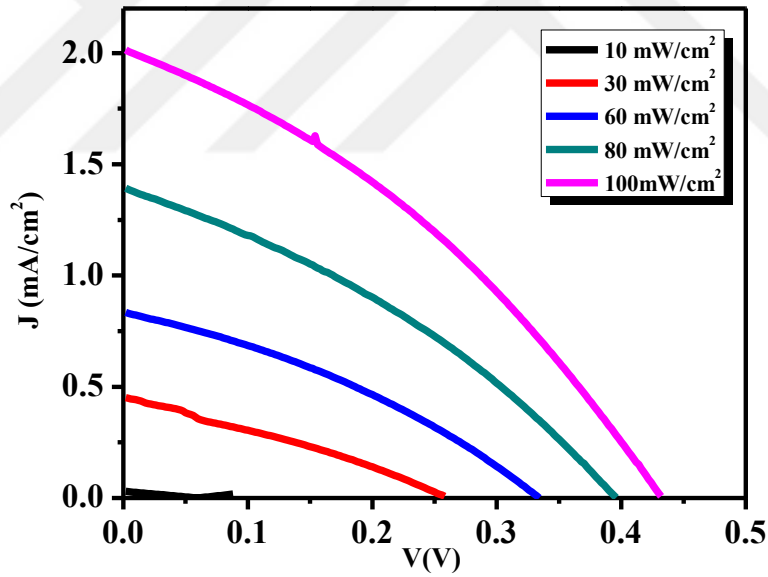


Şekil 6.37. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,08 g)/CdS fotoanoda sahip KNDGP' nin I-t grafiği

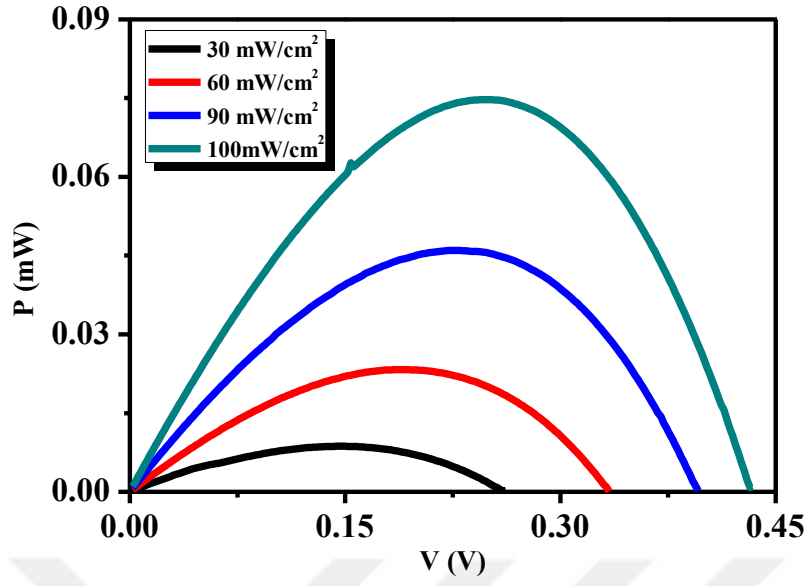
Şekil 6.37, $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,08 g)/CdS KNDGP' nin I-t grafiğidir. 100 mW/cm^2 ' de ışığın açılmasıyla akım değeri 0,253 mA çıkmakta, ışığın sönmesiyle birlikte 0,0021 mA' e düşmektedir. Işığın açılıp kapanmasıyla birlikte akımdaki bu değişim, CdS kuantum nokta ile kaplı $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,08 g) fotoanotun ışığa karşı duyarlı olduğunu gösterir. Bu sonuç $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,08 g) nanokompozit yapının optoelektronik cihazlarda kullanılabileceğini gösterir.

6.4.1.4. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc}- V, P-V, J_{sc}- P ve I-t Karakteristikleri

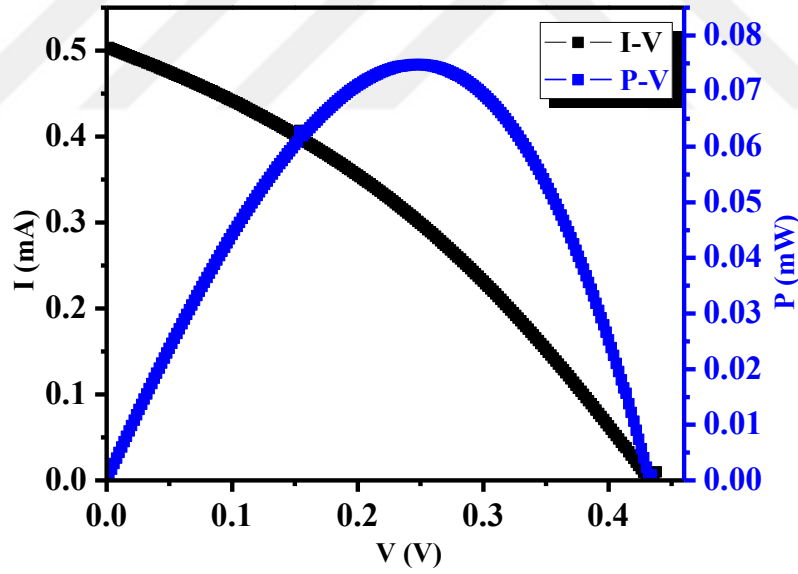
Şekil 6.38, TiO₂-GR (0,12 g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 10 - 100 mW/cm² aralığındaki J-V karakteristiğidir. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği incelendiğinde, gelen ışığın gücü arttıkça akım yoğunluğu da artmaktadır. Akım değeri 10 mW/cm²' de 0,033 mA/cm², 100 mW/cm²' de ise 2,015 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Bu değer ölçülen en yüksek akım yoğunluğu değeridir. Voltaj değeri 30-100 mW/ cm² arasındaki ölçümlerde 0,259-0,432 V aralığında değişmektedir. Saf TiO₂ fotoanota göre akım değeri önemli ölçüde artmıştır. Bu artış nanokompozit yapı içerisindeki grafenin, rekombinasyonları baskılaması ve elektronların hızlı bir şekilde FTO' ya taşınmasından kaynaklanır. Şekil 6.39, TiO₂-GR (0,12 g)/CdS nanokompozitin 30-100 mW/ cm² arasındaki P-V grafiğidir. P değeri voltaj ile birlikte artarak maksimum güç noktasına ulaşmakta daha sonra düşmektedir.



Şekil 6.38. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği



Şekil 6.39. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12 g)/CdS}$ fotoanoda sahip KNDGP' nin P-V grafiği



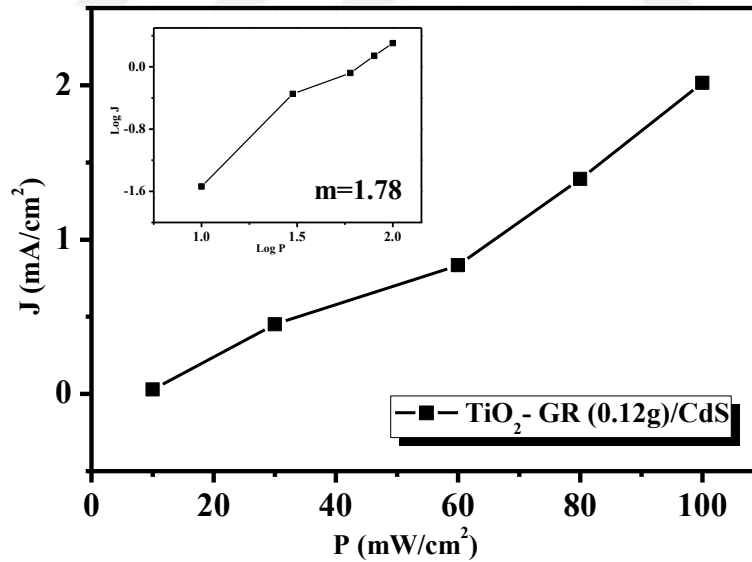
Şekil 6.40. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12 g)/CdS}$ fotoanoda sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiği

Şekil 6.40, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g)/CdS}$ nanokompozit fotoanoda sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiğidir. Bu grafikten yararlanılarak güneş pilinin fotovoltaiik parametreleri hesaplanmış ve tablo 6.6' da verilmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12 g)/CdS}$ KNDGP' nin akım yoğunluğu saf TiO_2 ' ye göre % 319, verimi ise % 250 artmıştır.

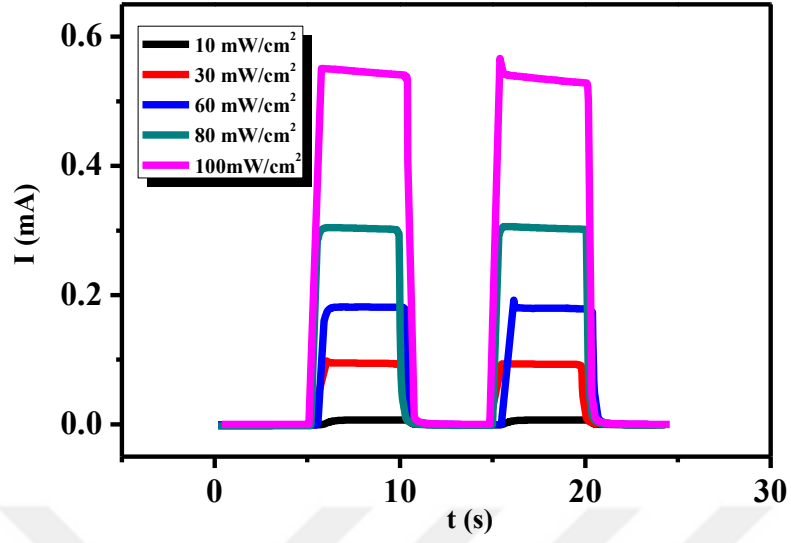
Tablo 6.6. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm² deki fotovoltatik parametreleri

Numune	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂ -GR(0,12g)/CdS	0,503	2,012	0,432	0,344	0,298

Şekil 6.41'de J-P ve Log J-Log P karakteristikleri aynı grafikte verilmiştir. Log J-Log P grafiğinin eğiminden m değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan m değerine göre TiO₂-GR (0,12g)/CdS nanokompozit yapı içerisinde gerçekleşen rekombinasyonların türü tespit edilmiştir. LogJ -Log P grafiğinin eğiminden m değeri 1,78 olarak hesaplanmıştır. TiO₂/CdS güneş pilinin m değerinin 1,78 olması, ara yüzey durumlarındaki tuzaklardan kaynaklanan monomoleküler rekombinasyonların etkili olduğunu gösterir. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS nanokompozitin m değerinin, saf TiO₂'nin m değerinden (1,84) küçük olması, nanokompozit içerisindeki ara yüzey durumlarının saf TiO₂'nin ara yüzey durumlarından daha az olduğunu gösterebilir. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS nanokompozit içindeki ara yüzey durumlarının azalması, rekombinasyonların gerçekleşme ihtimalini düşürerek verimi artırır.



Şekil 6.41. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği

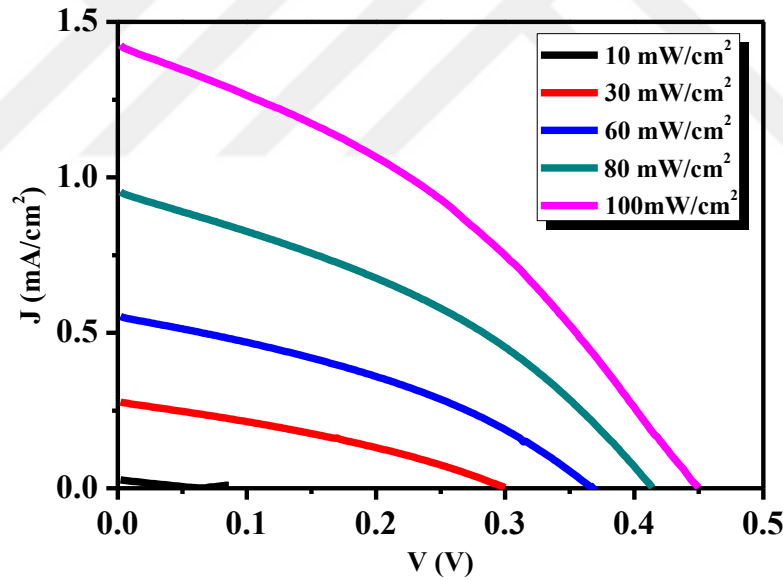


Şekil 6.42. TiO₂-GR (0,12 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin I-t grafiği

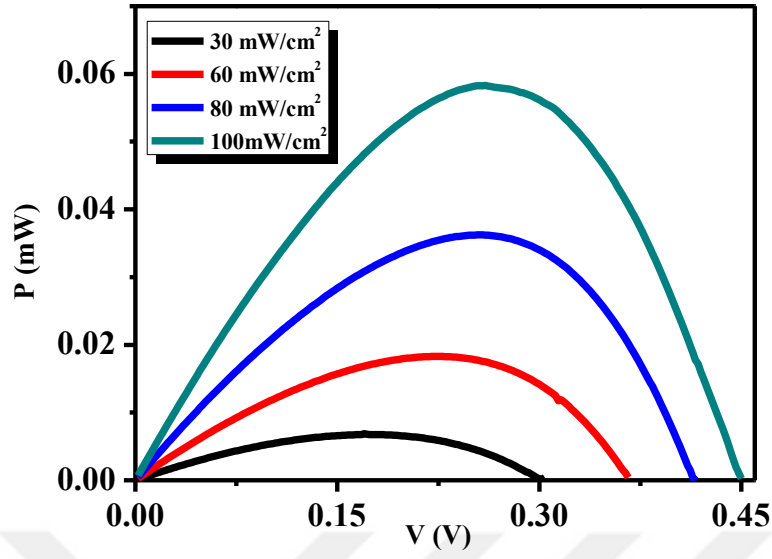
Şekil 6.42, TiO₂-GR (0,12 g)/CdS KNDGP' nin I-t grafiğidir. 100 mW/cm²' de ışığın açılmasıyla akım değeri 0,551 mA çıkmakta, ışığın sönmesiyle birlikte 0,0022 mA' e düşmektedir. Işığın açılıp kapanmasıyla birlikte akımdaki bu değişim, CdS kuantum nokta ile kaplı TiO₂-GR (0,12 g) fotoanotun ışığa karşı duyarlı olduğunu gösterir. Ayrıca TiO₂-GR (0,12 g) nanokompozit yapının güneş pillerinde tekrar tekrar kullanılabileceğini gösterir.

6.4.1.5. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS KNDGP' nin J_{sc}- V, J_{sc}- P, P-V ve I-t Karakteristikleri

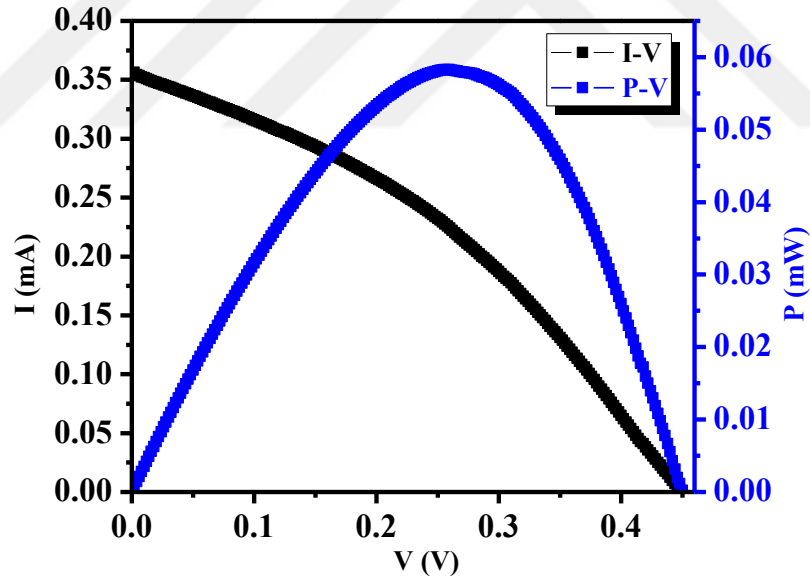
Şekil 6.43, TiO₂-GR (0,12 g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 10 - 100 mW/cm² aralığındaki J-V karakteristiğidir. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği incelendiğinde, gelen ışığın gücü arttıkça akım yoğunluğu da artmaktadır. Akım değeri 10 mW/cm²' de 0,029 mA/cm², 100 mW/cm²' de ise 1,412 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Voltaj değeri 30-100 mW/ cm² arasındaki ölçümlerde 0,297-0,449 V aralığında değişmektedir. Saf TiO₂ fotoanota göre akım değeri önemli ölçüde artmıştır. Bu artış nanokompozit yapı içerisindeki grafenin, rekombinasyonları baskılaması ve elektronların hızlı bir şekilde FTO' ya taşınmasından kaynaklanır. Şekil 6.44 TiO₂-GR (0,20 g)/CdS nanokompozitin 30-100 mW/ cm² arasındaki P-V grafiğidir. P değeri voltaj ile birlikte artarak maksimum güç noktasına ulaşmakta daha sonra düşmektedir.



Şekil 6.43. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-V karakteristiği



Şekil 6.44. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin P-V grafiği



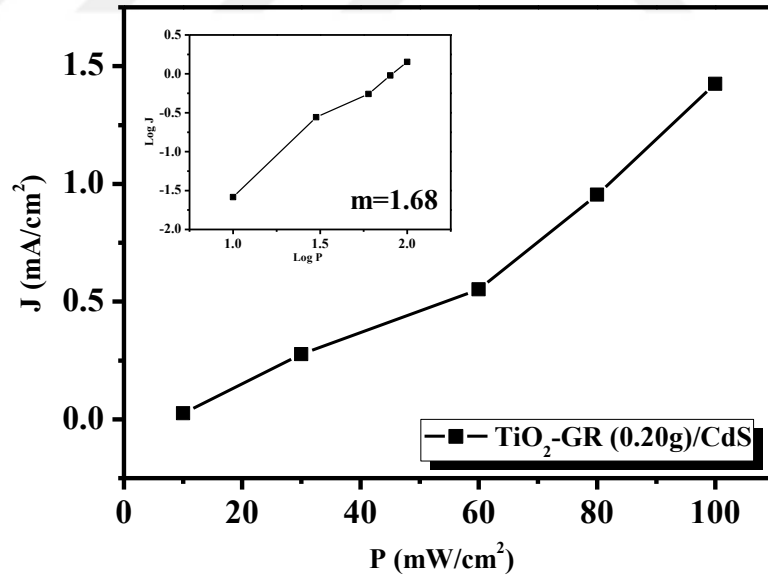
Şekil 6.45. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiği

Şekil 6.45, $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20g)/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm^2 'de I, P-V grafiğidir. Bu grafikten yararlanılarak güneş pilinin fotovoltaik parametreleri hesaplanmış ve tablo 6.7' de verilmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20 g)/CdS KNDGP' nin akım yoğunluğu saf TiO_2 ' ye göre % 196, verimi ise % 174 artmıştır.

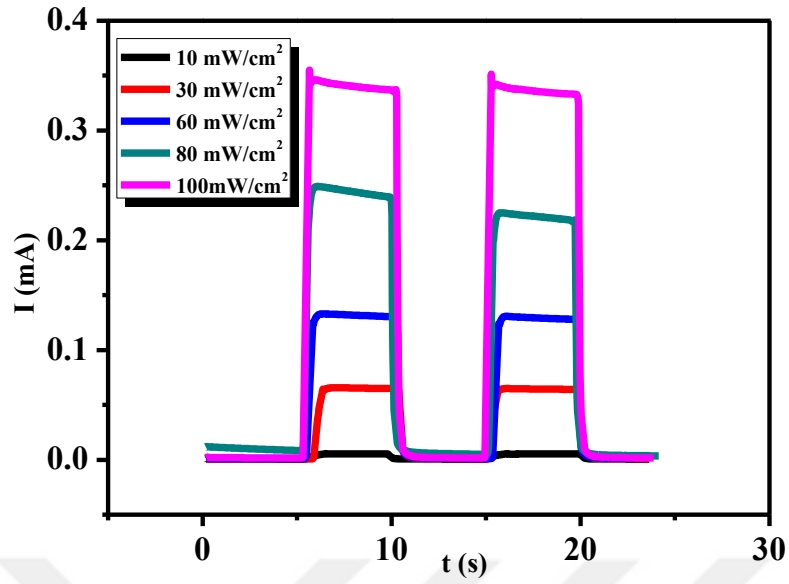
Tablo 6.7. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm² deki fotovoltaiik parametreleri

Numune	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂ -GR(0,20 g)/CdS	0,356	1,424	0,446	0,368	0,233

Şekil 6.46'da J-P ve Log J-Log P karakteristikleri aynı grafikte verilmiştir. Log J-Log P grafiğinin eğiminden m değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan m değerine göre TiO₂-GR (0,20 g)/CdS nanokompozit yapı içerisinde gerçekleşen rekombinasyonların türü tespit edilmiştir. LogJ -Log P grafiğinin eğiminden m değeri 1,68 olarak hesaplanmıştır. TiO₂/CdS güneş pilinin m değerinin 1,68 olması, ara yüzey durumlarındaki tuzaklardan kaynaklanan monomoleküler rekombinasyonların etkili olduğunu gösterir. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS nanokompozitin m değerinin, saf TiO₂'nin m değerinden (1,84) küçük olması, nanokompozit içerisindeki ara yüzey durumlarının saf TiO₂'nin ara yüzey durumlarından daha az olduğunu gösterebilir. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS nanokompozit içindeki ara yüzey durumlarının azalması, rekombinasyonların gerçekleşme ihtimalini düşürerek saf TiO₂' ye göre verimin artmasını sağlar.

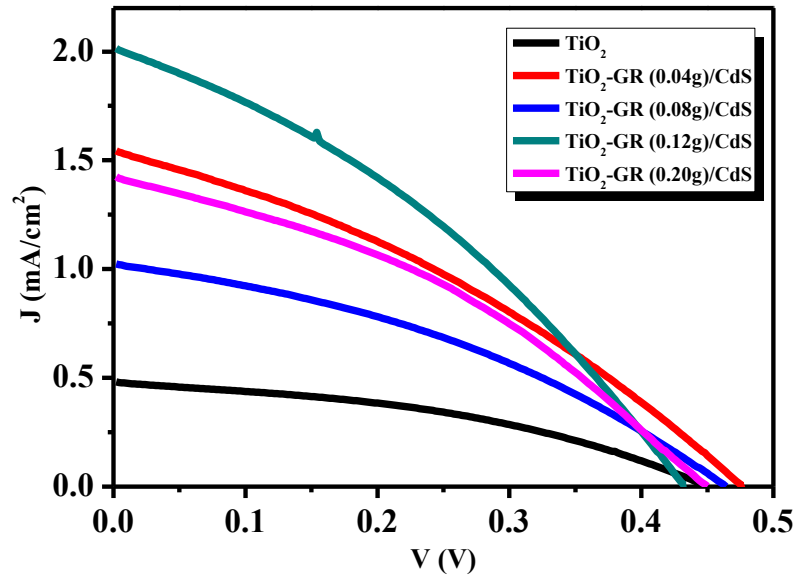


Şekil 6.46. TiO₂-GR (0,20 g)/CdS fotoanota sahip KNDGP' nin J-P ve Log J-Log P grafiği



Şekil 6.47. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12 g)/CdS}$ fotoanoda sahip KNDGP' nin I-t grafiği

Şekil 6.47, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20 g)/CdS}$ KNDGP' nin I-t grafiğidir. 100 mW/cm^2 ' de ışığın açılmasıyla akım değeri $0,351 \text{ mA}$ çıkmakta, ışığın sönmesiyle birlikte $0,0030 \text{ mA}$ ' e düşmektedir. Işığın açılıp kapanmasıyla birlikte akımdaki bu değişim, CdS kuantum nokta ile kaplı $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20 g)}$ fotoanotun ışığa karşı duyarlı olduğunu gösterir. Ayrıca $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20 g)}$ nanokompozit yapının güneş pillerinde tekrar tekrar kullanılabileceğini gösterir. Şekil 6.48, numunelerin 100 mW/cm^2 ' de ki J-V karakteristikleridir.



Şekil 6.48. Numunelerin 100 mW/cm^2 ' de J-V grafiği

Tablo 6.8. TiO₂/CdS ve farklı oranlardaki TiO₂/GR nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin 100 mW/cm²' deki fotovoltatik parametreleri

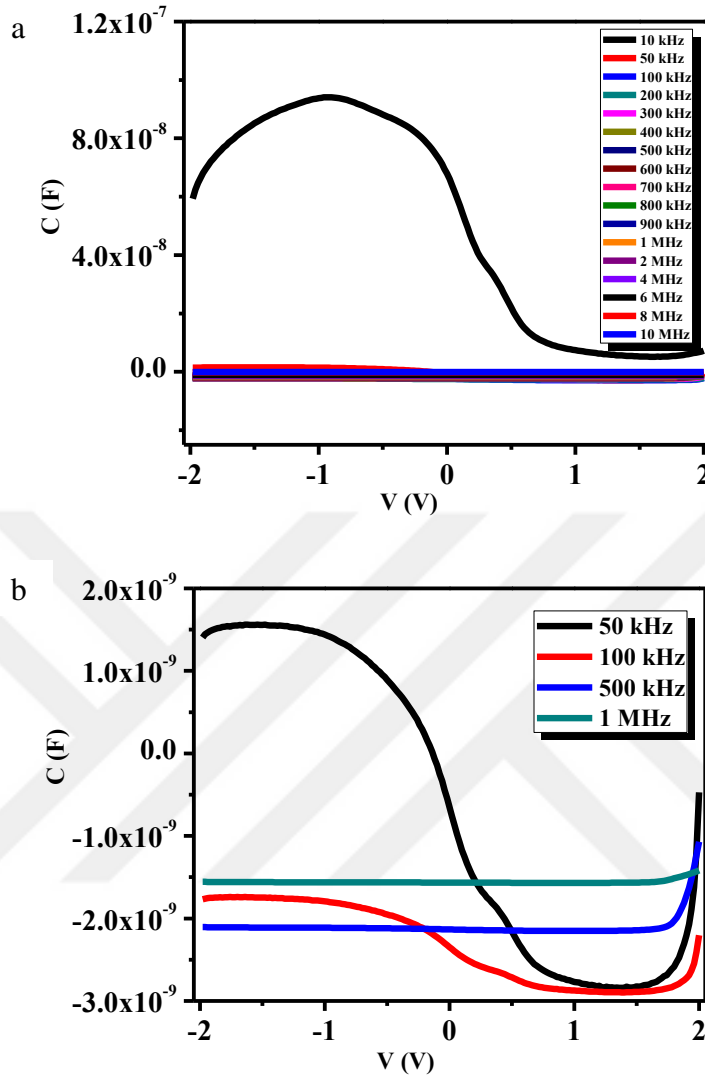
Numune	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂ /CdS	0,120	0,480	0,448	0,396	0,085
TiO ₂ -GR(0,04g)/CdS	0,385	1,540	0,476	0,335	0,245
TiO ₂ -GR(0,08g)/CdS	0,256	1,024	0,460	0,369	0,173
TiO ₂ -GR(0,12g)/CdS	0,503	2,012	0,432	0,344	0,298
TiO ₂ -GR(0,20 g)/CdS	0,356	1,424	0,446	0,368	0,233

Tablo 6.8' de saf TiO₂ fotoanota sahip KNDGP ile farklı oranlardaki TiO₂-GR/CdS nanokompozit fotoanota sahip KNDGP' nin fotovoltatik özellikleri verilmiştir. Tabloya göre tüm TiO₂-GR/CdS yapıdaki güneş pillerinin hem akım yoğunlukları hem de verimleri saf TiO₂/CdS' ye göre önemli ölçüde artmıştır. En yüksek akım yoğunluğu 2,012 mA, en yüksek verim % 0,298 ile TiO₂-GR(0,12g)/CdS güneş pilinde sağlanmıştır. Ancak açık devre gerilimi ve FF' de önemli bir değişiklik söz konusu değildir. Grafen ile TiO₂'nin kompozit oluşturulması sayesinde yapı içerisinde elektron taşıma yolları oluşur, oluşan bu yollar elektronların hızlı bir şekilde FTO elektrota enjekte olmasını sağlayarak, rekombinasyonları baskılar böylece akım yoğunluğu ve verim artar [88]. Grafen eklenmesi, açık devre geriliminde herhangi bir değişiklik yaratmamıştır. Çünkü V_{oc}, elektrolit içerisindeki redoks çiftlerinin potansiyeli ile yarı iletkenin (TiO₂) ışık altındaki fermi enerjisi farkına eşittir. V_{oc}' nin değişmemesi, grafenin sıfır bant aralıklı bir malzeme olması ve grafenin iş fonksiyonu (-4,42 eV) ile FTO' nun iş fonksiyonunun (-4,40 eV) birbirine yakın olmasından kaynaklanır [43]. FF, seri dirence (R_s) bağlı olarak değişen bir nicelik [145]. Kompozit içerisine grafen eklenmesi seri direnci değiştirmedikten, FF değerinde de belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

6.4.2. Frekansa Bağlı Admitans Karakteristikleri

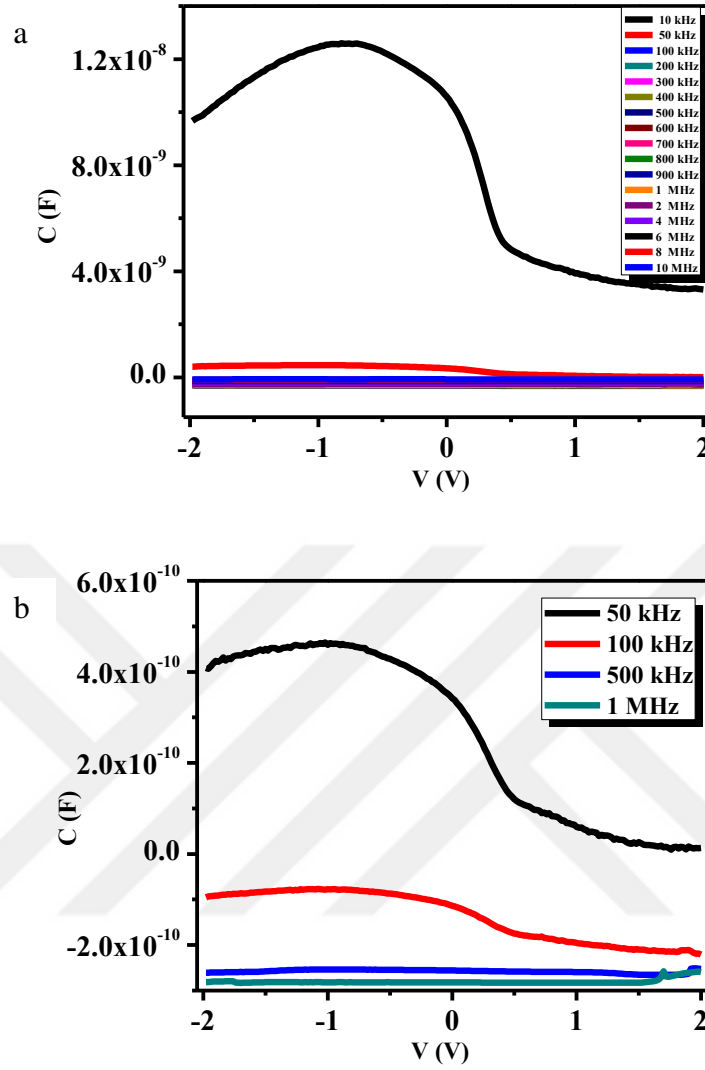
Fotoanot, sıvı elektrolit ve karşı elektrottan oluşan bir yapıda (KNDGP gibi) ara yüzey durumlarının etkilerini incelemek için kullanılabilecek yöntemlerden biri, geniş bir frekans aralığında kapasite-voltaj (C-V), iletkenlik-voltaj (G/ω -V) karakteristiklerinin incelenmesidir. Böylece fotoanaotta kullanılan kompozit malzemenin C tipi negatronik özellik segileyip sergilemediği araştırılabilir. Bu amaç doğrultusunda, yapıların -2V, 2 V arasında 10 kHz' den – 10 MHz' e kadar uzanan geniş bir frekans aralığında, C-V ve G/ω -V karakteristikleri incelenmiştir. Ayrıca bu frekans aralığında ara yüzey durum yoğunluğu (D_{it}) ve seri direnç değerleri hesaplanmıştır. Saf TiO_2 fotoanaot ile farklı oranlardaki TiO_2/GR nanokompozit yapılardan oluşan fotoanaotlara ait C-V, G/ω -V, D_{it} -f, R_s -V grafikleri ayrı ayrı çizilerek analizleri yapılmıştır.

6.4.2.1.Kapasite-Voltaj (C-V) Grafikleri



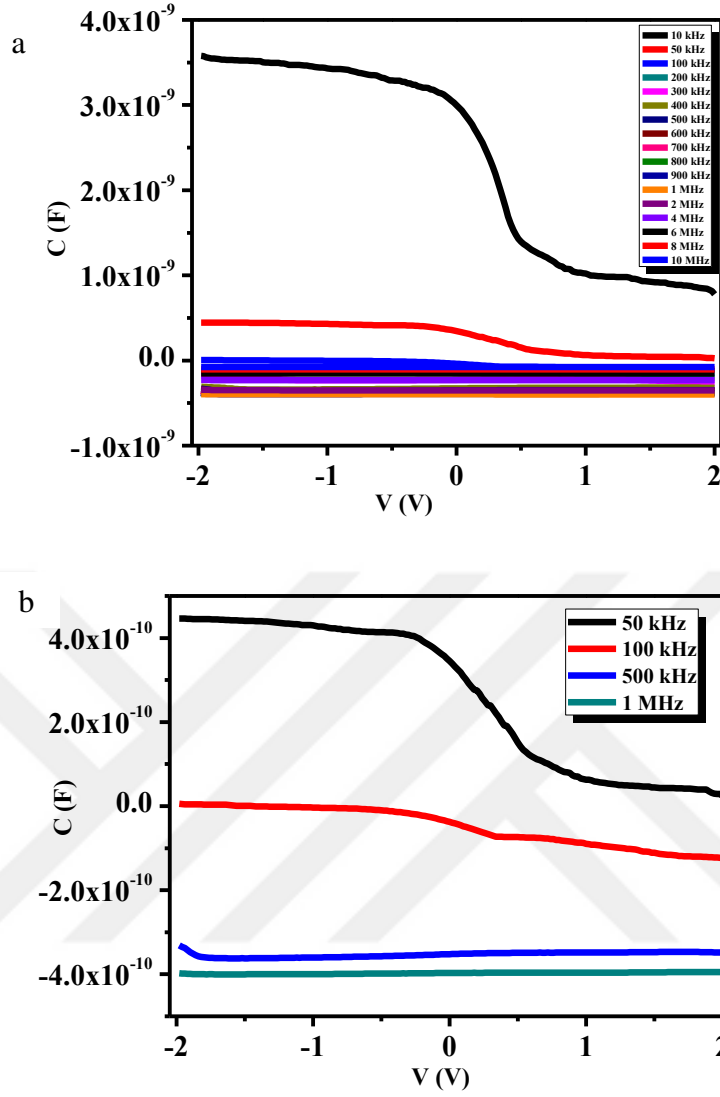
Şekil 6.49. (a) Saf TiO_2/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi

Şekil 6.49, -2V, 2V aralığında saf TiO_2 ' ye ait C-V grafiğidir. Grafik incelendiğinde, 10 kHz' de kapasite $5,9.10^{-8}$ F' den başlayarak, -0,92 V' de maksimum değer olan $9,4.10^{-8}$ F' ye ulaşmış daha sonra düşmeye başlayarak 0,91 V' de, 8.10^{-9} F değerinde sabit kalmıştır. 10 kHz gibi düşük frekansta negatif kapasite gözlenmemiştir. Ancak 50 kHz' de kapasitenin $1,4.10^{-9}$ F' lik başlangıç değeri giderek düşmeye başlamış -0,12 V' de ise kapasite negatife kayarak $-6,3.10^{-11}$ F olmuştur. Voltaj ile birlikte giderek negatife kayan kapasite 1,3 V civarında $-2,8.10^{-9}$ F değerinde sabit kalmıştır. Dolayısıyla TiO_2/CdS için pozitiften negatife geçiş frekansı 50 kHz, geçiş voltajı (V_G) ise -0,12 V dir. 50 kHz' den büyük frekanslarda, tüm kapasite değerleri birbirine oldukça yakındır ve negatiftir.



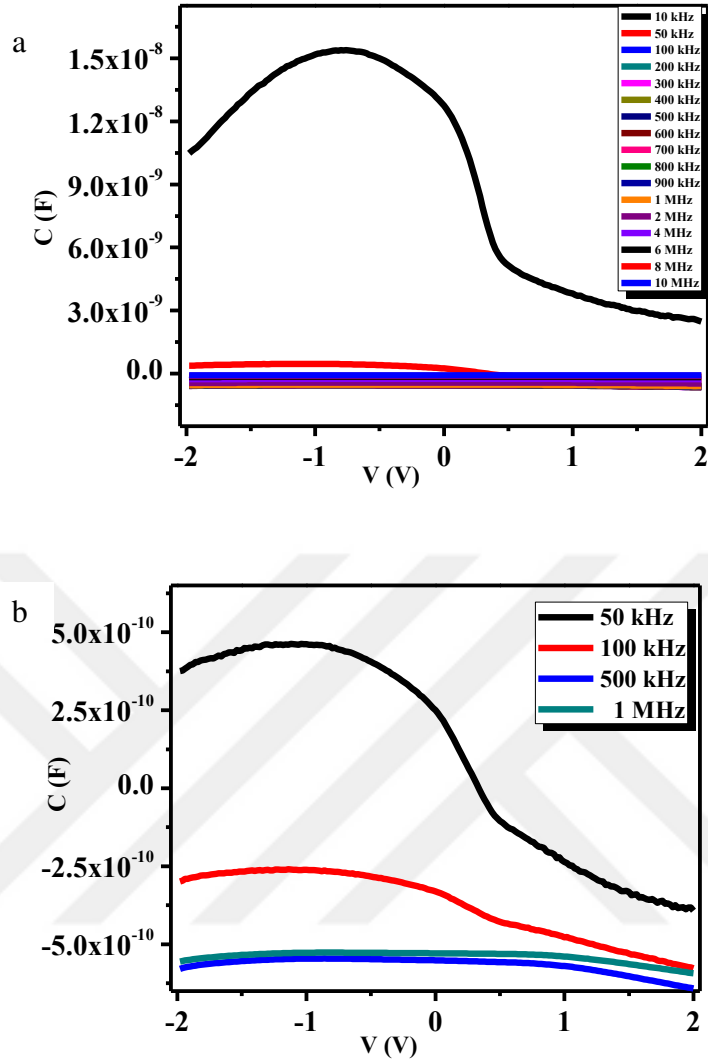
Şekil 6.50. (a) TiO₂-GR(0,04g)/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi

Şekil 6.50, -2V, 2V aralığında TiO₂-GR(0,04g)/CdS' ye ait C-V grafiğidir. Grafik incelendiğinde, 10 kHz' de kapasite $9,7 \cdot 10^{-9}$ F' den başlayarak, -0,86 V' de maksimum değer olan $1,2 \cdot 10^{-8}$ F' ye ulaşmış daha sonra düşmeye başlayarak 1,70 V' de, $3,4 \cdot 10^{-9}$ F değerinde sabit kalmıştır. 10 kHz ve 50 kHz gibi düşük frekanslarda negatif kapasite gözlenmemiştir. Ancak 100 kHz' de kapasitenin başlangıç değeri $-9,5 \cdot 10^{-11}$ F ile negatiftir. Voltaj ile birlikte kapasite daha da negatife kayarak $-2 \cdot 10^{-10}$ F' de sabitlenmiştir. 100 kHz' nin üzerindeki frekanslarda kapasite değerleri birbirine oldukça yakındır ve negatiftir. Dolayısıyla TiO₂-GR(0,04g)/CdS' nin pozitiften negatife geçiş frekansı 100 kHz dir.



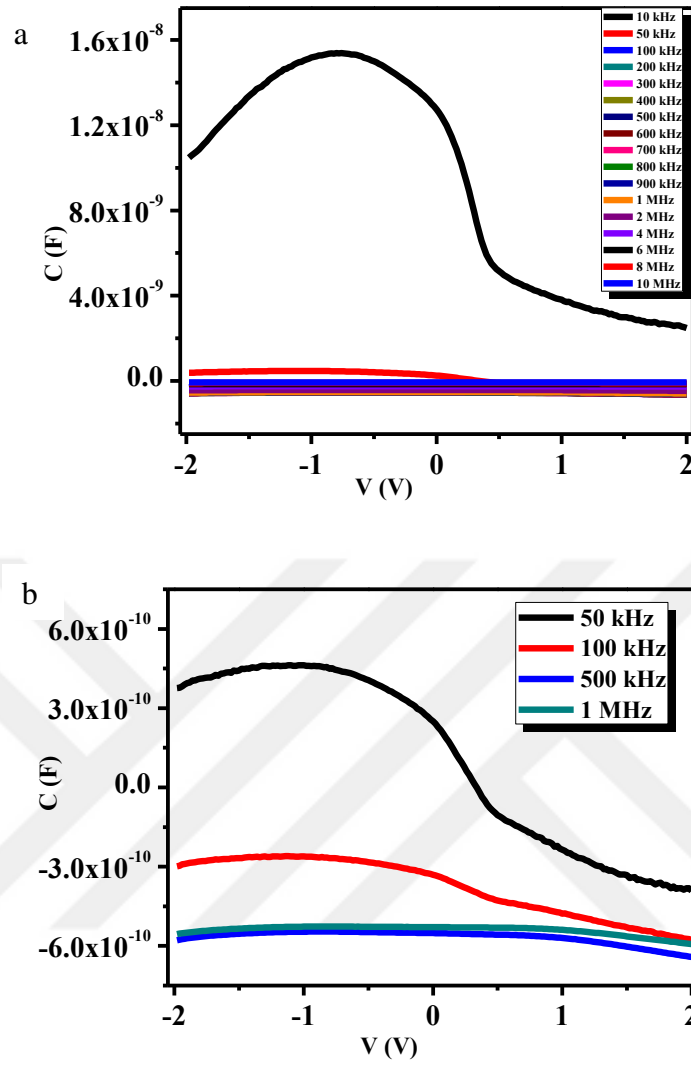
Şekil 6.51. (a) $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi

Şekil 6.51, -2V, 2V aralığında $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ ’ ye ait C-V grafiğidir. Grafik incelendiğinde, 10 kHz’ de kapasite $3,5 \cdot 10^{-9}$ F’ den başlayarak giderek düşmeye başlamış 1,72 V’ de, $8 \cdot 10^{-10}$ F değerinde sabit kalmıştır. 10 kHz ve 50 kHz gibi düşük frekanslarda negatif kapasite gözlenmemiştir. Ancak 100 kHz’ de kapasitenin başlangıç değeri $5,8 \cdot 10^{-12}$ F, giderek düşmeye başlamış ve -1,44 V’ de $-2,7 \cdot 10^{-13}$ F ile negatife kaymıştır. Voltaj ile birlikte giderek daha da negatife kayan kapasite 1,82 V civarında $-1,2 \cdot 10^{-10}$ F’ de sabitlenmiştir. 100 kHz’ nin üzerindeki frekanslarda kapasite değerleri birbirine oldukça yakın ve negatiftir. Dolayısıyla $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ için pozitiften negatife geçiş frekansı 100 kHz, geçiş voltajı (V_G) ise -1,44 V dir. 100 kHz’ den büyük frekanslarda, tüm kapasite değerleri birbirine oldukça yakındır.



Şekil 6.52. (a) $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi

Şekil 6.52, -2V, 2V aralığında saf $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ye ait C-V grafiğidir. Grafik incelendiğinde, 10 kHz' de kapasite 1.10^{-8} F' den başlayarak, -0,74 V' de maksimum değer olan $1,5.10^{-8}$ F' ye ulaşmış daha sonra düşmeye başlayarak 1,74 V' de, $2,7.10^{-9}$ F değerinde sabit kalmıştır. 10 kHz gibi düşük frekansta negatif kapasite gözlenmemiştir. Ancak 50 kHz' de kapasitenin $3,8.10^{-10}$ F' lik başlangıç değeri giderek düşmeye başlamış 0,33 V' de ise kapasite negatife kayarak $-2,7.10^{-12}$ F olmuştur. Voltaj ile birlikte giderek negatife kayan kapasite 1,8 V civarında $-3,7.10^{-10}$ F değerinde sabit kalmıştır. Dolayısıyla $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ için pozitiften negatife geçiş frekansı 50 kHz, geçiş voltajı (V_G) ise 0,33 V dir. 50 kHz' den büyük frekanslarda, tüm kapasite değerleri birbirine oldukça yakın ve negatiftir.

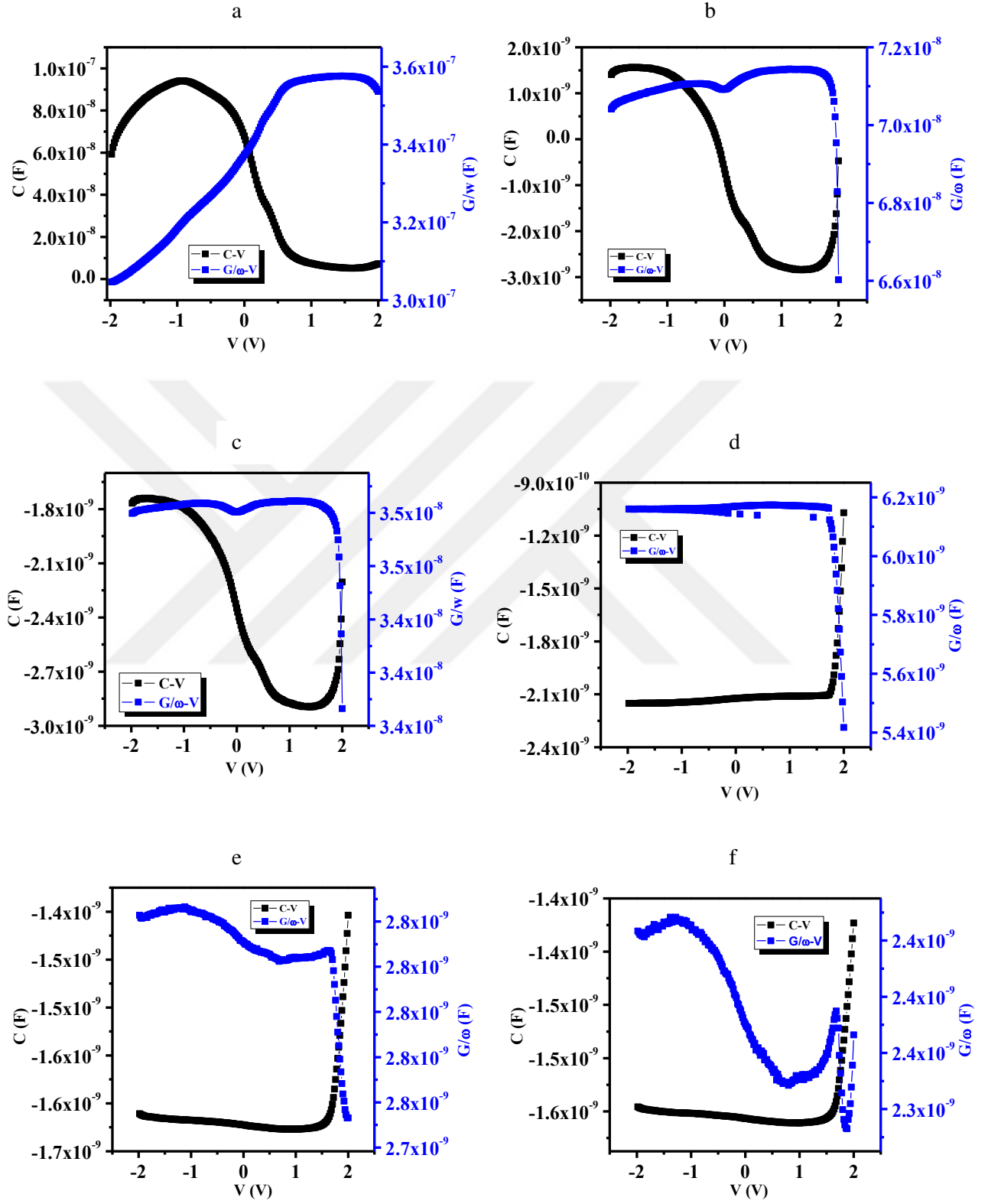


Şekil 6.53. (a) $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki C-V grafiği (b) kapasite değerinin pozitiften negatife geçişi

Şekil 6.53, -2V, 2V aralığında $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ ye ait C-V grafiğidir. Grafik incelendiğinde, 10 kHz’ de kapasite 1.10^{-8} F’ den başlayarak, -0,80 V’ de maksimum değer olan $1,5.10^{-8}$ F’ ye ulaşmış daha sonra düşmeye başlayarak 1,86 V’ de, $2,6.10^{-9}$ F değerinde sabit kalmıştır. 10 kHz gibi düşük frekansta negatif kapasite gözlenmemiştir. Ancak 50 kHz’ de kapasitenin $3,7.10^{-10}$ F’ lik başlangıç değeri giderek düşmeye başlamış 0,34 V’ de ise kapasite negatife kayarak $-2,7.10^{-12}$ F olmuştur. Voltaj ile birlikte giderek negatife kayan kapasite 1,8 V civarında $-3,7.10^{-10}$ F değerinde sabit kalmıştır. Dolayısıyla $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ için pozitiften negatife geçiş frekansı 50 kHz, geçiş voltajı (V_G) ise 0,34 V dir. 50 kHz’ den büyük frekanslarda, tüm kapasite değerleri birbirine oldukça yakın ve negatiftir.

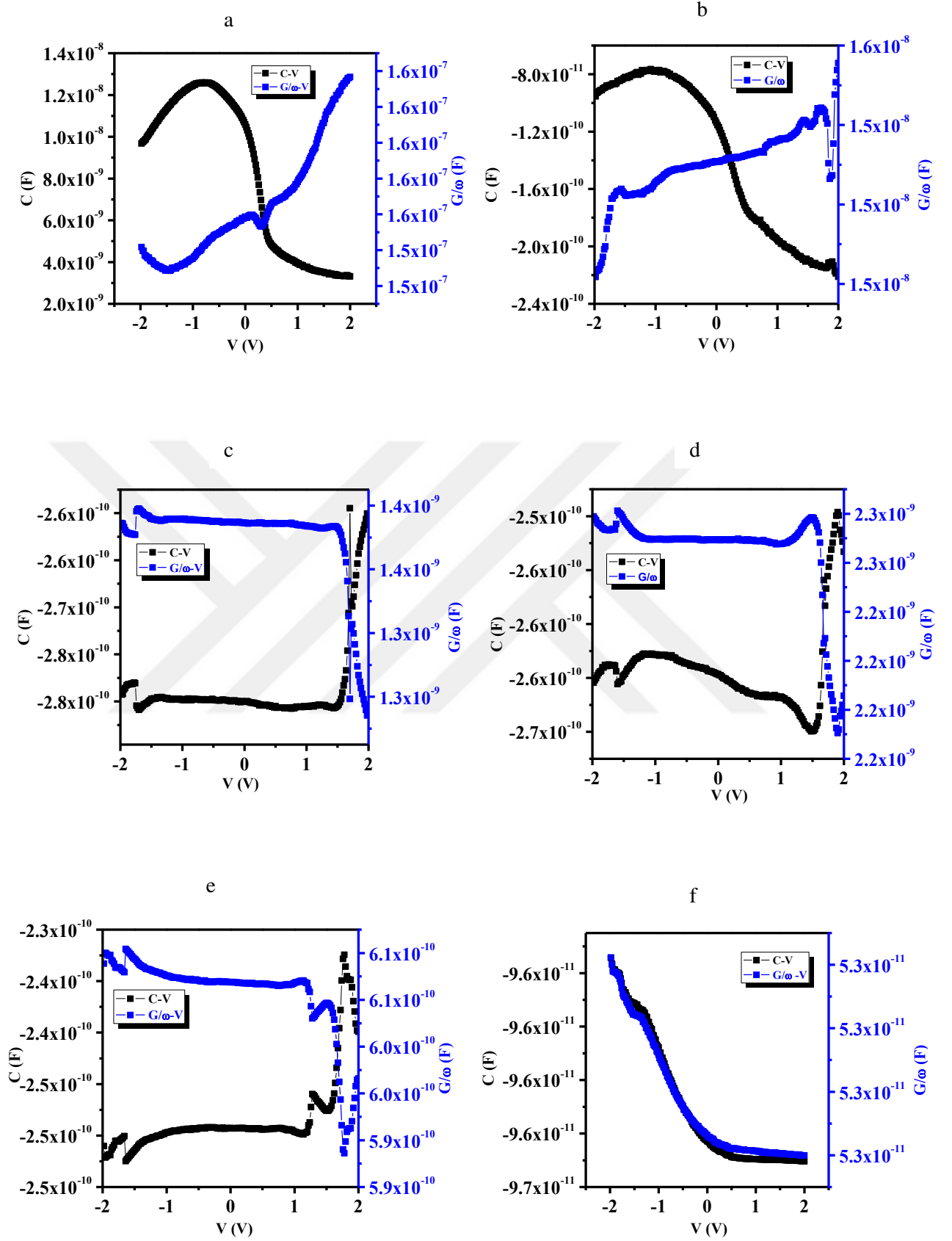
Heteroeklem yapılarında görülen negatif kapasitans, çoğunlukla ara yüzey durumları ile açıklanır. Ara yüzey durumlarındaki yüklerin düşük frekanslarda ac (alternatif akım) sinyalini takip etmesi ilave bir kapasite oluşturur. Ancak yüksek frekanslarda ara yüzey yükleri ac sinyalini takip edemediğinden ilave bir kapasite sağlayamaz. Böylece kapasite negatife kayar. Ancak sıvı eklemli KNDGP' de negatif kapasitans, sadece ara yüzey durumları ile açıklanamaz. Sıvı eklemli KNDGP gibi yapılarda, kapasitansın negatife kayması FTO elektrotun yüzeyinden TiO_2 ' enjekte olan elektronlardan kaynaklanır. Enjekte olan bu elektronlar boşluk ileten yapıdaki hollerin sayısını değiştirerek, gözenekler içindeki direnci düşürür. Hollerin konsantrasyonundaki değişim ile enjekte olan elektronlar arasındaki zaman farkı, indüktif davranışın görülmesine yol açar. FTO elektrottan TiO_2 ' ye enjekte olan elektronlar kapasitansın negatife kaymasına yol açar [8, 146].

6.4.2.2. İletkenlik-Voltaj (G/ω -V) Grafikleri



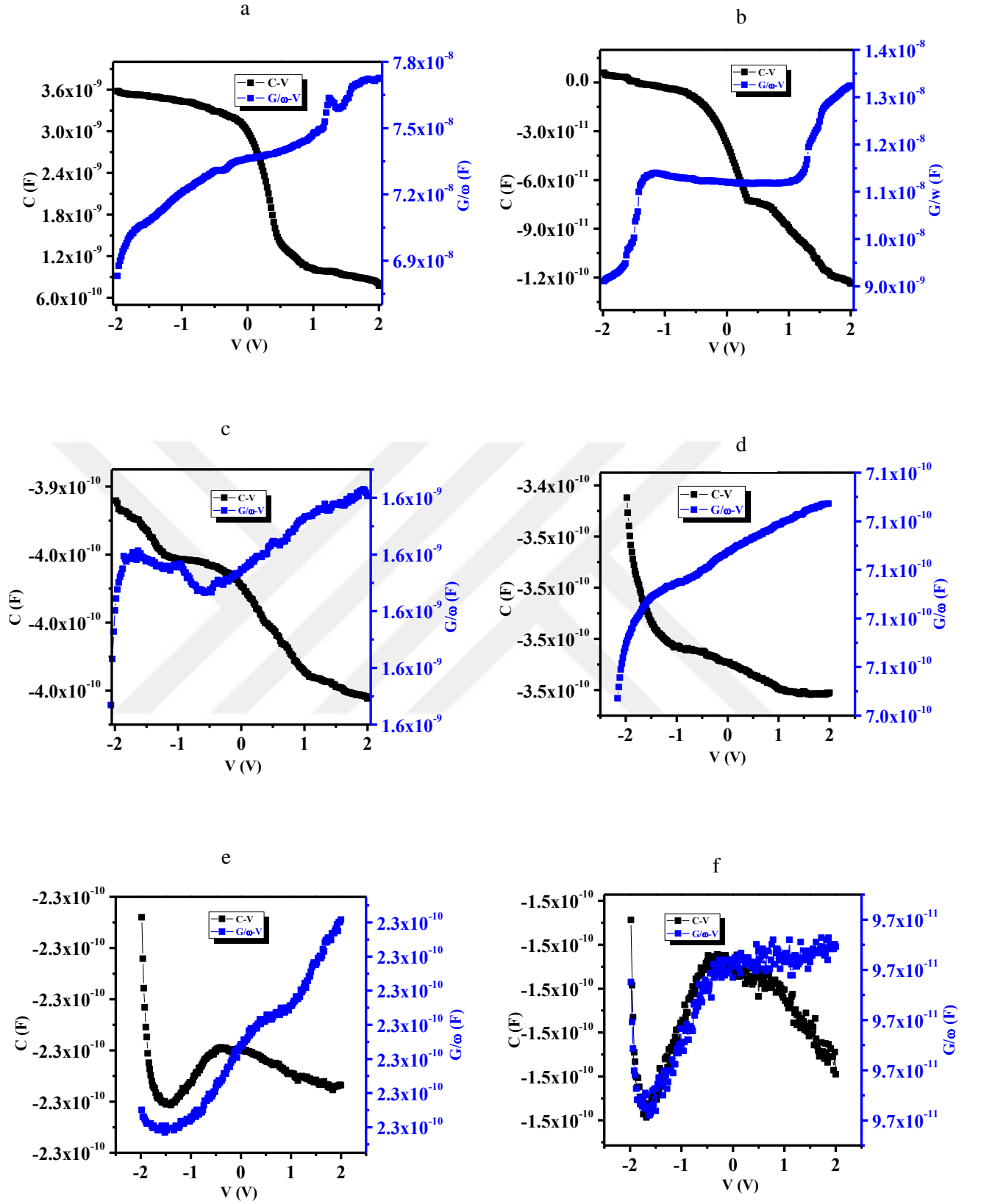
Şekil 6.54. Saf TiO_2/CdS ' nin (a) 10 kHz' de (b) 50 kHz' de (c) 100 kHz' de (d) 500 kHz' de (e) 1 MHz' de (f) 2 MHz' deki $C, G/\omega$ -V grafikleri

Şekil 6.54' te saf TiO_2/CdS ' nin 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 2 MHz' de ölçülen $C, G/\omega$ -V grafikleridir. 10 kHz' de öncelikle, voltaj artarken kapasitede artmakta ve -0,92 V' da bir pik verdikten sonra azalmaya başlamaktadır. Ancak kapasite azalırken iletkenlik artmaktadır. 1,56 V' de kapasite değeri minimum olurken, iletkenlik maksimum değeri alır. 1,56 V' den sonra kapasite ve iletkenlik voltajdan bağımsız hale gelir. 10 kHz' de negatif kapasitans etkisi gözlenmez. Ancak 50 kHz' de kapasitans pozitiften negatife kayarken, iletkenlikte -2V, 2V aralığında artar. Bu artma indüktif etki nedeniyle FTO' dan TiO_2 ' ye enjekte olan yüklerden kaynaklanır. Ayrıca iletken sıvı elektrolit, FTO' dan yük çekerek iletkenliğe ilave bir katkı sağlar. 100 kHz' den sonra numunelerin kapasiteleri $-1,6 \cdot 10^{-9}$, $-2 \cdot 10^{-9}$ F arasında negatif değerlerde sabit kalırken, iletkenlikleri $2,8 \cdot 10^{-9}$, $6,2 \cdot 10^{-9}$ F arasında maksimum değerlerde sabit kalır. Ancak 1,8 V' den sonra numunelerin kapasiteleri sıfıra yaklaşarak büyürken, iletkenlik değerinin düşmesi sıvı elektrolitin kurumuş olması sonucu iletkenliğe sağladığı katkının azalmış olmasından kaynaklanabilir. 1MHz' den sonra kapasite ile iletkenlik arasında anlamlı bir değişiklik gözlenmez.



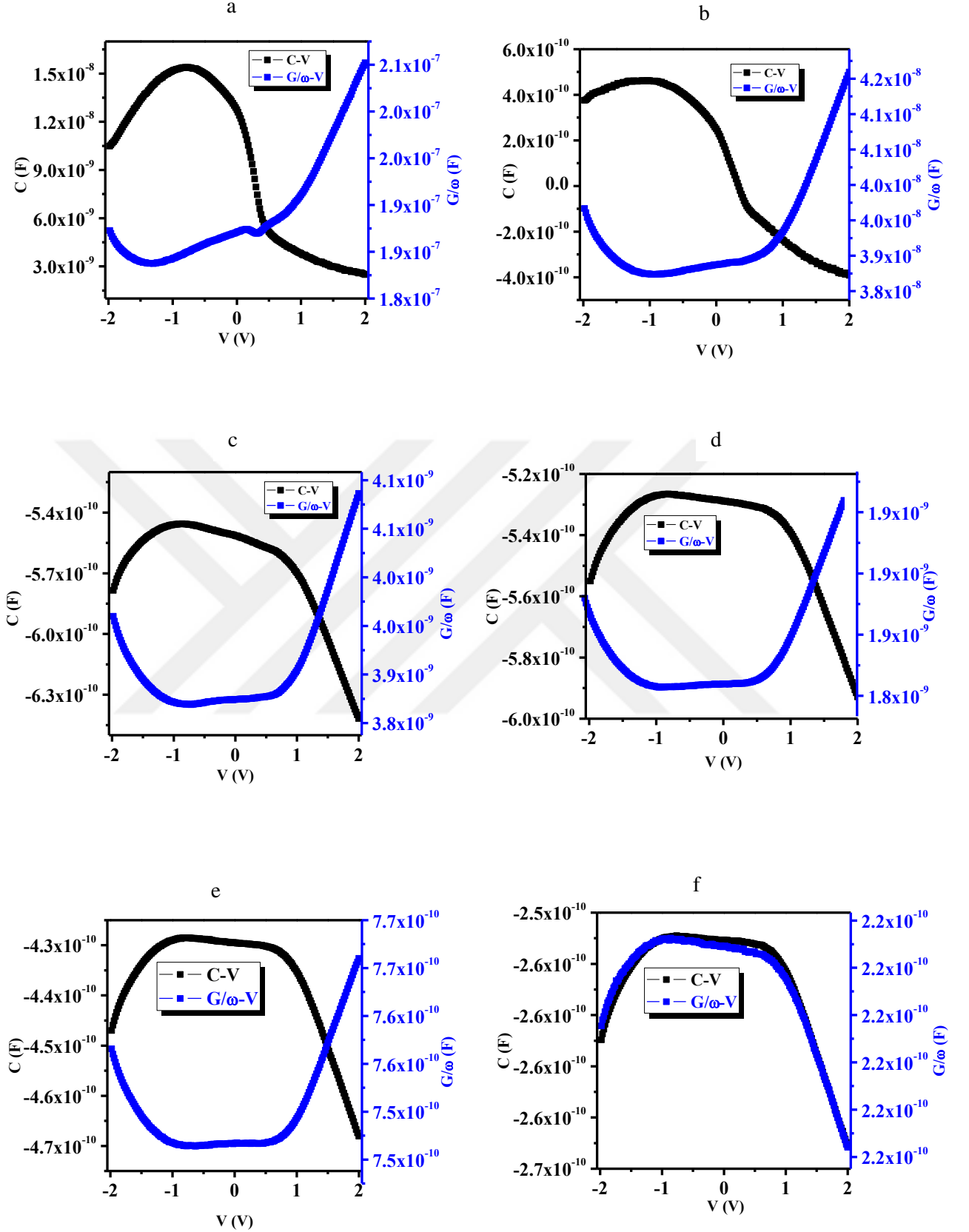
Şekil 6.55. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,04g)/CdS}$ ' nin (a) 10 kHz' de (b) 100 kHz' de (c) 500 kHz' de (d) 1 MHz' de (e) 2 MHz' de (f) 4 MHz' deki $C, G/\omega-V$ grafikleri

Şekil 6.55' te $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04g)/CdS' nin 10 kHz, 50 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 2 MHz', 4 MHz' de ölçülen $C, G/\omega\text{-V}$ grafikleridir. 10 kHz' de öncelikle, voltaj artarken kapasitede artmakta ve -0,82 V' da bir pik verdikten sonra azalmaya başlamaktadır. Ancak kapasite azalırken iletkenlik artmaktadır. 1,9 V' de kapasite değeri minimum olurken, iletkenlik maksimum değeri alır. 1,9 V' den sonra kapasite ve iletkenlik voltajdan bağımsız hale gelir. 10 kHz' de negatif kapasitans etkisi gözlenmez. Ancak 50 kHz' de kapasitans pozitiften negatife kayarken, iletkenlikte -2V, 2V aralığında artar. Bu artma indüktif etki nedeniyle FTO' dan TiO_2 ' ye enjekte olan yüklerden kaynaklanır. Ayrıca iletken sıvı elektrolit, FTO' dan yük çekerek iletkenliğe katkı sağlar. 100 kHz' den sonra numunelerin kapasiteleri $-2,5 \cdot 10^{-10}$, $-2,8 \cdot 10^{-10}$ F arasında negatif değerlerde sabit kalırken, iletkenlikleri $1,4 \cdot 10^{-9}$, $6 \cdot 10^{-10}$ F arasında maksimum değerlerde sabit kalır. Ancak 1,9 V' den sonra numunelerin kapasiteleri sıfıra yaklaşarak büyürken, iletkenlik değerinin düşmesi sıvı elektrolitin kurumuş olması sonucu iletkenliğe sağladığı katkının azalmış olmasından kaynaklanabilir. 4MHz' den sonra kapasite ile iletkenlik arasında bir değişim gözlenmez.



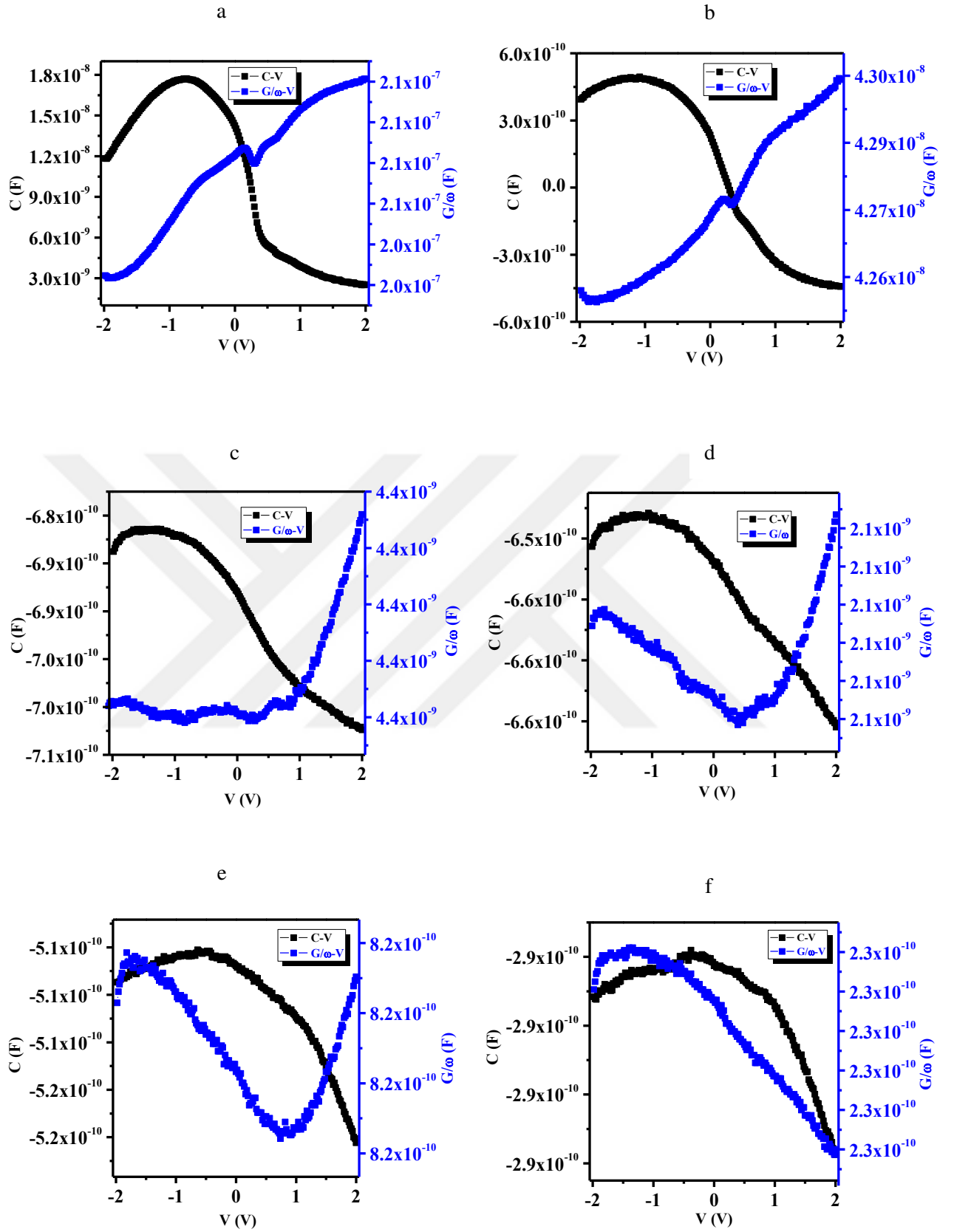
Şekil 6.56. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g)/CdS}$ ' nin (a) 10 kHz' de (b) 100 kHz' de (c) 1 MHz' de (d) 2 MHz' de (e) 4 MHz' de (f) 6 MHz' deki $C, G/\omega$ -V grafikleri

Şekil 6.56' da $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,08g)/CdS' nin 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz, 2 MHz, 4 MHz', 6 MHz' de ölçülen $C, G/\omega\text{-V}$ grafikleridir. 10 kHz' de voltaj artarken kapasite değeri düşmektedir. Ancak kapasite azalırken iletkenlik artmaktadır. 2 V' de kapasite değeri minimum olurken, iletkenlik maksimum değeri alır. 10 kHz ve 50 kHz' de negatif kapasitans etkisi gözlenmez. Ancak 100 kHz' de kapasitans pozitiften negatife kayarken, iletkenlikte -2V, 2V aralığında artar. Bu artma indüktif etki nedeniyle FTO' dan TiO_2 ' ye enjekte olan yüklerden kaynaklanır. Ayrıca iletken sıvı elektrolit, FTO' dan yük çekerek iletkenliğe katkı sağlar. Ancak bu numunede 4 MHz' e kadar olan yüksek frekanslarda bile kapasite düştükçe iletkenlik artmaya devam eder. Bu durum iletken sıvı elektrolitin diğer numunelere göre geç kurumuş olmasından kaynaklanabilir. Böylece numune daha yüksek frekanslarda bile C tipi negatron özelliği gösterir. 6 MHz' den sonra kapasite ile iletkenlik arasında bir değişim gözlenmez.



Şekil 6.57. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g)/CdS}$ ' nin (a) 10 kHz' de (b) 50 kHz' de (c) 500 kHz' de (d) 1 MHz' de (e) 2 MHz' de (f) 4 MHz' deki $C, G/\omega$ -V grafikleri

Şekil 6.57' de $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g)/CdS}$ ' nin 10 kHz, 50 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 2 MHz', 4 MHz' de ölçülen $C, G/\omega\text{-V}$ grafikleridir. 10 kHz' de öncelikle, voltaj artarken kapasitede artmakta ve -0,76 V' da bir pik verdikten sonra azalmaya başlamaktadır. Ancak kapasite azalırken iletkenlik artmaktadır. 2 V' de kapasite değeri minimum olurken, iletkenlik maksimum değeri alır. 10 kHz' de negatif kapasitans etkisi gözlenmez. Ancak 50 kHz' de kapasitans pozitiften negatife kayarken, iletkenlikte -2V, 2V aralığında artar. Bu artma indüktif etki nedeniyle FTO' dan TiO_2 ' ye enjekte olan yüklerden kaynaklanır. Ayrıca iletken sıvı elektrolit, FTO' dan yük çekerek iletkenliğe katkı sağlar. Ancak 50 kHz'- 4 MHz' gibi geniş bir frekans aralığında numune oldukça benzer ama bir o kadar da ilginç bir özellik gösterir. -2 V' den -0,9 V' ye kadar kapasite değeri sıfıra yaklaşarak büyürken, iletkenlik değeri ise aynı oranda azalır. -0,9 V' den -0,7 V' ye kadar kapasitans ve iletkenlik değerleri sabit kalır. Ancak 0,7 V, 2V arasında ise kapasite daha da negatife kayarak minimum değerini alırken, iletkenlik maksimum değerini alır. Bu durum kompozit içerisindeki grafen miktarının optimum seviyede olmasından ve TiO_2 ile grafenin iyi bir kontak oluşturmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g)/CdS}$ ' nin geniş bir frekans aralığında iyi bir C tipi negatronik malzeme olabileceğini gösterir. Ayrıca bu malzemenin KNDGP' de ki yüksek verimi iyi bir C tipi negatronik malzeme ile KNDGP' nin veriminin artırılabilceğini gösterebilir. 4 MHz' den sonra kapasite ile iletkenlik arasında bir değişim gözlenmez.



Şekil 6.58. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20g)/CdS}$ nin (a) 10 kHz' de (b) 50 kHz' de (c) 500 kHz' de (d) 1 MHz' de (e) 2 MHz' de (f) 4 MHz' deki $C, G/\omega$ -V grafikleri

Şekil 6.58’ de $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20g)/CdS’ nin 10 kHz, 50 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 2 MHz’, 4 MHz’ de ölçülen $C, G/\omega$ -V grafikleridir. 10 kHz’ de öncelikle, voltaj artarken kapasitede artmakta ve -0,78 V’ da bir pik verdikten sonra azalmaya başlamaktadır. Ancak kapasite azalırken iletkenlik artmaktadır. 2 V’ de kapasite değeri minimum olurken, iletkenlik maksimum değeri alır. 10 kHz’ de negatif kapasitans etkisi gözlenmez. Ancak 50 kHz’ de kapasitans pozitiften negatife kayarken, iletkenlikte -2V, 2V aralığında artar. 500 kHz’ de kapasite voltajla birlikte daha da negatife doğru kayarken, iletkenlik 0,8 V’ ye kadar $4,4 \cdot 10^{-9}$ F’ değerinde sabit kalır. Ancak 0,8 V’ den sonra kapasitansın düşmesiyle iletkenlik maksimum değerini alır. 500 kHz-2MHz’ ye kadar kapasitans ve iletkenlik birlikte düşerken, 0,76 V’ den itibaren iletkenlik artmaya başlar. 2 MHz’ den sonra kapasite ile iletkenlik arasında bir değişim gözlenmez.

6.4.2.2. Seri Direnç -Voltaj (R_s -V) Grafikleri

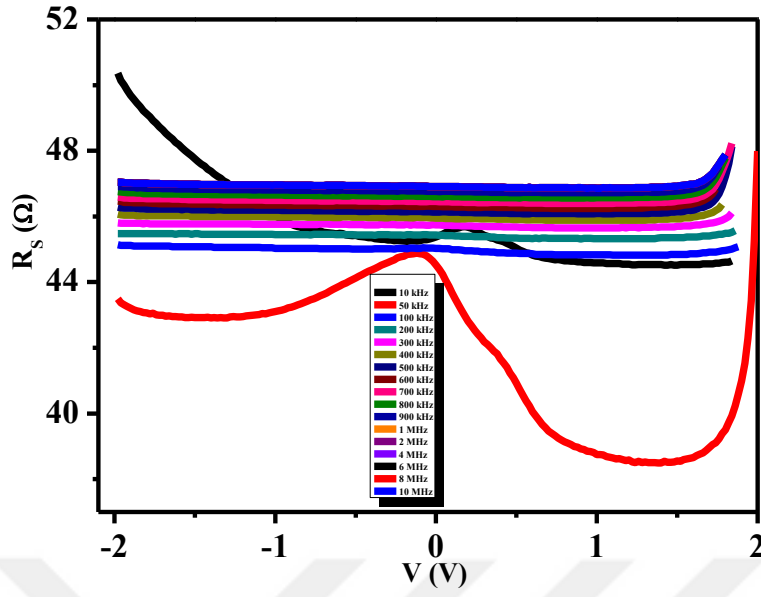
Kapasite-voltaj karakteristiklerinde, sıra dışı bir olgu olarak nitelendirilen negatif kapasitans gözlenmiştir. Negatif kapasitans gibi sıra dışı bir davranışın açıklanmasında, seri direnç (R_s) etkisinin incelenmesi önemli bir parametredir. Bu nedenle her bir numunenin seri direnci (R_s), farklı frekanslarda ölçülen C-V ve G/ ω -V karakteristiklerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Seri direncin hesaplanmasında Nicollian ve Brews [147] tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Güneş pili için oluşturulan eklemnin toplam admitansı denklem 6.1' de verilmiştir.

$$Y_{ma} = 1/Z_{ma} = G_{ma} + j\omega C_{ma} \quad (6.4)$$

Denklemdaki Z_{ma} empedans, G_{ma} ve C_{ma} ölçülen iletkenlik ve kapasite, ω ise açısal frekanstır. R_s , empedansın gerçekte kısmı olup denklem 6.2' den yararlanılarak hesaplanmıştır.

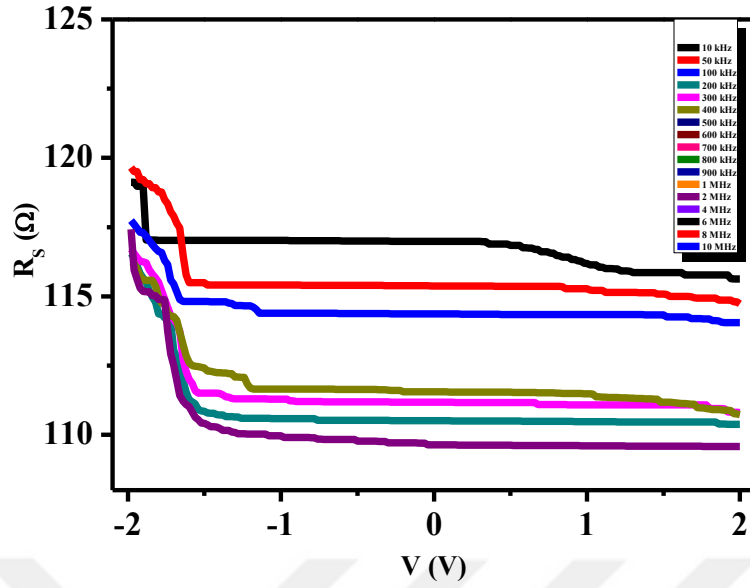
$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (6.5)$$

Her bir numunenin 10 kHz-10MHz aralığındaki seri direnci, denklem 6.5 yardımıyla hesaplanmış ve R_s -V grafikleri ayrı ayrı çizilmiştir.



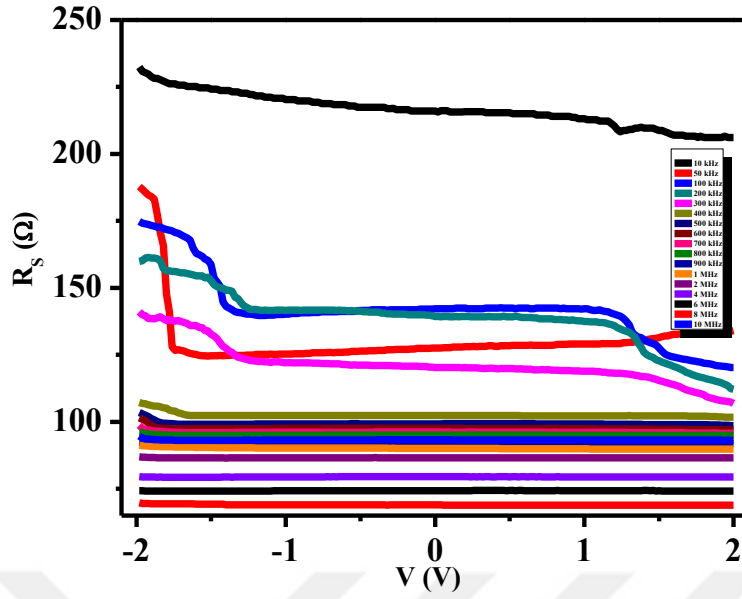
Şekil 6.59. Saf TiO₂/CdS fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R_s -V grafiği

Şekil 6.59, saf TiO₂/CdS' nin 10 kHz-10 MHz aralığındaki R_s -V grafiğidir. TiO₂/CdS' nin 10 kHz' de kapasitesi pozitiftir. Kapasitenin pozitif olması, düşük frekanslarda ara yüzey durumlarının ac sinyali takip etmesinden dolayı ilave bir kapasitenin oluşması ile açıklanır. Bu ilave kapasite seri direncin değerini artırır. Bu nedenle 10 kHz' de seri direnç, başlangıçta 50 Ω dur. Ancak voltajın artmasıyla birlikte düşerek 0,2 V civarında ara yüzey durumlarının yeniden yapılanması nedeniyle bir pik verir. Bu pikten sonra tekrar düşerek 44,5 Ω değerinde sabit kalır. Ancak negatif kapasitansa geçiş frekansı olan 50 kHz' de seri direncin başlangıç değeri 43,4 Ω ile minimumdur. Bu durum ani bir indüktif etkinin oluşması ve ara yüzey durumlarındaki yüklerin yeniden yapılanması sonucu oluşabilir. Ancak başlangıçtaki minimum seri direnç değeri, voltajla birlikte artmaya başlayarak negatif kapasitansa geçiş voltaj değeri olan -0,12 V' de bir pik verdikten sonra tekrar düşmeye başlar. -0,12 V' den sonra negatife kayan kapasitans, iletkenliğin artmasına neden olur. İletkenlik arttıkça seri direnç düşer. Bu nedenle -0,12 V' den sonra R_s hızla düşerek 1,32 V' de 38,5 Ω ile minimum değerine ulaşır. Daha sonra voltajın artmasıyla birlikte seri direnç artarak 45,2 Ω olur. 50 kHz' den sonraki frekanslarda seri direnç 46 Ω civarında sabit kalır. Bu durum yüksek frekanslarda ara yüzey durumlarının ac sinyali takip edememesi sonucu ilave kapasite sağlayamamasından kaynaklanıyor olabilir.



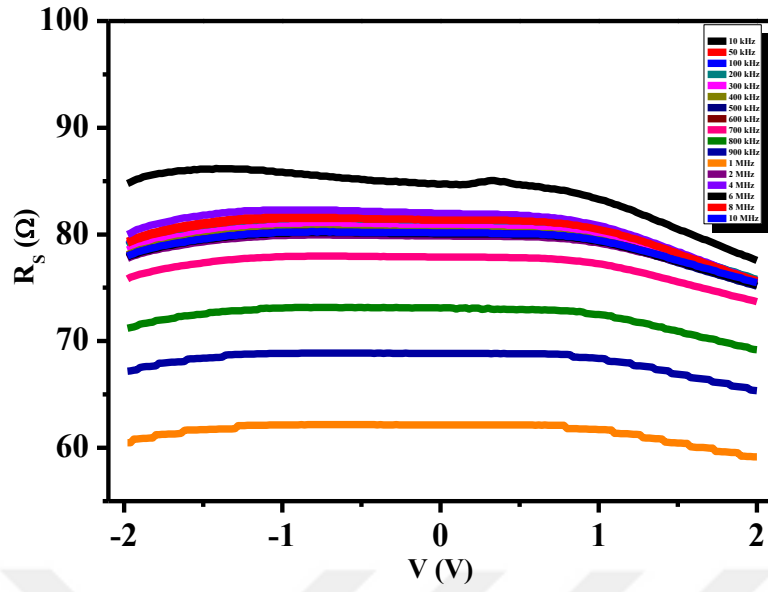
Şekil 6.60. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,04g) /CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R_s -V grafiği

Şekil 6.60, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,04g) /CdS}$ nin 10 kHz-10 MHz aralığındaki R_s -V grafiğidir. Seri direncin değeri 116-120 Ω değerinden başlayarak düşmekte, -1,54 V civarında ise sabit bir değere ulaşmaktadır. Voltajın artmasıyla birlikte seri direnç değerlerinde önemli bir etki gözlenmemiştir. Seri direnç 10 kHz-10 MHz aralığında frekansın artmasıyla azalmıştır. Bunu sebebi yüksek frekanslarda ara yüzey durumlarının ac sinyali takip edememesidir. Negatif kapasitansa geçiş, kompozit malzemenin seri direnci üzerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Ayrıca grafenin seri direncin değerini düşürmediği gözlenmiştir. Bu durum grafen eklenmesiyle KNDGP' nin FF değerlerinin değişmemesi ile uyumludur. Çünkü FF seri dirence bağlı bir parametredir. Seri direnç düştükçe FF değeri artar. Saf TiO_2 ' nin FF değeri 0,396 iken $\text{TiO}_2\text{-GR (0,04g) /CdS}$ nin FF değeri 0,335 dir. Bu durum $\text{TiO}_2\text{-GR (0,04g) /CdS}$ nin seri direnç değerinin, saf TiO_2 ' den nispeten yüksek olmasını açıklar.



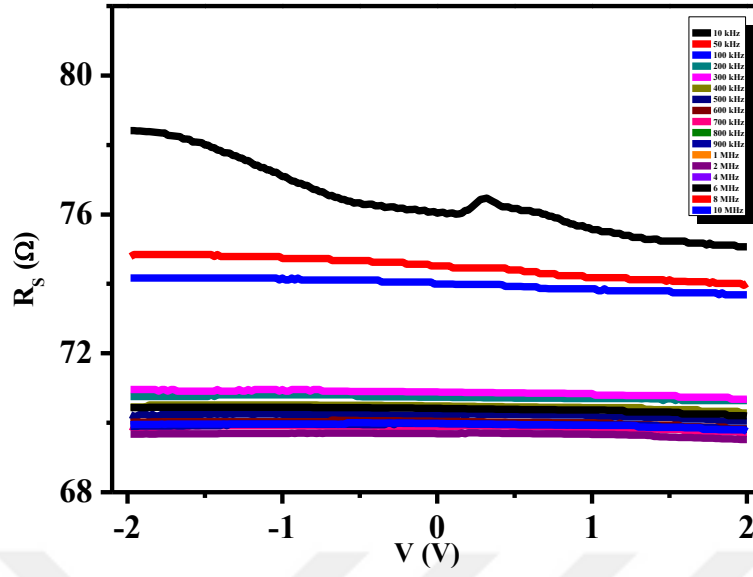
Şekil 6.61. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g) /CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R_s -V grafiği

Şekil 6.61, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g) /CdS}$ ' nin 10 kHz-10 MHz aralığındaki R_s -V grafiğidir. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte düşmektedir. Bunu sebebi yüksek frekanslarda ara yüzey durumlarının ac sinyali takip edememesidir. Voltaj artışı, seri direnç değerlerinde önemli bir etki oluşturmaz. Negatif kapasitansa geçiş, kompozit malzemenin seri direnci üzerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Ayrıca grafenin seri direncin değerini düşürmediği gözlenmiştir. Bu durum grafen eklenmesiyle KNDGP' nin FF değerlerinin değişmemesi ile uyumludur. Çünkü FF, seri dirence bağlı bir parametredir. Seri direnç düştükçe, FF değeri artmaktadır. Saf TiO_2 ' nin FF değeri 0,396 iken $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g) /CdS}$ ' nin FF değeri 0,369 dur. Bu durum seri direncin değerinin, saf TiO_2 ' den yüksek olmasını da açıklar.



Şekil 6.62. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g) /CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R_s -V grafiği

Şekil 6.62, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g) /CdS}$ ' nin 10 kHz-10 MHz aralığındaki R_s -V grafiğidir. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte düşer. Bunu sebebi yüksek frekanslarda ara yüzey durumlarının ac sinyali takip edememesidir. Voltajın artması, seri direnç değerlerinde önemli bir etki oluşturmaz. Negatif kapasitansa geçiş, kompozit malzemenin seri direnci üzerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Negatif kapasitansa geçiş frekansında; seri direnç değerinde herhangi bir anomalinin gözlenmemesi, kompozit malzemenin kararlı bir yapıda olduğunu gösterebilir. Malzemenin kararlı bir şekilde negatif kapasitansa geçmesi, iyi bir negatronik özellik göstermiş olabileceğini düşündürülebilir. Ayrıca grafenin seri direncin değerini düşürmediği gözlenmiştir. Bu durum grafen eklenmesiyle KNDGP' nin FF değerlerinin değişmemesi ile uyumludur. Çünkü FF, seri dirence bağlı bir parametredir. Seri direnç düştükçe, FF değeri artmaktadır. Saf TiO_2 ' nin FF değeri 0,396 iken $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g) /CdS}$ ' nin FF değeri 0,344 dur. Bu durum $\text{TiO}_2\text{-GR (0,12g) /CdS}$ ' nin seri direncinin, saf TiO_2 ' den nispeten yüksek olmasını da açıklar.



Şekil 6.63. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20g) /CdS}$ fotoanotun 10 kHz-10MHz arasındaki R_s -V grafiği

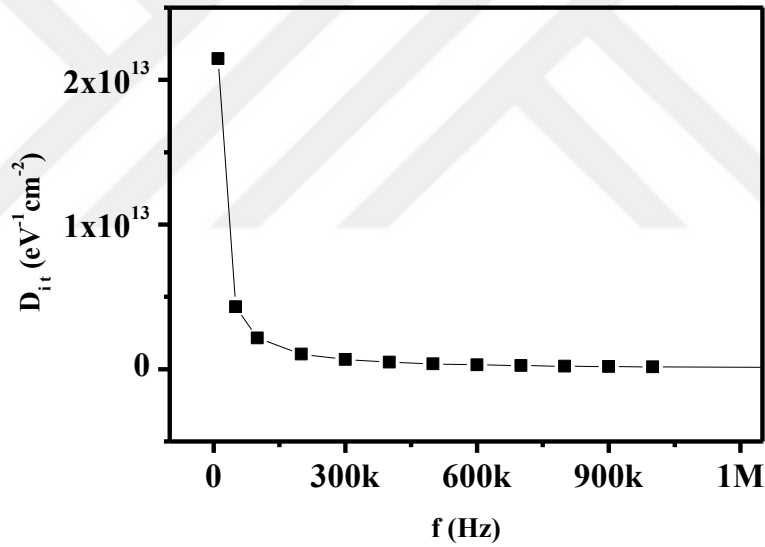
Şekil 6.63, $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20g) /CdS}$ ' nin 10 kHz-10 MHz aralığındaki R_s -V grafiğidir. Seri direncin değeri, frekansın artmasıyla birlikte düşer. Bunu sebebi yüksek frekanslarda ara yüzey durumlarının ac sinyali takip edememesidir. Voltaj artışı, seri direnç değerlerinde önemli bir etki oluşturmaz. Negatif kapasitansa geçiş, kompozit malzemenin seri direnci üzerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Negatif kapasitansa geçiş frekansında; seri direnç değerinde herhangi bir anomalinin gözlenmemesi, kompozit malzemenin kararlı bir yapıda olduğunu gösterebilir. Malzemenin kararlı bir şekilde negatif kapasitansa geçmesi, iyi bir negatronik özellik göstermiş olabileceğini düşündürülebilir. Grafenin, seri direncin değerini düşürmediği gözlenmiştir. Bu durum grafen eklenmesiyle KNDGP' nin FF değerlerinin değişmemesi ile uyumludur. Çünkü FF, seri dirence bağlı bir parametredir. Seri direnç düştükçe FF değeri artmaktadır. Saf TiO_2 ' nin FF değeri 0,396 iken $\text{TiO}_2\text{-GR (0,20g) /CdS}$ ' nin FF değeri 0,368 dur. Bu durum seri direncin değerinin, saf TiO_2 ' den nispeten yüksek olmasını da açıklar.

6.4.2.3. Ara Yüzey Durum Yoğunluğu – Frekans (D_{it} -f) Grafikleri

Ara yüzey durumlarının etkisini incelemek için, her bir numunenin 10 kHz-10 MHz aralığında arayüzey durum yoğunluğu hesaplanmıştır. Ara yüzey durum yoğunluğu, denklem 6.3' te verilmiştir [148].

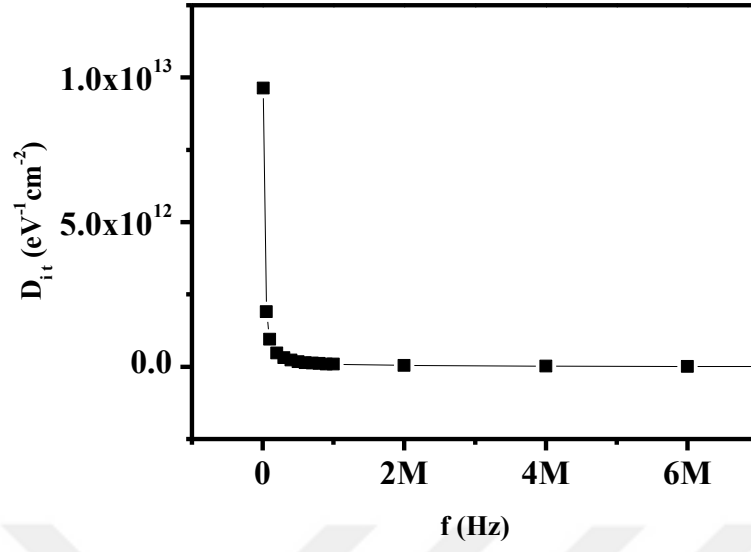
$$D_{it} = \frac{(G/\omega)_{max}}{0,402 qA} \quad (6.6)$$

Denklemden G iletkenlik, ω açısal frekans, q elektronun yükü, A ise diyet alanıdır. Numunelerin D_{it} -f grafikleri şekil 6.64-6.68 arasında verilmiştir.

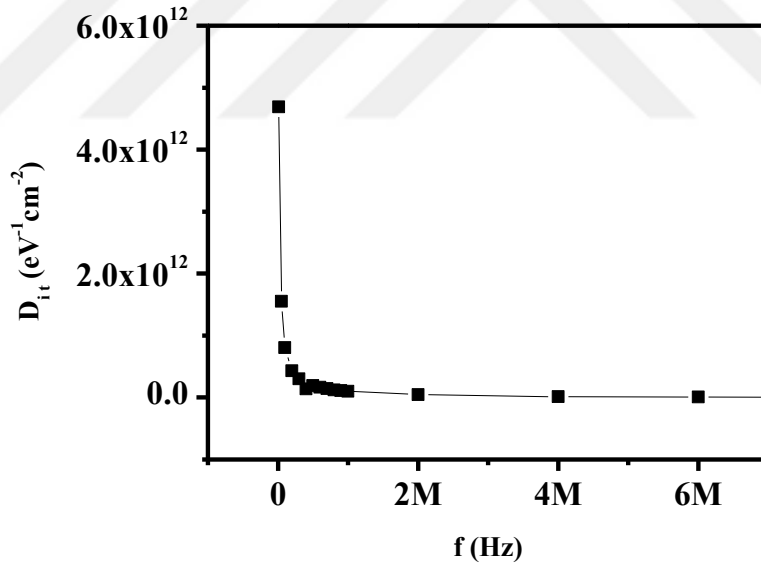


Şekil 6.64. Saf TiO_2/CdS fotoanotun D_{it} -f grafiği

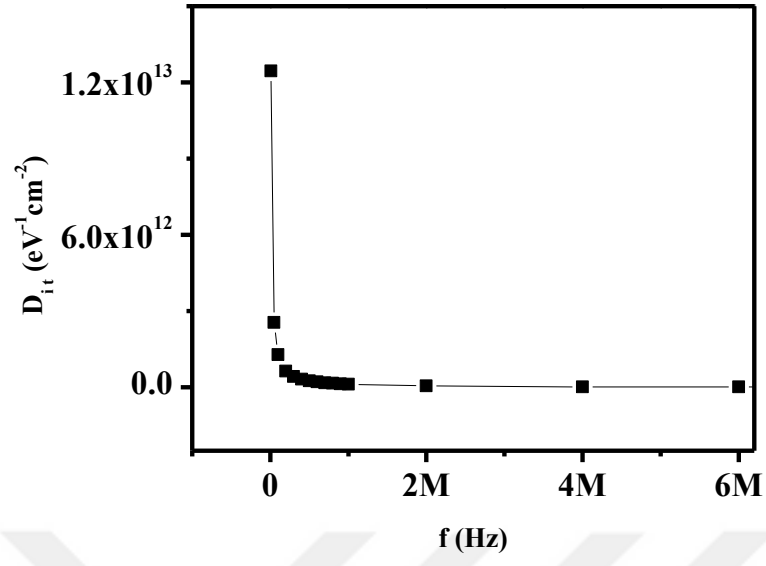
Şekil 6.64, saf TiO_2/CdS fotoanotun D_{it} -f grafiğidir. D_{it} değerleri, artan frekansla birlikte azalarak sabit bir değere ulaşmaktadır. Düşük frekanslarda D_{it} değeri $2,14 \times 10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$ iken, yüksek frekanslarda ortalama $4 \times 10^9 eV^{-1} cm^{-2}$ dir. Ara yüzey durum yoğunluğunun, düşük frekanslarda aniden düşerek yüksek frekanslarda sabit kalması negatronik malzemelere özgü bir davranıştır.



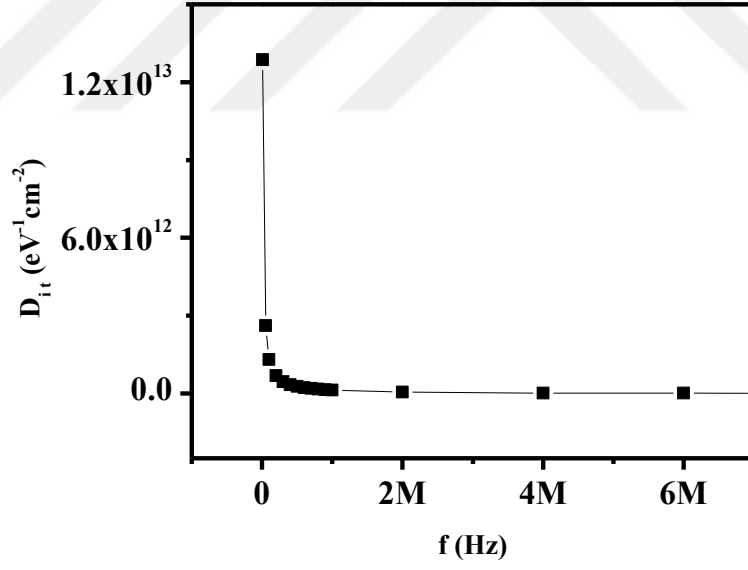
Şekil 6.65. TiO_2 -GR(0,04g)/CdS fotoanotun D_{it} -V grafiği



Şekil 6.66. TiO_2 -GR(0,08g)/CdS fotoanotun D_{it} -V grafiği



Şekil 6.67. TiO_2 -GR(0,12g)/CdS fotoanotun D_{it} -V grafiği



Şekil 6.68. TiO_2 -GR(0,20g)/CdS fotoanotun D_{it} -V grafiği

Grafen katkılı nanokompozitlerin D_{it} - f grafikleri incelendiğinde, saf TiO_2/CdS ' de olduğu gibi ara yüzey durum yoğunluğu artan frekansla birlikte azalmıştır. Ancak grafen katkılı nanokompozit numunelerin, ara yüzey durum yoğunlukları saf TiO_2 ' den düşüktür. $TiO_2-GR(0,04g)/CdS$ ve $TiO_2-GR(0,08g)/CdS$ numunelerin durum yoğunlukları düşük frekans bölgesinde sırasıyla 9.10^{12} ve $4.10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, yüksek frekans bölgesinde ise $1,3.10^{10}$ ve $1,4.10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ dir. $TiO_2-GR(0,12g)/CdS$ ve $TiO_2-GR(0,20g)/CdS$ numunelerin düşük frekanslarda durum yoğunluğu sırasıyla $1,24.10^{13}$ ve $1,2.10^{13} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, yüksek frekans bölgesinde ise $1,3.10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ dir. Bu sonuçlar; grafen katkısı ile ara yüzey durum yoğunluğunun azaldığı ve yapı içindeki kusurların ve safsızlıkların iyileştiği anlamına gelir. Frekansa bağlı admitans analizlerinden elde edilen minimum kapasitans (C_{min}), maksimum iletkenlik $(G/\omega)_{max}$, R_s ve D_{it} değerleri her bir numune için ayrı ayrı tablo 6.9-6.13' te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 6.9. Saf TiO₂/CdS fotoanotun frekansa bağıl admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

f (kHz)	C_{min} (F)	(G/ω)_{max} (F)	R_s (Ω)	D_{it} (eV⁻¹cm⁻²)
10	5,29.10 ⁻⁹	3,57.10 ⁻⁷	45,66	2,14.10 ¹³
50	-2,83.10 ⁻⁹	7,14.10 ⁻⁸	44,86	4,30.10 ¹²
100	-2,89.10 ⁻⁹	3,52.10 ⁻⁸	44,84	2,14.10 ¹²
200	-2,62.10 ⁻⁹	1,71.10 ⁻⁸	45,44	1,04.10 ¹²
300	-2,42.10 ⁻⁹	1,11.10 ⁻⁸	45,76	6,74.10 ¹¹
400	-2,27.10 ⁻⁹	8,04.10 ⁻⁹	45,96	4,88.10 ¹¹
500	-2,15.10 ⁻⁹	6,17.10 ⁻⁹	46,17	3,74.10 ¹¹
600	-2,00.10 ⁻⁹	4,90.10 ⁻⁹	46,35	2,97.10 ¹¹
700	-1,89.10 ⁻⁹	3,99.10 ⁻⁷	46,45	2,42.10 ¹¹
800	-1,77.10 ⁻⁹	3,31.10 ⁻⁸	46,63	2,00.10 ¹¹
900	-1,66.10 ⁻⁹	2,81.10 ⁻⁹	46,79	1,68.10 ¹¹
1000	-1,56.10 ⁻⁹	2,77.10 ⁻⁹	46,88	1,51.10 ¹¹
2000	-1,26.10 ⁻⁹	2,35.10 ⁻⁹	46,94	4,32.10 ¹⁰
4000	-1,29.10 ⁻⁹	2,42.10 ⁻⁹	46,95	1,40.10 ¹⁰
6000	-1,03.10 ⁻⁹	3,28.10 ⁻⁹	46,92	5,87.10 ⁹
8000	-1,37.10 ⁻¹⁰	2,89.10 ⁻⁹	46,94	3,05.10 ⁹
10000	-9,64.10 ⁻¹¹	2,97.10 ⁻⁹	46,93	1,84.10 ⁹

Tablo 6.9 incelendiğinde 50 kHz’ den itibaren kapasite negatife değerlere kaymıştır. 400 kHz’ ye kadar kapasite değeri giderek negatife kayarken, 400 kHz’den sonra sıfıra yaklaşarak artmıştır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direnç değerleri 45-47 Ω arasındadır. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz’ de 2,14.10¹³ eV⁻¹cm⁻² iken 10000 kHz’ de 1,84.10⁹ eV⁻¹cm⁻² değerine inmiştir.

Tablo 6.10. TiO₂-GR(0,04g)/CdS fotoanotun frekansa bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

f (kHz)	C_{min} (F)	(G/ω)_{max} (F)	R_s (Ω)	D_{it} (eV⁻¹cm⁻²)
10	3,32.10 ⁻⁹	1,58.10 ⁻⁷	117,00	9.63.10 ¹²
50	1,34.10 ⁻¹¹	1,55.10 ⁻⁸	115,39	1.89.10 ¹²
100	-2,11.10 ⁻¹⁰	7,79.10 ⁻⁹	114,38	9.44.10 ¹¹
200	-3,06.10 ⁻¹⁰	1,37.10 ⁻⁹	110,51	4.73.10 ¹¹
300	-3,22.10 ⁻¹⁰	5,13.10 ⁻⁹	109,83	3.12.10 ¹¹
400	-3,12.10 ⁻¹⁰	3,73.10 ⁻⁹	111,19	2.26.10 ¹¹
500	-2,59.10 ⁻¹⁰	2,72.10 ⁻⁹	111,63	1.65.10 ¹¹
600	-2,69.10 ⁻¹⁰	2,27.10 ⁻⁹	106,24	1.38.10 ¹¹
700	-2,73.10 ⁻¹⁰	1,95.10 ⁻⁹	104,16	1.18.10 ¹¹
800	-2,94.10 ⁻¹⁰	1,75.10 ⁻⁹	102,19	1.07.10 ¹¹
900	-2,88.10 ⁻¹⁰	1,54.10 ⁻⁹	102,94	8.93.10 ¹⁰
1000	-2,82.10 ⁻¹⁰	2,28.10 ⁻⁹	102,44	8.36.10 ¹⁰
2000	-2,52.10 ⁻¹⁰	6,15.10 ⁻¹⁰	105,14	4.67.10 ¹⁰
4000	-2,02.10 ⁻¹⁰	5,32.10 ⁻¹¹	97,98	1.35.10 ¹⁰
6000	-1,37.10 ⁻¹⁰	3,19.10 ⁻¹¹	91,53	5.49.10 ⁹
8000	-9,60.10 ⁻¹¹	5,31.10 ⁻¹¹	86,63	2.79.10 ⁹
10000	-7,35.10 ⁻¹¹	3,20.10 ⁻¹¹	78,98	1.61.10 ⁹

Tablo 6.10 incelendiğinde 100 kHz’ den itibaren kapasite değerleri negatife kaymıştır. 400 kHz’ ye kadar kapasite değerleri giderek negatife kayarken, 400 kHz’den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte 117 Ω’ dan 78 Ω’ a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz’ de 9,63.10¹² eV⁻¹cm⁻² iken 10000 kHz’ de 1,61.10⁹ eV⁻¹cm⁻² değerine inmiştir.

Tablo 6.11. TiO₂-GR(0,08g)/CdS fotoanotun frekansa bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

f (kHz)	C_{min} (F)	(G/ω)_{max} (F)	R_s (Ω)	D_{it} (eV⁻¹cm⁻²)
10	8,43.10 ⁻¹⁰	7,72.10 ⁻⁸	218,35	4.68.10 ¹²
50	4,17.10 ⁻¹¹	2,15.10 ⁻⁸	133,86	1.54.10 ¹²
100	-1,20.10 ⁻¹⁰	1,32.10 ⁻⁸	141,73	8.02.10 ¹¹
200	-2,00.10 ⁻¹⁰	4,97.10 ⁻⁹	141,24	4.30.10 ¹¹
300	-2,70.10 ⁻¹⁰	3,75.10 ⁻⁹	121,14	3.00.10 ¹¹
400	-3,41.10 ⁻¹⁰	3,86.10 ⁻⁹	102,33	1.40.10 ¹¹
500	-3,57.10 ⁻¹⁰	3,19.10 ⁻⁹	99,33	1.92.10 ¹¹
600	-3,71.10 ⁻¹⁰	2,66.10 ⁻⁹	97,53	1.62.10 ¹¹
700	-3,79.10 ⁻¹⁰	2,30.10 ⁻⁹	96,14	1.40.10 ¹¹
800	-3,85.10 ⁻¹⁰	2,02.10 ⁻⁹	95,10	9.91.10 ¹⁰
900	-3,95.10 ⁻¹⁰	1,81.10 ⁻⁹	93,24	1.22.10 ¹¹
1000	-3,99.10 ⁻¹⁰	1,63.10 ⁻⁹	92,20	1.10.10 ¹¹
2000	-3,52.10 ⁻¹⁰	7,12.10 ⁻¹⁰	90,21	4.32.10 ¹⁰
4000	-2,30.10 ⁻¹⁰	2,31.10 ⁻¹⁰	86,61	1.40.10 ¹⁰
6000	-1,51.10 ⁻¹⁰	9,64.10 ⁻¹¹	79,50	5.87.10 ⁹
8000	-1,04.10 ⁻¹⁰	5,01.10 ⁻¹¹	74,26	3.05.10 ⁹
10000	-7,78.10 ⁻¹¹	3,02.10 ⁻¹¹	68,97	1.84.10 ⁹

Tablo 6.11 incelendiğinde 100 kHz’ den itibaren kapasite değerleri negatife kaymıştır. 1000 kHz’ ye kadar kapasite değerleri giderek negatife kayarken, 1000 kHz’den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Bu yüksek frekans değerine kadar kapasitenin sürekli olarak negatife kayması, numunenin iyi bir negatronik malzeme olma ihtimalini artırır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte 117 Ω’ dan 78 Ω’ a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz’ de 4,68.10¹² eV⁻¹cm⁻² iken 10000 kHz’ de 1,84.10⁹ eV⁻¹cm⁻² değerine inmiştir.

Tablo 6.12. TiO₂-GR(0,12g)/CdS fotoanotun frekansa bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

f (kHz)	C_{min} (F)	(G/ω)_{max} (F)	R_s (Ω)	D_{it} (eV⁻¹cm⁻²)
10	2,51.10 ⁻⁹	2,05.110 ⁻⁷	85,26	1.24.10 ¹³
50	-3,87.10 ⁻¹⁰	4,19.10 ⁻⁸	82,16	2.55.10 ¹²
100	-5,71.10 ⁻¹⁰	2,10.10 ⁻⁸	81,68	1.27.10 ¹²
200	-6,38.10 ⁻¹⁰	1,00.10 ⁻⁸	81,42	6.36.10 ¹¹
300	-6,44.10 ⁻¹⁰	6,67.10 ⁻⁹	81,36	4.21.10 ¹¹
400	-6,41.10 ⁻¹⁰	4,98.10 ⁻⁹	81,14	3.13.10 ¹¹
500	-6,22.10 ⁻¹⁰	4,12.10 ⁻⁹	80,74	2.50.10 ¹¹
600	-6,37.10 ⁻¹⁰	3,29.10 ⁻⁹	80,35	2.06.10 ¹¹
700	-6,28.10 ⁻¹⁰	2,80.10 ⁻⁹	80,17	1.75.10 ¹¹
800	-6,17.10 ⁻¹⁰	2,42.10 ⁻⁹	80,08	1.51.10 ¹¹
900	-6,04.10 ⁻¹⁰	2,11.10 ⁻⁹	80,16	1.32.10 ¹¹
1000	-5,88.10 ⁻¹⁰	1,92.10 ⁻⁹	80,08	1.16.10 ¹¹
2000	-4,68.10 ⁻¹⁰	7,71.10 ⁻¹⁰	79,89	4.67.10 ¹⁰
4000	-2,65.10 ⁻¹⁰	2,24.10 ⁻¹⁰	77,93	1.35.10 ¹⁰
6000	-1,61.10 ⁻¹⁰	9,04.10 ⁻¹¹	72,97	5.49.10 ⁹
8000	-1,07.10 ⁻¹⁰	4,59.10 ⁻¹¹	68,84	2.79.10 ⁹
10000	-7,81.10 ⁻¹¹	2,65.10 ⁻¹¹	62,15	1.61.10 ⁹

Tablo 6.11 incelendiğinde 50 kHz’ den itibaren kapasite değerleri negatife kaymıştır. 1000 kHz’ ye kadar kapasite değerleri negatife kayarak, ortalama -6.10¹⁰ F değerinde nispeten sabit kalmıştır. 1000 kHz’den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Bu yüksek frekans değerine kadar kapasitenin negatif değerini koruması, numunenin kararlı bir negatronik malzeme olma ihtimalini artırır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte 85,26 Ω’ dan 62,15 Ω’ a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz’ de 1,24.10¹³ eV⁻¹cm⁻² iken 10000 kHz’ de 1,61.10⁹ eV⁻¹cm⁻² değerine inmiştir.

Tablo 6.13. TiO₂-GR(0,20g)/CdS fotoanotun frekansa bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

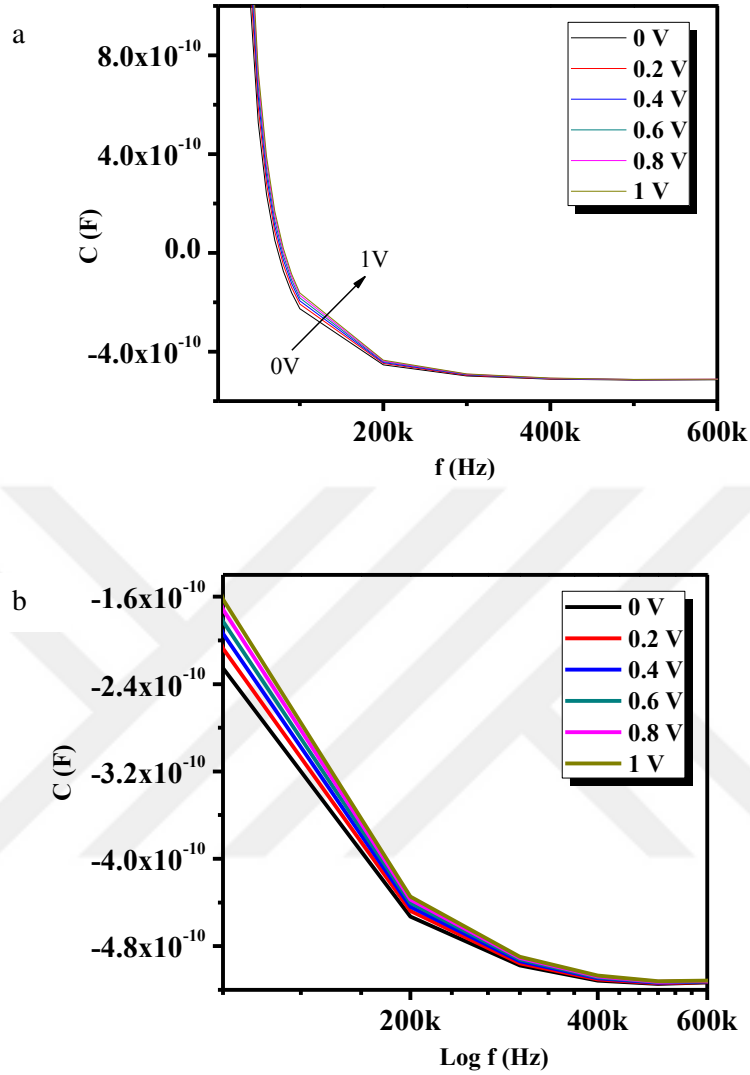
f (kHz)	C_{min} (F)	(G/ω)_{max} (F)	R_s (Ω)	D_{it} (eV⁻¹cm⁻²)
10	2,60.10 ⁻⁹	2,12.10 ⁻⁷	77,55	1.28.10 ¹³
50	-3,81.10 ⁻¹⁰	4,30.10 ⁻⁸	74,46	2.61.10 ¹²
100	-5,65.10 ⁻¹⁰	2,15.10 ⁻⁸	74,04	1.31.10 ¹²
200	-6,38.10 ⁻¹⁰	1,04.10 ⁻⁸	70,90	6.81.10 ¹¹
300	-6,44.10 ⁻¹⁰	6,94.10 ⁻⁹	70,74	4.51.10 ¹¹
400	-6,41.10 ⁻¹⁰	5,17.10 ⁻⁹	70,50	3.38.10 ¹¹
500	-6,35.10 ⁻¹⁰	4,42.10 ⁻⁹	70,41	2.68.10 ¹¹
600	-6,37.10 ⁻¹⁰	3,41.10 ⁻⁹	70,23	2.21.10 ¹¹
700	-6,28.10 ⁻¹⁰	2,89.10 ⁻⁹	70,06	1.88.10 ¹¹
800	-6,17.10 ⁻¹⁰	2,49.10 ⁻⁹	69,99	1.62.10 ¹¹
900	-6,04.10 ⁻¹⁰	2,17.10 ⁻⁹	69,94	1.42.10 ¹¹
1000	-5,90.10 ⁻¹⁰	2,07.10 ⁻⁹	69,88	1.29.10 ¹¹
2000	-4,68.10 ⁻¹⁰	8,21.10 ⁻¹⁰	69,68	4.98.10 ¹¹
4000	-2,65.10 ⁻¹⁰	2,30.10 ⁻¹⁰	67,75	1.39.10 ¹¹
6000	-1,61.10 ⁻¹⁰	8,98.10 ⁻¹¹	64,08	5.44.10 ⁹
8000	-1,07.10 ⁻¹⁰	4,59.10 ⁻¹¹	60,26	2.71.10 ⁹
10000	-7,88.10 ⁻¹¹	2,65.10 ⁻¹¹	54,29	1.56.10 ⁹

Tablo 6.12 incelendiğinde 50 kHz’ den itibaren kapasite değerleri negatife kaymıştır. 1000 kHz’ ye kadar kapasite değerleri negatife kayarak, ortalama -6.10¹⁰ F değerinde nispeten sabit kalmıştır. 1000 kHz’den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Bu yüksek frekans değerine kadar kapasitenin negatif değerini koruması, numunenin kararlı bir negatronik malzeme olma ihtimalini artırır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte 77,55 Ω’ dan 54,29 Ω’ a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz’ de 1,28.10¹³ eV⁻¹cm⁻² iken 10000 kHz’ de 1,56.10⁹ eV⁻¹cm⁻² değerine inmiştir.

6.4.3. Voltaja Bağlı Admitans Karakterisitikleri

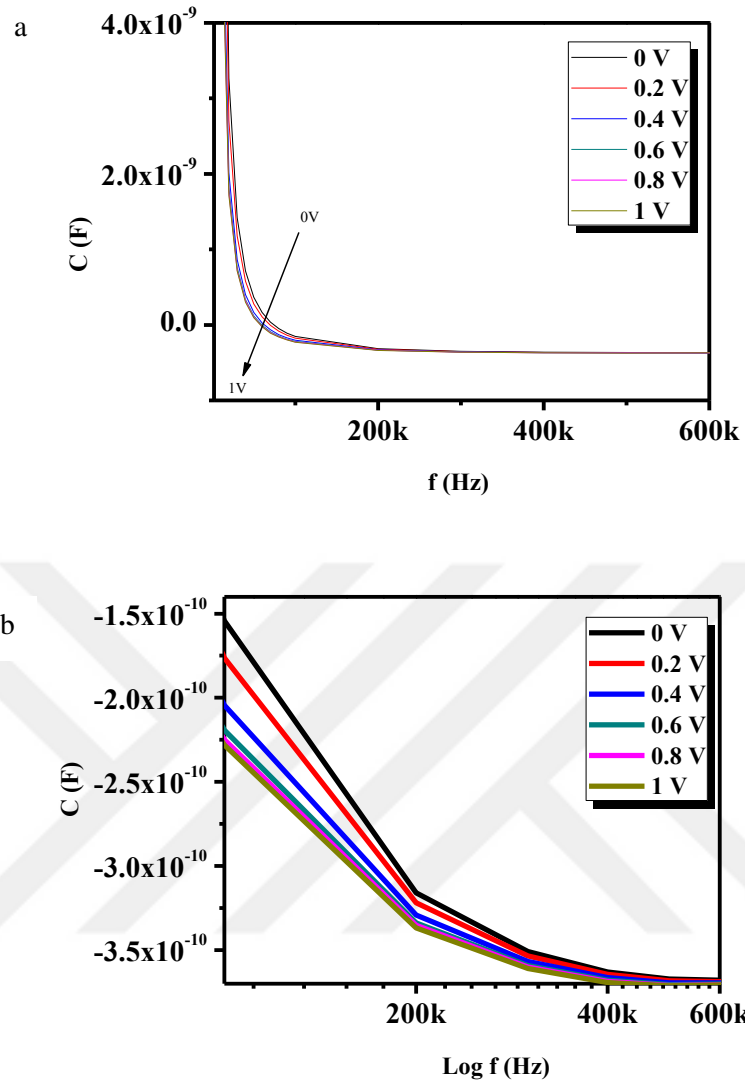
Sadece frekansa bağlı admitans analizi yapılarak negatronik malzemeler hakkında yeterli bilgi elde edilemez. Bu nedenle, üretilen malzemelerin voltaja bağlı admitans analizlerinin yapılması gerekir. Üretilen her bir numunenin kapasite-frekans (C-f) karakteristikleri; 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla, 2 kHz ile 10 MHz arasında yapılmıştır. Kapasite-frekans ölçümleri kullanılarak, iletkenlik-voltaj (G/ω -V) karakteristikleri incelenmiştir. Her bir voltaj değeri için ara yüzey durum yoğunluğu (D_{it}) ve seri direnç değeri hesaplanmıştır. Saf TiO_2 fotoanaot ile farklı oranlardaki TiO_2/GR nanokompozit yapılardan oluşan fotoanaotlara ait C-f, G/ω -f, D_{it} -f, R_s -f grafikleri ayrı ayrı çizilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar C-V analizlerinden elde edilen analizlerle karşılaştırılarak malzemelerin negatronik özellikleri hakkında önemli bilgilere ulaşılmıştır.

6.4.3.1.Kapasite-Frekans (C-f) Grafikleri



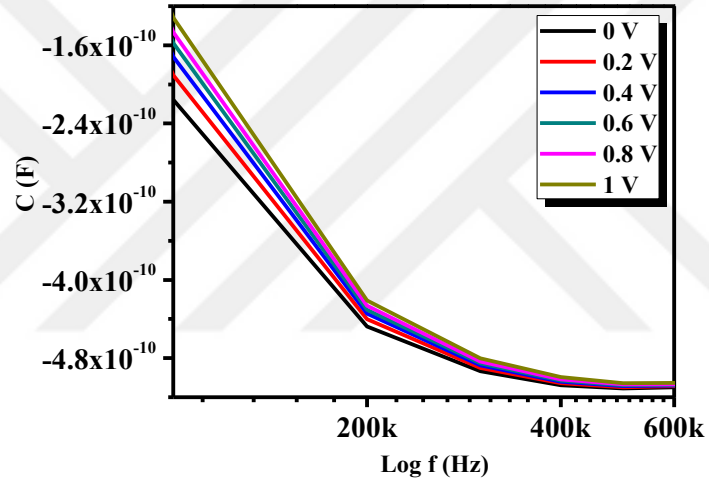
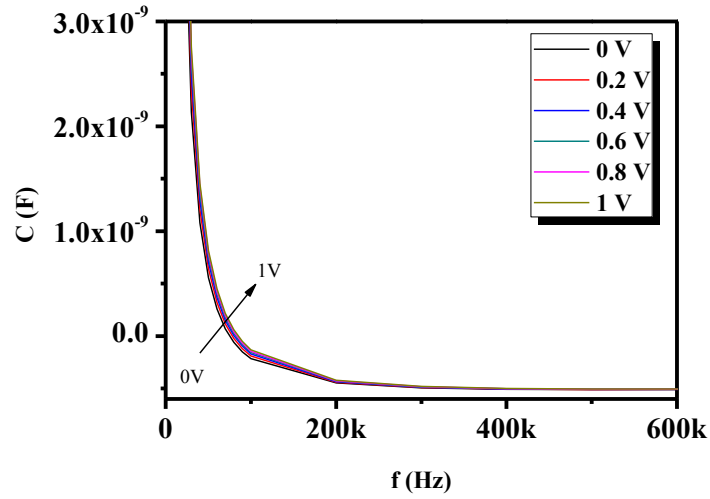
Şekil 6.69. (a) Saf TiO_2/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği

Saf TiO_2/CdS fotoanotun C-f grafiği incelendiğinde, 0-1 V aralığındaki bütün voltaj değerlerinde 80 kHz’ de kapasite negatif değere kaymıştır. Kapasite 500 kHz’ de minimum değerine ulaşırken bu frekansta iletkenlik maksimum değer almıştır. 0 V ‘den 1 V’ ye gidildikçe kapasite, $-5,14 \cdot 10^{-10}$ F’ den sıfıra doğru yaklaşarak $-5,10^{-10}$ F’ ye çıkmıştır. Voltajın artmasıyla birlikte, kapasitenin negatif değeri sıfıra doğru yaklaşarak artmıştır.



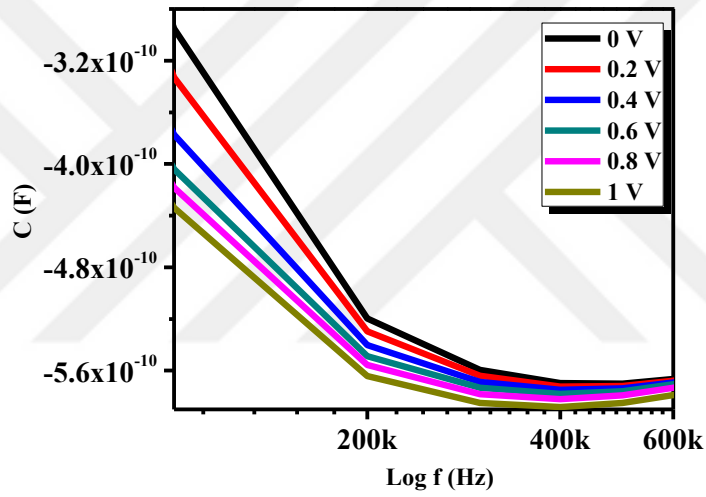
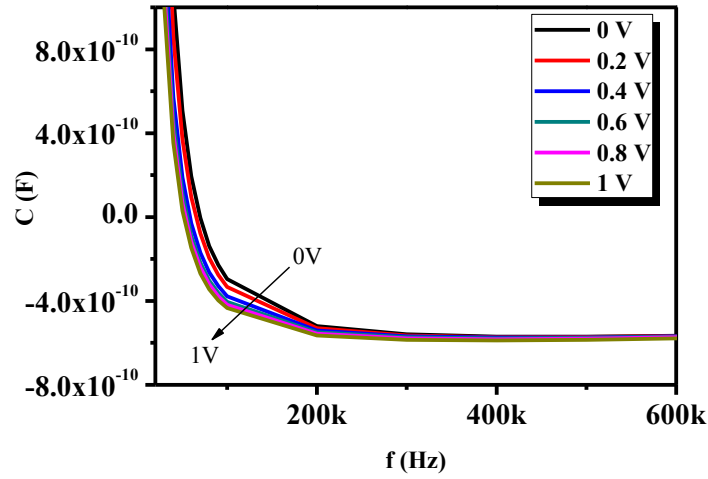
Şekil 6.70. (a) TiO₂-GR (0,04g)/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği

TiO₂-GR (0,04g)/CdS' nin C-f grafiği incelendiğinde, 0-1 V aralığında kapasite değerleri 60-80 kHz arasında negatife kaymıştır. Kapasite değeri 500 kHz' de minimum değerine ulaşır. Kapasite minimum olduğunda iletkenlik maksimum olur. Ancak saf TiO₂/CdS' den farklı olarak 0 V' den 1 V' ye doğru gidildikçe kapasite değerleri dahada negatife kayarak $-3,67 \cdot 10^{-10}$ F' den $-3,71 \cdot 10^{-10}$ F' ye ulaşır. Bu durum TiO₂-GR (0,04g)/CdS' nin negatronik özellik sergilemesinin bir sonucu olabilir.



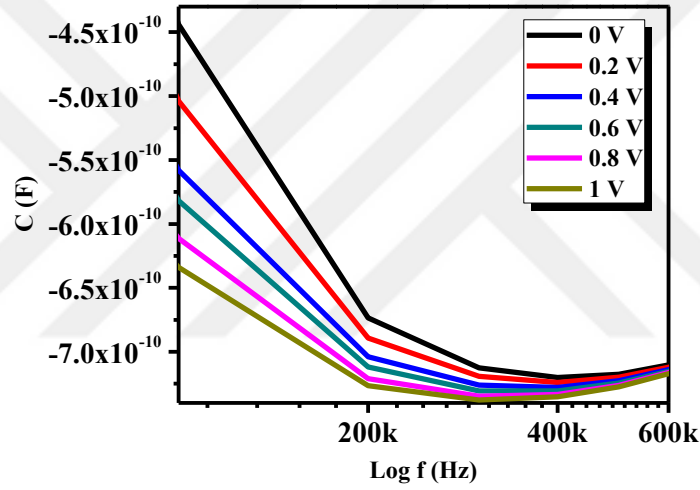
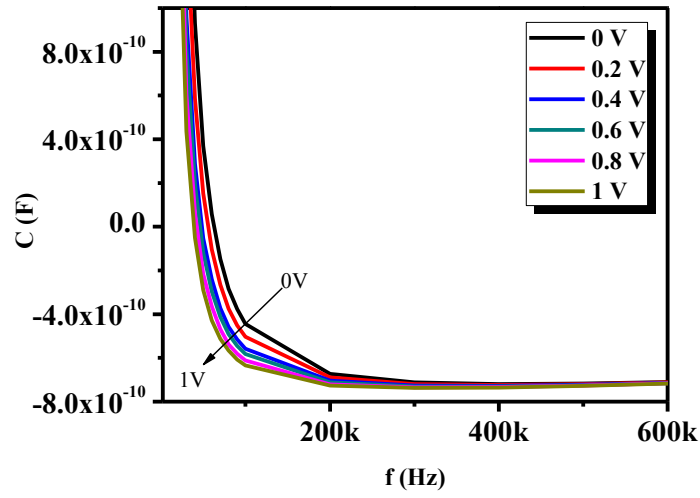
Şekil 6.71. $\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g)/CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği

$\text{TiO}_2\text{-GR (0,08g)/CdS}$ ' nin C-f grafiği incelendiğinde, 0-1 V arasında kapasite değerleri 80-90 kHz arasında negatife kaymıştır. Kapasite 500 kHz' de minimum değerine ulaşır. Kapaite minimum olduğunda iletkenlik maksimum olur. 0 V 'den 1 V' ye gidildikçe kapasite $-5,10 \cdot 10^{-10}$ F' den sıfıra doğru yaklaşarak $-5,05 \cdot 10^{-10}$ F' ye çıkmıştır. Voltajın artmasıyla birlikte, kapasitenin negatif değeri sıfıra doğru yaklaşarak artmıştır.



Şekil 6.72. TiO₂-GR (0,12g)/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği

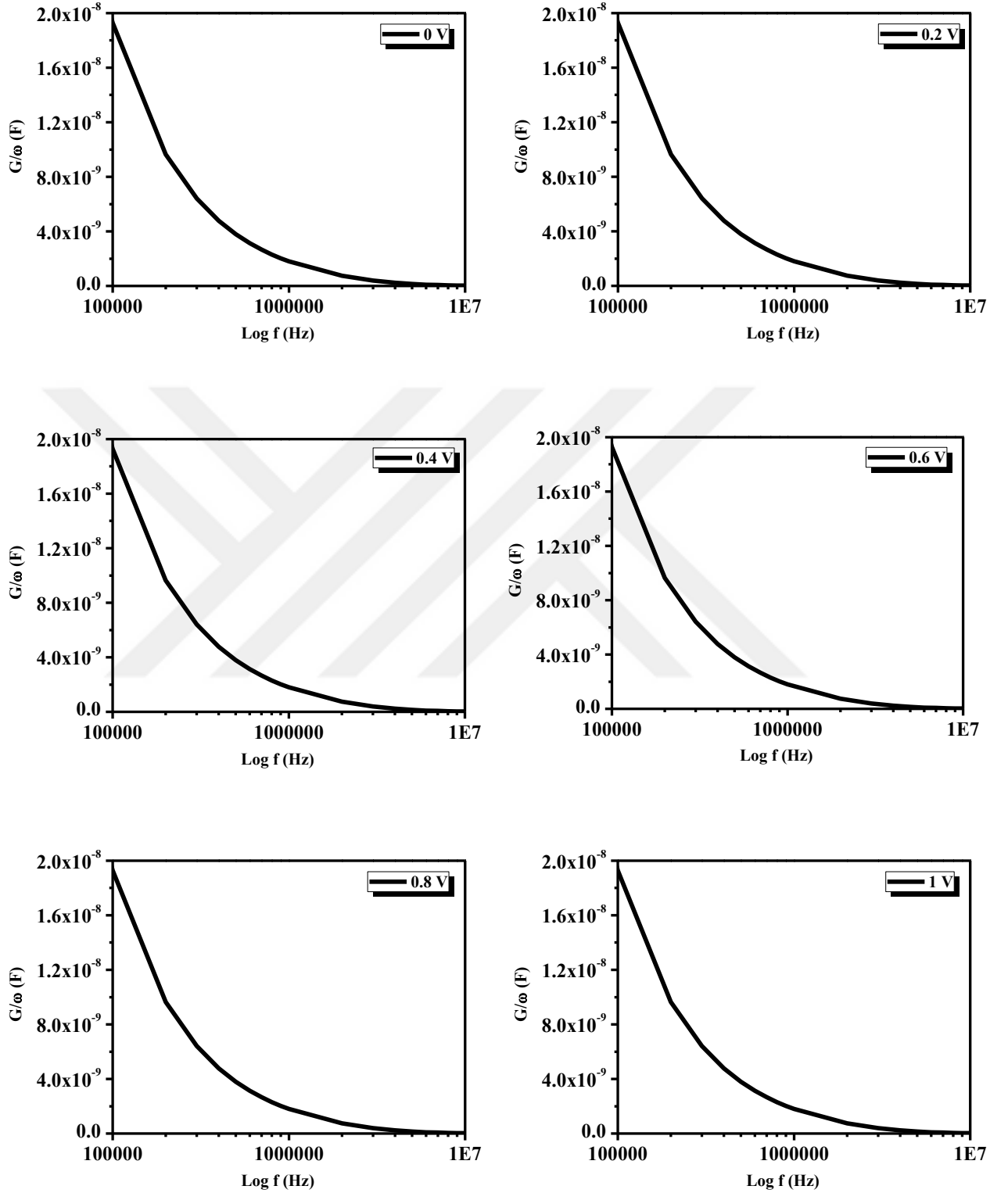
TiO₂-GR (0,12g)/CdS' nin C-f grafiği incelendiğinde, 0-1 V aralığında kapasite değerleri 60-70 kHz arasında negatife kaymıştır. Kapasite 400 kHz' de minimum değerine ulaşmıştır. Kapasite minimum olduğunda iletkenlik maksimum olur. Ancak saf TiO₂/CdS' den farklı olarak 0 V' den 1 V' ye doğru gidildikçe kapasite değerleri dahada negatife kayarak $-5,70 \cdot 10^{-10}$ F' den $-5,88 \cdot 10^{-10}$ F' ye ulaşır. Bu durum TiO₂-GR (0,12g)/CdS' nin iyi bir negatronik özellik sergilemesinin bir sonucu olabilir.



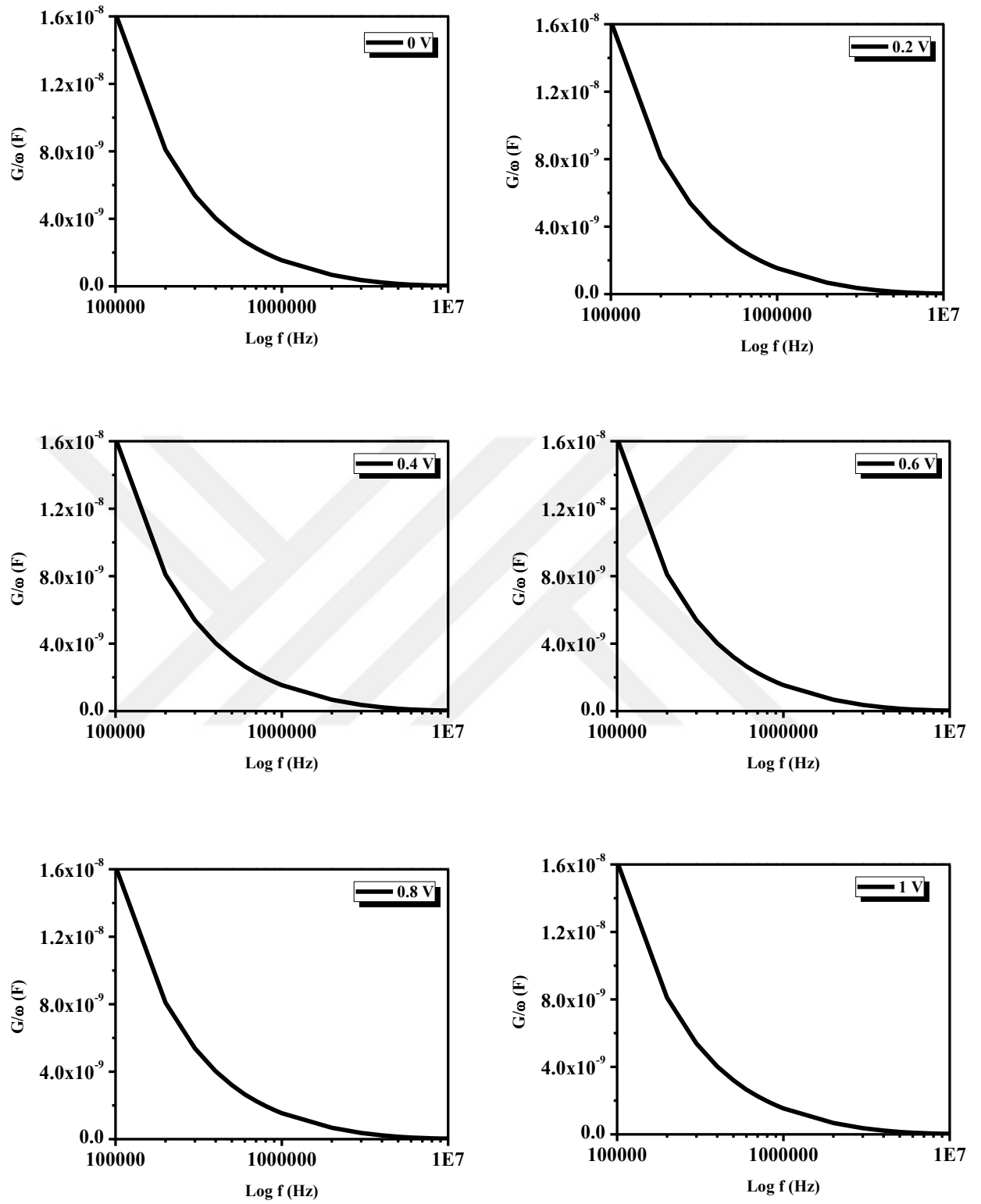
Şekil 6.73. TiO₂-GR (0,20g)/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen C-f grafiği (b) C-Log f grafiği

TiO₂-GR (0,20g)/CdS' nin C-f grafiği incelendiğinde, 0-1 V aralığında kapasite değerleri 50-70 kHz arasında negatife kaymıştır. Kapasite 400 kHz' de minimum değerine ulaşır. Kapasite minimum olduğunda iletkenlik maksimum olur. Ancak saf TiO₂/CdS' den farklı olarak 0 V' den 1 V' ye doğru gidildikçe kapasite değerleri dahada negatife kayarak $-7,20 \cdot 10^{-10}$ F' den $-7,37 \cdot 10^{-10}$ F' ye ulaşır. Bu durum TiO₂-GR (0,20g)/CdS' nin negatronik özellik sergilemesinin bir sonucu olabilir.

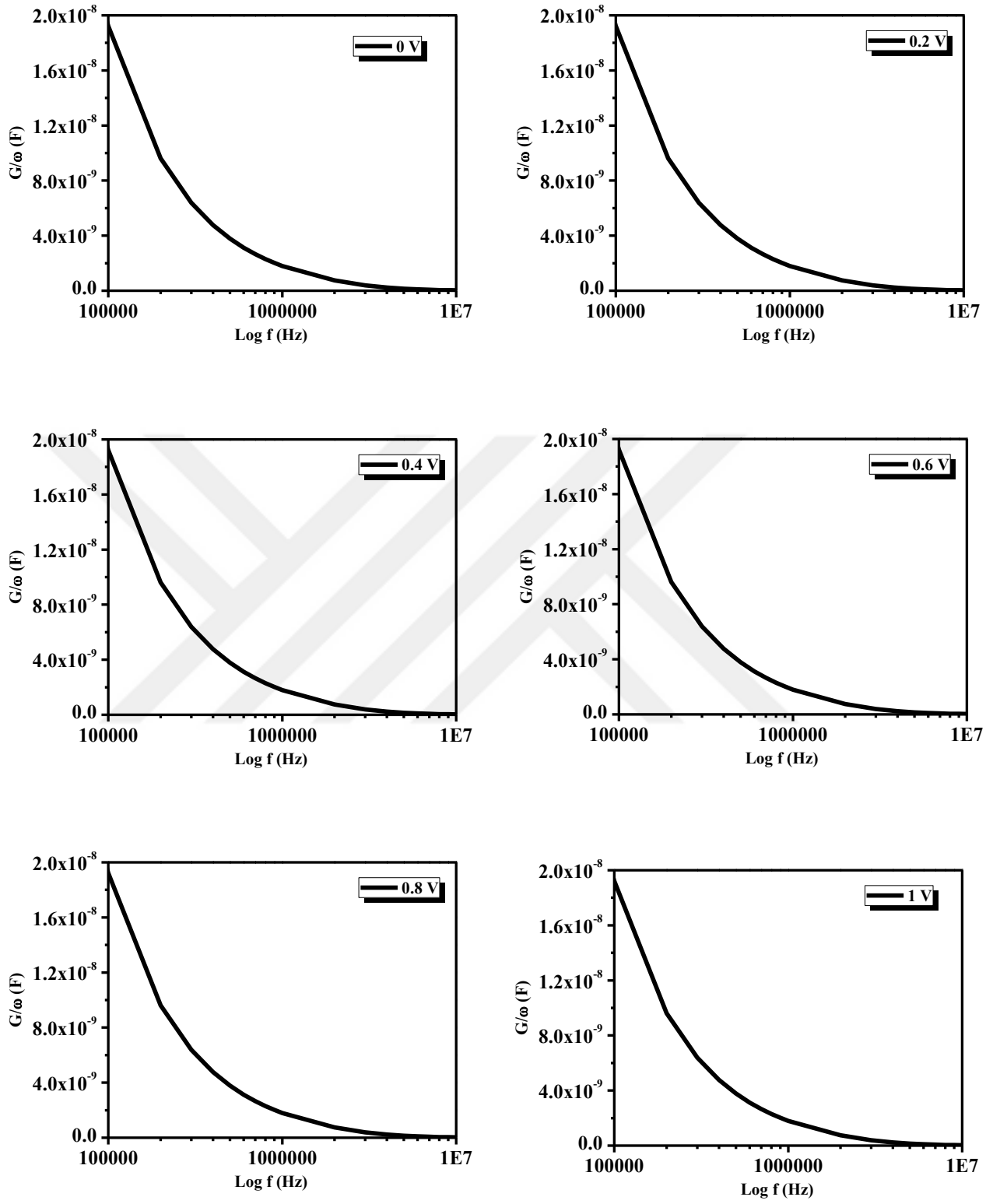
6.4.3.2. İletkenlik-Frekans (G/ω -f) Grafikleri



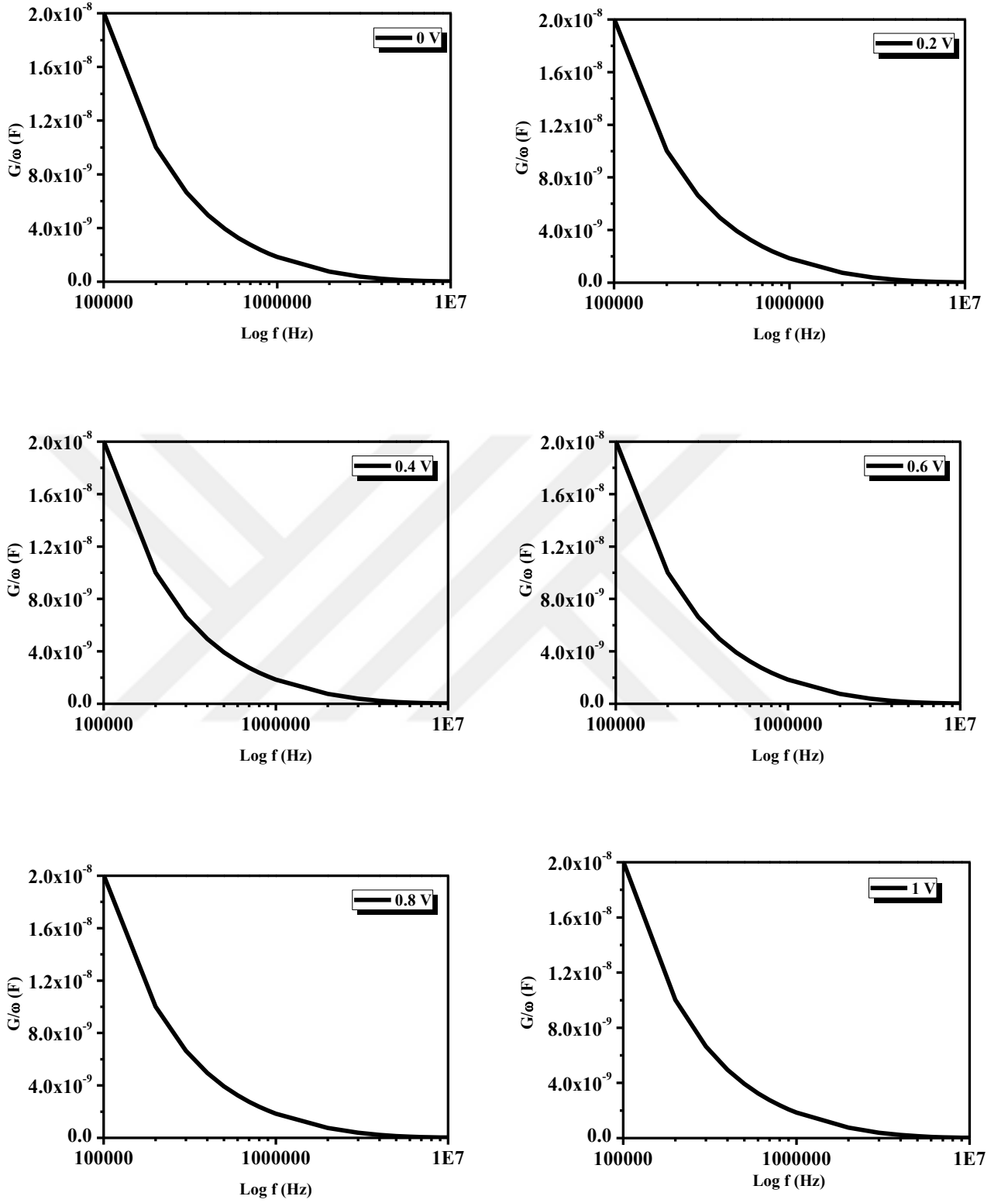
Şekil 6.74. Saf TiO_2/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen (G/ω)-f grafiği



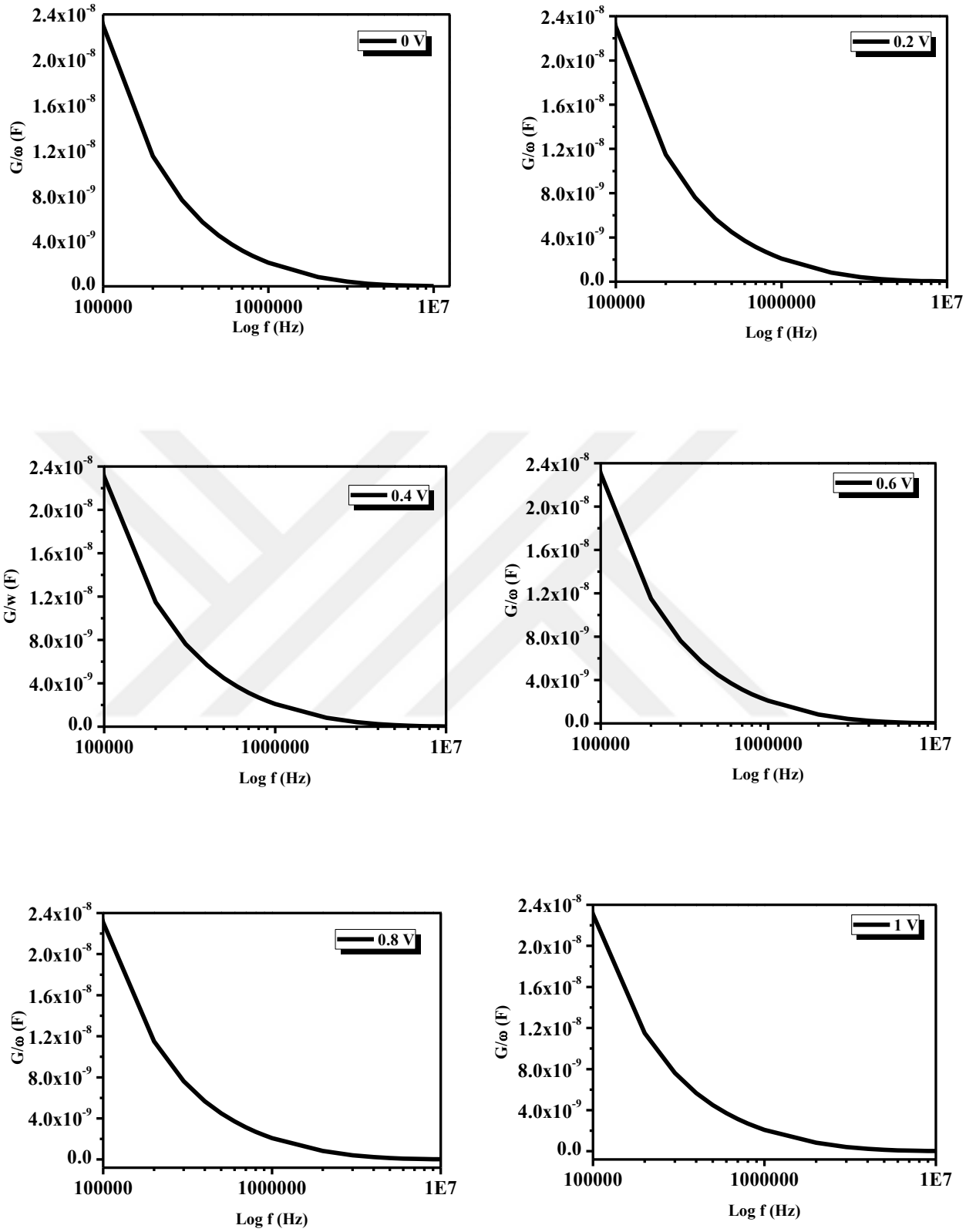
Şekil 6.75. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen (G/ω) -f grafiği



Şekil 6.76. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen (G/ω) -f grafiği



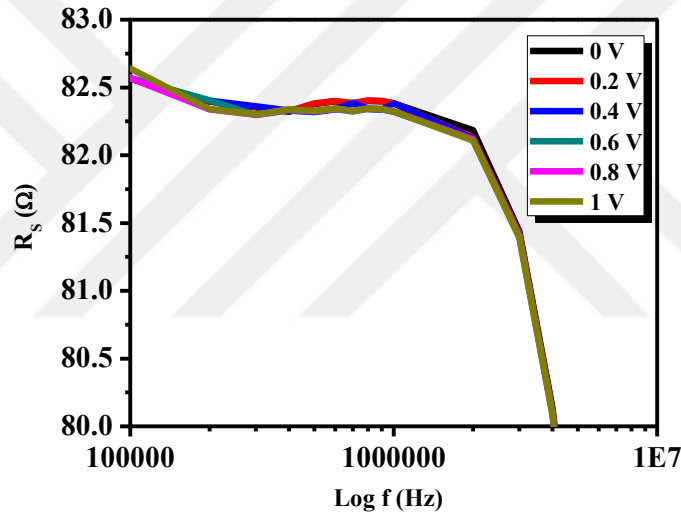
Şekil 6.77. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen (G/ω) -f grafiği



Şekil 6.78. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla ölçülen $(G/\omega)\text{-}f$ grafiği

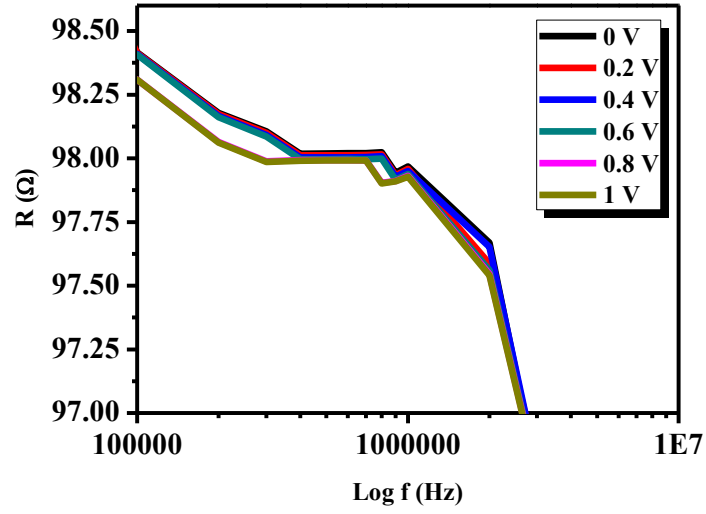
Şekil 6.74-6.78, saf TiO_2/CdS fotoanot ile farklı oranlarda hazırlanmış olan $\text{TiO}_2\text{-GR}/\text{CdS}$ fotoanotların $(G/\omega)\text{-f}$ grafikleridir. Numunelerin kapasitelerinin, minimum olduğu frekans değerlerine karşılık gelen maksimum iletkenlik değerleri $2,67.10^{-9}$ F ile $5,66.10^{-9}$ F aralığında olup birbirine yakındır. Tüm numunelerin iletkenlik değerleri, artan frekansla birlikte azalmaktadır. Ancak frekansın artmasıyla iletkenliğin düşmesi ilginçtir. Bu durum frekans arttıkça, taşıyıcıların taşıma sürecinin donmasıyla açıklanabilir. 0-1 V arasında her bir numunenin iletkenliği, 2 kHz-10MHz aralığında neredeyse aynı değeri almıştır. Bu durum iletkenliğin voltajdan bağımsız olduğunu göstermektedir.

6.4.3.3. Seri Direnç -Frekans ($R_s\text{-f}$) Grafikleri



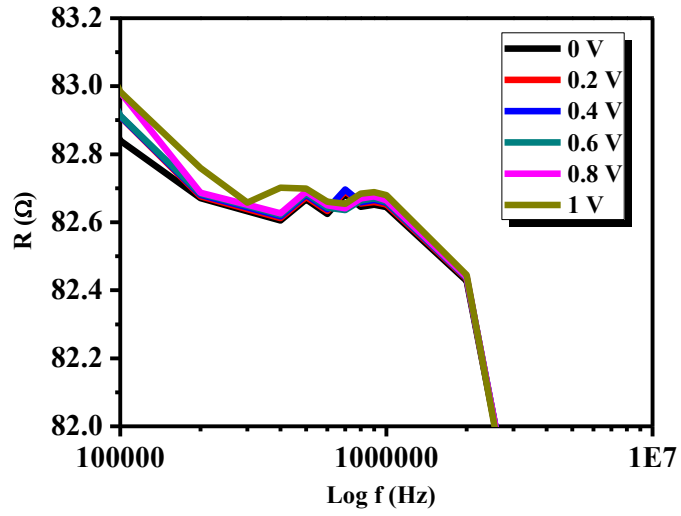
Şekil 6.79. Saf TiO_2/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log F}$ grafiği

$R_s\text{-Log F}$ grafiği incelendiğinde 0-1 V aralığında direnç değerleri neredeyse değişmemektedir. Frekansın artmasıyla, R_s bir miktar düşüş gösterse de direnç değerleri birbirine oldukça yakındır. Saf TiO_2/CdS için C-V ölçümlerinden hesaplanan direnç değerleri 45-47 Ω arasında iken C-f ölçümünden hesaplanan R_s değerleri 80-83 Ω arasındadır.



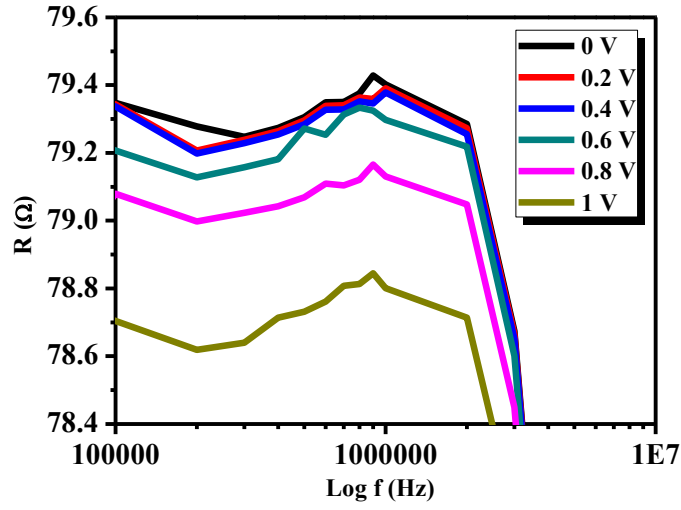
Şekil 6.80. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04 \text{ g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında R_s -Log F grafiği

R_s -Log F grafiği incelendiğinde, frekansın artmasıyla birlikte seri direnç değerleri neredeyse birbirine eşittir. Voltaj arttıkça R_s bir miktar düşüş gösterse de değerler birbirine oldukça yakındır. Direnç değeri, 800 kHz civarında küçük bir pik verdikten sonra tekrar aynı seviyesine ulaşmıştır. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04 \text{ g})/\text{CdS}$ için C-V ölçümlerinden hesaplanan direnç değerleri 78-117 Ω arasında iken C-f ölçümünden hesaplanan R_s değerleri 97-99 Ω arasındadır. Dolayısıyla C-V ve C-f ölçümlerinden hesaplanan R_s değerleri birbirleriyle uyumludur.



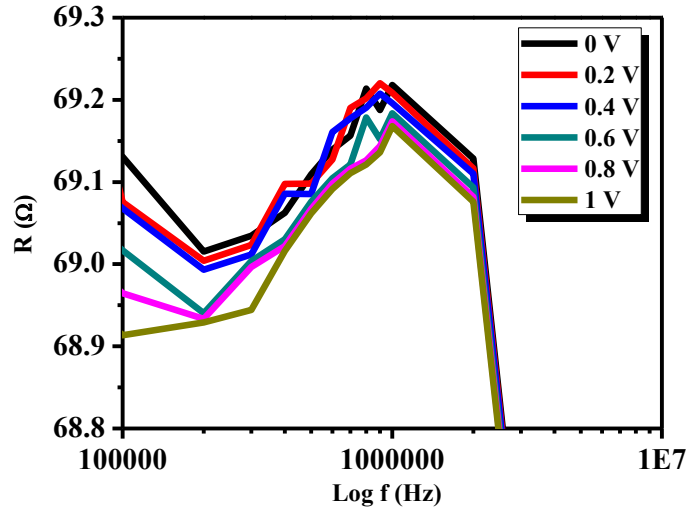
Şekil 6.81. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08 \text{ g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında $R_s\text{-Log } F$ grafiği

$R_s\text{-Log } F$ grafiği incelendiğinde 0-1 V aralığında seri direnç neredeyse aynı davranışı sergilemiştir. Frekansın artmasıyla R_s bir miktar düşüş gösterse de direnç değerleri neredeyse sabittir. 500 kHz civarında küçük bir pik verdikten sonra tekrar aynı seviyesine ulaşmıştır. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08 \text{ g})/\text{CdS}$ için C-V ölçümlerinden hesaplanan direnç değerleri 88-218 Ω arasında iken C-f ölçümünden hesaplanan R_s değerleri 80-82 Ω arasındadır.



Şekil 6.82. TiO₂-GR(0,12 g)/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında R_s-Log F grafiği

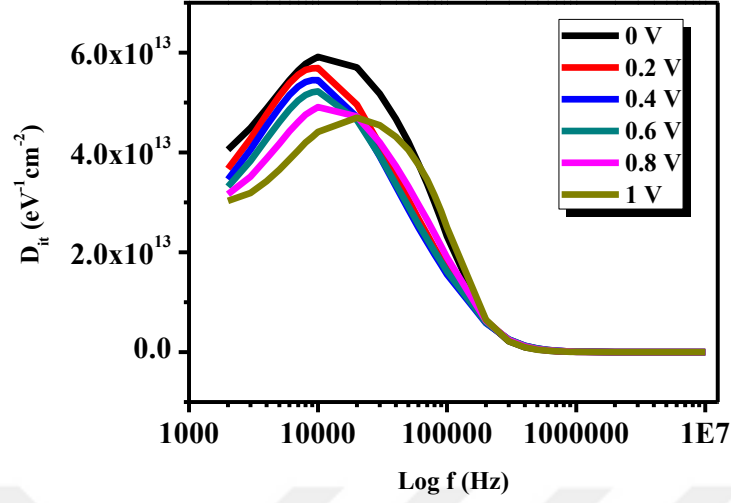
R_s-Log F grafiği incelendiğinde, diğer numunelerde olduğu gibi frekansın artmasıyla birlikte R_s neredeyse sabit kalmıştır. Ancak bu numunede; diğer numunelerden farklı olarak, voltajın artmasıyla birlikte seri direnç değerlerinde azalma göze çarpmaktadır. Ayrıca 900 kHz civarında küçük bir pik verdikten sonra direnç tekrar aynı seviyesine ulaşmıştır. TiO₂-GR(0,12 g)/CdS için C-V ölçümlerinden hesaplanan direnç değerleri 62-85 Ω arasında iken C-f ölçümünden hesaplanan R_s değerleri 78-80 Ω arasındadır. Dolayısıyla C-V ve C-f ölçümlerinden hesaplanan R_s değerleri birbirleriyle uyumludur.



Şekil 6.83. TiO₂-GR(0,20 g)/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında R_s-Log F grafiği

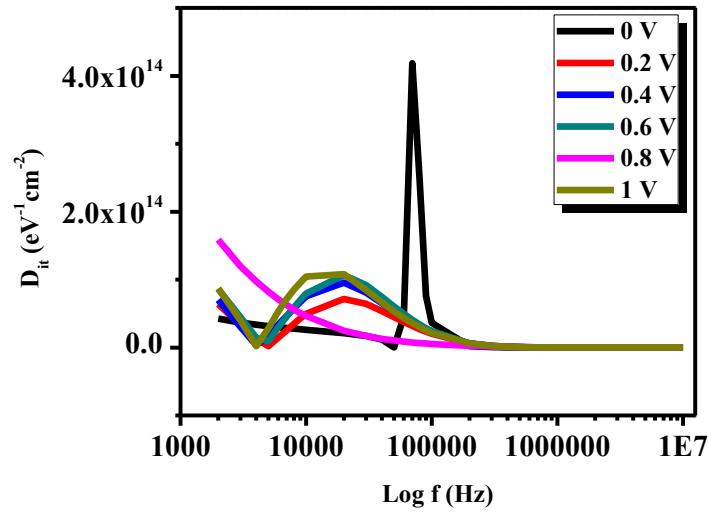
TiO₂-GR(0,20 g)/CdS numunesi için, R_s öncelikle bir miktar düşmekte, 200 kHz' de ise tekrar artarak maksimum bir değere ulaştıktan sonra, 900 kHz civarında tekrar düşmektedir. Voltajın artmasıyla birlikte seri direnç düşmüştür. Ancak bütün bu azalıp artmalar oldukça dar bir aralıkta gerçekleşmektedir. Dolayısıyla R_s değeri frekansın artmasıyla birlikte neredeyse sabit kalmıştır. TiO₂-GR(0,20 g)/CdS için C-V ölçümlerinden hesaplanan direnç değerleri 54-77 Ω arasında iken C-f ölçümünden hesaplanan R_s değerleri 68-70 Ω arasındadır. Dolayısıyla C-V ve C-f ölçümlerinden hesaplanan R_s değerleri birbirleriyle uyumludur.

6.4.3.4. Ara Yüzey Durum Yoğunluğu – Frekans (D_{it} -f) Grafikleri



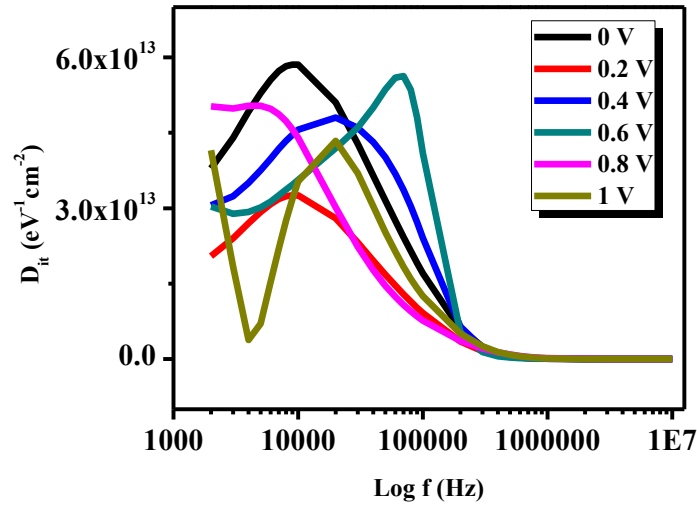
Şekil 6.84. Saf TiO_2/CdS fotoanotun 0-1 V aralığında D_{it} -Log F grafiği

Şekil 6.84, saf TiO_2/CdS fotoanotun, voltaja bağlı admitans ölçümlerinden (C-f) elde edilen D_{it} değerlerinin frekansa karşı çizilmiş grafiğidir. D_{it} değerleri 10 kHz' ye kadar sürekli bir artış göstermiştir. D_{it} değerleri 10 kHz' de maksimum noktaya ulaşmış, daha sonra frekansın artmasıyla birlikte düşmüştür. Frekansın artmasıyla birlikte D_{it} değerlerindeki düşüş; ara yüzey durumlarının, düşük frekanslarda uygulanan voltajın sinyalini takip etmeleri ancak yüksek frekanslarda sinyali takip edememelerinden kaynaklanır. C-V ölçümlerinin 10 kHz-10MHz, C-f ölçümlerin ise 2 kHz-10MHz arasında olduğu göz önüne alındığında, C-V ve C-f ölçümlerinden elde edilen grafiğin oldukça uyumlu olduğu görülür. Her iki ölçümden elde edilen D_{it} değerleri 10 kHz' den sonra düşmeye başlar. 10 kHz' de C-V ölçümünden elde edilen D_{it} değeri $2,14.10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$, C-f ölçümünden elde edilen değer ise $5,69.10^{13} eV^{-1} cm^{-2}$ dir. Her iki değer 10^{13} mertebesinde olup birbiriyle uyumludur.



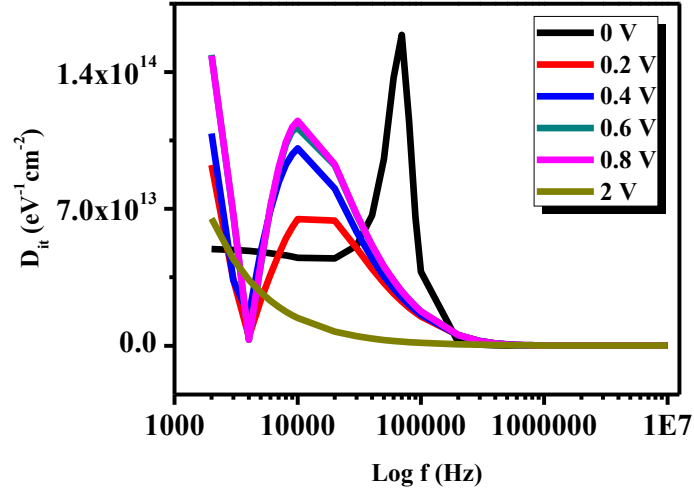
Şekil 6.85. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında D_{it} -Log F grafiği

Şekil 6.85, $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g) /CdS fotoanotun 0-1 V aralığındaki D_{it} -Log F grafiğidir. Grafik incelendiğinde 0 V’ de negatif kapasitansa geçiş frekansı olan 70 kHz’ de karakteristik bir pik vermekte daha sonra kararlı seviyeye geri dönmektedir. 0 V’ de görülen bu durum diğer voltaj değerlerinde gözlenmemektedir. 0,2 ile 1 V arasında, D_{it} değeri 10-20 kHz civarında zayıf bir pik verdikten sonra, frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır. 0 V’ de görülen bu karakteristik pik, voltajdan bağımsız olarak negatif kapasiteye geçerken yapı içerisinde oluşan impakt iyonizasyonuyla açıklanabilir. İmpakt iyonizasyonu KNDGP’ de çoklu eksiton oluşumu sağlayarak akımın artmasını sağlar. Literatürde daha önce gözlenmemiş olan bu pik, negatronik malzemeler için ayırt edici bir özellik olabilir. Bu pik $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04 g)/CdS fotoanotun iyi bir negatronik olduğunu gösterebilir. Ayrıca bu numunenin KNDGP verimi % 0,245, saf TiO_2/CdS fotoanotun verimi ise % 0,085 dir. Dolayısıyla yapı içinde gözlenen NC etkisi, yarı iletken içerisine yük enjeksiyonuyla değil impakt iyonizasyonu yoluyla oluşur. Bu açıdan bakıldığında $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,04g) nanokompozit yapıdaki negatronik özellikli malzemenin, KNDGP’ de fotoanaot olarak kullanılması pilin verimi üzerinde önemli bir avantaj sağlar.



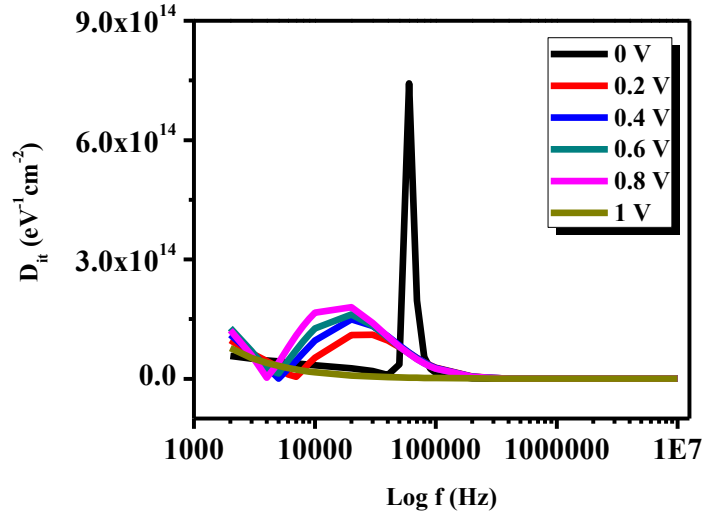
Şekil 6.86. TiO₂-GR(0,08g) /CdS fotoanotun 0-1 V aralığında D_{it}-Log F grafiği

Şekil 6.86, TiO₂-GR (0,08 g) /CdS fotoanotun 0-1 V aralığındaki D_{it}-Log F grafiğidir. Grafik incelendiğinde D_{it} değerleri 10-20 kHz' ye kadar sürekli bir artış göstermiştir. Ancak daha sonra frekansın artmasıyla birlikte düşmüştür. Numunenin D_{it}-Logf karakteristiği, saf TiO₂/CdS yapıya benzerlik göstermektedir. TiO₂-GR(0,04 g)/CdS numunesinde görülen 0 V' deki karakteristik pik bu numunede gözlenmemiştir. Bu durum, üretim sırasında optimum şartların sağlanamamış olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca bu numunenin KNDGP verimi % 0,173 olup diğer numunelerden oldukça düşüktür.



Şekil 6.87. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında D_{it} -Log F grafiği

Şekil 6.87, $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,12 g) /CdS fotoanotun 0-1 V aralığındaki D_{it} -Log F grafiğidir. Grafik incelendiğinde 0 V' de ve tam negatif kapasitansa geçiş frekansı olan 70 kHz' de karakteristik bir pik vermekte daha sonra kararlı seviyeye geri dönmektedir. Bu durum diğer voltaj değerlerinde gözlenmemektedir. 0,2 ile 1 V arasında, D_{it} değeri 10 kHz civarında bir pik verdikten sonra, frekansın artmasıyla birlikte düşmektedir. 0 V' de görülen bu karakteristik pik, negatif kapasiteye geçerken impakt iyonizasyonu nedeniyle ara yüzey durumlarının yeniden düzenlenmesi sonucu oluşmuş olabilir. Bu pik $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,12 g)/CdS fotoanotun iyi bir negatronik olduğunu gösterebilir. Ayrıca bu numunenin KNDGP verimi % 0,298 olup TiO_2/CdS fotoanotun veriminden (% 0,085) oldukça yüksektir.



Şekil 6.88. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotun 0-1 V aralığında D_{it} -Log F grafiği

Şekil 6.88, $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20 g) /CdS fotoanotun 0-1 V aralığındaki D_{it} -Log F grafiğidir. Grafik incelendiğinde 0 V’ de ve tam negatif kapasitansa geçiş frekansı olan 60 kHz’ de karakteristik bir pik vermekte daha sonra kararlı seviyeye geri dönmektedir. Bu durum diğer voltaj değerlerinde gözlenmemektedir. 0,2 ile 1 V arasında, D_{it} değeri 20 kHz civarında bir pik verdikten sonra, frekansın artmasıyla birlikte düşmektedir. 0 V’ de görülen bu karakteristik pik, negatif kapasiteye geçerken ara yüzey durumlarının yeniden düzenlenmesi sonucu oluşmuş olabilir. Bu pik $\text{TiO}_2\text{-GR}$ (0,20 g) /CdS fotoanotun iyi bir negatronik olduğunu gösterebilir. Ayrıca bu numunenin KNDGP verimi % 0,233 olup TiO_2/CdS fotoanotun veriminden oldukça yüksektir.

Voltaja bağlı admitans analizlerinden elde edilen; minimum kapasitans ($C_{\min}$), maksimum iletkenlik $(G/\omega)_{\max}$, R_s ve D_{it} değerleri ile bu değerlerin ölçüldüğü frekanslar her bir numune için ayrı ayrı tablo 6.14-6.18’ de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 6.14. Saf TiO₂/CdS fotoanotun voltaja bağı admıtans ölçümlelerinden elde edilen sonuçlar

V(V)	f (kHz)	C _{min} (F)	(G/ω) _{max} (F)	R _s (Ω)	D _{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)
0	500	-5,14.10 ⁻¹⁰	3,79.10 ⁻⁹	82,37	5,17.10 ¹¹
0,2	500	-5,14.10 ⁻¹⁰	3,79.10 ⁻⁹	82,38	6,83.10 ¹¹
0,4	500	-5,13.10 ⁻¹⁰	3,79.10 ⁻⁹	82,31	7,13.10 ¹¹
0,6	500	-5,12.10 ⁻¹⁰	3,79.10 ⁻⁹	82,32	6,99.10 ¹¹
0,8	500	-5,11.10 ⁻¹⁰	3,79.10 ⁻⁹	82,32	6,25.10 ¹¹
1	500	-5,11.10 ⁻¹⁰	3,79.10 ⁻⁹	82,32	4,94.10 ¹¹

Tablo 6.15. TiO₂-GR(0,04g)/CdS fotoanotun voltaja bağı admıtans ölçümlelerinden elde edilen sonuçlar

V(V)	f (kHz)	C _{min} (F)	(G/ω) _{max} (F)	R _s (Ω)	D _{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)
0	600	-3,67.10 ⁻¹⁰	2,65.10 ⁻⁹	98,71	6,79.10 ¹⁰
0,2	500	-3,68.10 ⁻¹⁰	2,67.10 ⁻⁹	98,80	6,28.10 ¹¹
0,4	500	-3,69.10 ⁻¹⁰	2,67.10 ⁻⁹	98,81	5,72.10 ¹¹
0,6	500	-3,70.10 ⁻¹⁰	2,67.10 ⁻⁹	98,71	5,20.10 ¹¹
0,8	500	-3,70.10 ⁻¹⁰	2,67.10 ⁻⁹	98,61	7,70.10 ¹¹
1	500	-3,71.10 ⁻¹⁰	2,67.10 ⁻⁹	98,61	5,61.10 ¹¹

Tablo 6.16. TiO₂-GR(0,08g)/CdS fotoanotun voltaja bağı admıtans ölçümlelerinden elde edilen sonuçlar

V(V)	f (kHz)	C _{min} (F)	(G/ω) _{max} (F)	R _s (Ω)	D _{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)
0	500	-5,10.10 ⁻¹⁰	3,78.10 ⁻⁹	82,66	6,79.10 ¹⁰
0,2	500	-5,09.10 ⁻¹⁰	3,78.10 ⁻⁹	82,67	6,28.10 ¹¹
0,4	500	-5,08.10 ⁻¹⁰	3,78.10 ⁻⁹	82,68	5,72.10 ¹¹
0,6	500	-5,07.10 ⁻¹⁰	3,78.10 ⁻⁹	82,68	5,20.10 ¹¹
0,8	500	-5,06.10 ⁻¹⁰	3,78.10 ⁻⁹	82,69	7,70.10 ¹¹
1	500	-5,05.10 ⁻¹⁰	3,78.10 ⁻⁹	82,69	5,61.10 ¹¹

Tablo 6.17. TiO₂-GR(0,12g)/CdS fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

V(V)	f (kHz)	C _{min} (F)	(G/ω) _{max} (F)	R _s (Ω)	D _{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)
0	500	-5,70.10 ⁻¹⁰	3,93.10 ⁻⁹	79,30	1,06.10 ¹¹
0,2	400	-5,72.10 ⁻¹⁰	4,95.10 ⁻⁹	79,26	1,22.10 ¹²
0,4	500	-5,73.10 ⁻¹⁰	3,93.10 ⁻⁹	79,28	6,61.10 ¹¹
0,6	400	-5,78.10 ⁻¹⁰	4,96.10 ⁻⁹	79,18	1,08.10 ¹²
0,8	400	-5,82.10 ⁻¹⁰	4,96.10 ⁻⁹	79,04	1,08.10 ¹²
1	400	-5,88.10 ⁻¹⁰	4,98.10 ⁻⁹	78,71	3,57.10 ¹¹

Tablo 6.18. TiO₂-GR(0,20g)/CdS fotoanotun voltaja bağılı admitans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

V(V)	f (kHz)	C _{min} (F)	(G/ω) _{max} (F)	R _s (Ω)	D _{it} (eV ⁻¹ cm ⁻²)
0	400	-7,20.10 ⁻¹⁰	5,67.10 ⁻⁹	69,06	9,52.10 ¹⁰
0,2	400	-7,23.10 ⁻¹⁰	5,66.10 ⁻⁹	69,09	7,54.10 ¹¹
0,4	400	-7,27.10 ⁻¹⁰	5,66.10 ⁻⁹	69,08	7,04.10 ¹¹
0,6	400	-7,30.10 ⁻¹⁰	5,66.10 ⁻⁹	69,03	7,09.10 ¹¹
0,8	300	-7,34.10 ⁻¹⁰	7,62.10 ⁻⁹	68,99	1,56.10 ¹²
1	300	-7,37.10 ⁻¹⁰	7,62.10 ⁻⁹	68,94	5,44.10 ¹¹

Tablolar incelendiğinde bütün numuneler 300-500 kHz arasında minimum kapasite ve maksimum iletkenlik değerine ulaşmıştır. Tablo incelendiğinde saf TiO₂/CdS ve TiO₂-GR(0,08g)/CdS yapıda voltaj artarken kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Bu numunelerde görülen negatif kapasitans FTO' dan yarı iletkene enjekte olan yüklerin etkisiyle oluşan indüktif etkiden kaynaklanmış olacağı tahmin edilmektedir. Ancak diğer numunelerde ise voltajla birlikte kapasite daha da negatife kaymıştır. Bu durum impakt iyonizasyonu ile oluşan negatif kapasite etkisinin, indüktif etkiye göre daha baskın olmasıyla açıklanabilir. Ancak iletkenlik değerleri nispeten sabit olsada TiO₂-GR(0,12g)/CdS ve TiO₂-GR(0,20g)/CdS numunelerinde, kapasite negatife kayarken iletkenlik değeri artmıştır. Bu sonuçlar üretilen nano kompozit malzemelerin voltaja karşı anahtarlama yapamadığının bir göstergesi olabilir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında öncelikli amacımız negatif kapasitansa sahip C tipi nano negatronik malzemelerin üretilmesidir. İkincil hedefimiz ise üretilen nano negatronik malzemelerin kuantum nokta duyarlı güneş pillerinde (KNDGP) fotoanot olarak kullanılmasını sağlamaktır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak hidrotermal yöntemle saf TiO_2 nano parçacıklar ve farklı oranlarda grafen katkılanmasıyla $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})$ şeklinde dört farklı nanokompozit yapı elde edilmiştir. Bu nanokompozit yapıların yüzeyi SILAR yöntemi kullanılarak CdS kuantum noktalar ile kaplanmıştır. Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri XRD, FTIR, SEM ve EDX analizleri yapılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Öncelikle doğal grafit tozları kimyasal yükseltgenme işleminden geçirilerek modifiye Hummers metodu ile grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Sentezlenen GO' nun XRD analizi incelendiğinde, doğal grafitin $2\theta=26,5^\circ$ 'deki karakteristik kırınım pikinin başarılı bir yükseltgenme işleminin ardından $2\theta=10,99^\circ$ civarına kaydığı gözlenmiştir. Pikteki bu kaymanın en önemli nedeni; oksijen içerikli fonksiyonel grupların yükseltgenmeyi sağlaması için, grafit tabakaları arasına girerek düzlemler arası mesafeyi (d) artırmasından kaynaklanır. Grafitin düzlemler arası mesafesi $3,35 \text{ \AA}$ iken, tabakaları arasına fonksiyonel grupların girdiği GO' nun ise $8,26 \text{ \AA}$ dır. Kırınım pikindeki bu kayma; grafit tabakaları arasına fonksiyonel içerikli grupların girdiğini, böylece grafitin yükseltgenerek başarılı bir şekilde GO' nun üretildiğini gösterir. Saf TiO_2 nano parçacıklara ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde, tetragonal kristal yapıdaki anataz TiO_2 'ye ait $2\theta=25,36^\circ$, $2\theta=48^\circ$, $2\theta=61,48^\circ$, $2\theta=81,37^\circ$ de sırasıyla (101), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. Anataz TiO_2 ' nin en güçlü piki $2\theta=25,36^\circ$ deki (101) düzlemine ait piktir (JCPDS 21-1272). XRD sonuçlarına göre, üretilen saf TiO_2 anataz yapıdadır.

$\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})$ nano kompozit yapılara ait XRD analizleri incelendiğinde, tüm numunelerde $2\theta=25,54^\circ$, $2\theta=47,92^\circ$, $2\theta=61,73^\circ$, $2\theta=81,79^\circ$ de sırasıyla (101), (200), (213), (303) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. Bu pikler anataz yapıdaki saf TiO_2 ' de gözlenen pikler ile neredeyse aynıdır. XRD analizlerinde GO' ya ait $2\theta=10,99^\circ$ pik gözden kaybolmuştur. Ancak TiO_2/GR nano kompozit yapılarda grafene ait bir pik de gözlenmemektedir. Bunun sebebi,

grafenin $2\theta=26^\circ$ daki düşük yoğunluklu pikinin, anataz TiO_2 ' nin $2\theta=25,36^\circ$ deki güçlü piki ile üst üste binmesinden kaynaklanır. Bütün bu sonuçlar incelendiğinde GO' nun, hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde grafene indirgenerek hidrotermal süreç boyunca TiO_2/GR nano kompozit yapıların oluştuğu sonucuna varılır. Ayrıca üretilen bütün nanokompozit yapıların kristal büyüklüğünün (5,32-7,29 nm) saf TiO_2 ' nin (8,19 nm) kristal büyüklüğünden küçük olması, grafen sayesinde TiO_2 ' nin topaklaşması engellenerek nano kompozit yapının oluştuğunu gösterir.

Üretilen nano yapıların FTIR analiz sonuçları incelendiğinde GO' ya ait 3400 cm^{-1} ' de geniş aralıklı bir pik, 1728 cm^{-1} ' de karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme piki görülür. 1610 cm^{-1} ' de aromatik zincir içindeki C=C piki ve 1215 cm^{-1} ' de epoksi gruplarından kaynaklanan C-O-C pikleri görülür. XRD ve FTIR analizi birlikte değerlendirildiğinde, GO' nun başarılı bir şekilde üretildiği teyit edilmiş olur. Saf TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})$ nano kompozitlerin FTIR analizlerinde birbirine benzer pikler görülmüştür. $\text{TiO}_2\text{-GR}$ nanokompozitlerde $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında TiO_2 ' ye ait Ti-O-Ti ve Ti-O-C pikleri gözlenmiştir. SEM görüntülerinde saf TiO_2 ' nin tanecikli bir yapıda olduğu, GO' nun ise tabakalı bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmüştür. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})$ nanokompozitlerin SEM görüntülerinde, TiO_2 nano parçacıkların grafen tabakaları üzerine yerleştiği görülmüştür. Ancak $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})$ yapıda, TiO_2 nano parçacıklar gözlenmemektedir. Bu durum grafen miktarının fazla olması nedeniyle, TiO_2 nano parçacıkların grafen tarafından izole edilmiş olması ile açıklanabilir. Ayrıca EDX analiz sonuçlarından elde edilen atomik oranlar, TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-GR}$ nano kompozit yapıların başarılı bir şekilde üretildiğini göstermiştir.

Üretilen optoelektronik bir cihazın, elektriksel karakterizasyonun yapılabilmesi için uygulanacak en temel yöntem cihazın I-V karakteristiğinin incelenmesidir. Bu nedenle üretilen $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotlara sahip KNDGP' nin I-V karakteristikleri $10\text{-}100\text{ mW/cm}^2$ aralığında incelenmiştir. Üretilen güneş pillerinin elektriksel parametreleri AM 1,5 standart şartlara karşılık gelen, 100 mW/cm^2 ' de yapılan I-V ölçümleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan parametrelere göre grafen katkılı tüm nanokompozit fotoanota sahip güneş pillerinin verimi önemli ölçüde artış göstermiştir. Saf $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ fotoanotun verimi % 0,085 iken nanokompozit yapıdaki fotoanota sahip güneş pillerinin verimi

%0,173-% 0,298 arasındadır. Verimdeki artışın en temel sebebi, grafenin nanokompozit yapı içerisinde önemli ölçüde elektron taşıma yolları oluşturmastır. Oluşan bu elektron taşıma ağı, taşıyıcıların hızlı bir şekilde FTO elektrotta enjekte olmasını sağlayarak rekombinasyonları baskılanmasından kaynaklanır. Rekombinasyonların baskılanması akım yoğunluğunu ve buna bağlı olarak verimi artırır.

Üretilen malzemelerin negatronik özelliklerinin belirlenmesi için frekansa ve voltaja bağlı admitans analizleri yapılmıştır. Frekansa bağlı admitans analizleri -2V, 2 V arasında 10 kHz' den – 10 MHz' e kadar uzanan geniş bir frekans aralığında, voltaja bağlı admitans analizleri ise 0-1 V aralığında 0,2 V adımlarla, 2 kHz ile 10 MHz arasında yapılmıştır. C-V ve C-f eğrileri kullanılarak her iki durum için ayrı ayrı iletkenlik değerleri hesaplanarak, iletkenliğin frekansa ve voltaja karşı değişimi incelenmiştir. Admitans analizleri kullanılarak, yapıların ara yüzey durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Böylece, ara yüzey durumları ve negatronik özellik arasındaki ilişki incelenmiştir.

C-V karakteristikleri incelendiğinde saf TiO_2 ' nin kapasitesi 50 kHz' den itibaren negatif değere kaymıştır. 400 kHz' ye kadar kapasite değeri giderek negatife kayarken, 400 kHz'den sonra sıfıra yaklaşarak artmıştır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direnç ise 45-47 Ω arasındadır. Ara yüzey durumları, frekansla birlikte azalarak 10 kHz' de $2,14 \cdot 10^{13} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ iken 10 MHz' de $1,84 \cdot 10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ değerine inmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$ 'nin kapasitesi 100 kHz' den itibaren negatife kaymıştır. 400 kHz' ye kadar kapasite değerleri giderek negatife kayarken, 400 kHz'den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte 117 Ω ' dan 78 Ω ' a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz' de $9,63 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ iken 10 MHz' de $1,61 \cdot 10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ değerine inmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ 'nin kapasitesi 100 kHz' den itibaren negatife kaymıştır. 1 MHz' ye kadar kapasite negatife kayarken 1 MHz' den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Seri direncin değeri ise frekansın artmasıyla birlikte 218 Ω ' dan 68 Ω ' a düşmüştür. Ara yüzey durumlarının sayısı, frekansla birlikte azalarak 10 kHz' de $4,68 \cdot 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$, 10 MHz' de ise $1,84 \cdot 10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ değerine inmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ' nin kapasitesi 100 kHz' den itibaren negatife kaymıştır. 1 MHz' ye kadar kapasite değerleri giderek negatife kayarken 1 MHz'den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Bu yüksek frekans değerine kadar kapasitenin sürekli olarak negatife kayması,

numunenin iyi bir negatronik malzeme olma ihtimalini artırır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte 117Ω ’ dan 78Ω ’ a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz ’ de $4,68.10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ iken 10 MHz ’ de $1,84.10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ değerine inmiştir. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ ’ nin kapasitesi 50 kHz ’ den itibaren negatif değere kaymıştır. 1 MHz ’ ye kadar kapasite değerleri negatife kayarak, ortalama -6.10^{10} F değerinde nispeten sabit kalmıştır. 1 MHz ’den sonra kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. Bu yüksek frekans değerine kadar kapasitenin negatif değerini koruması, numunenin kararlı bir negatronik malzeme olma ihtimalini artırır. Kapasitenin minimum olduğu değerlerde iletkenlik maksimum değer almıştır. Seri direncin değeri frekansın artmasıyla birlikte $85,26 \Omega$ ’ dan $62,15 \Omega$ ’ a düşmüştür. Ara yüzey durumları ise frekansla birlikte azalarak 10 kHz ’ de $1,24.10^{13} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ iken 10 MHz ’ de $1,61.10^9 \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ değerine inmiştir.

Ancak sadece C-V karakteristiğinin incelenmesi malzemelerin negatronik özellikleri hakkında yeterli bilgiyi vermez. Bu nedenle C-f karakteristiğinin incelenmesi son derece önemlidir. Malzemelerin voltaja bağlı admitans analizleri (C-f) incelendiğinde, TiO_2/CdS ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ yapıda voltaj artarken kapasite sıfıra yaklaşarak artmıştır. $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ numunelerinde ise voltajın artmasıyla birlikte kapasite giderek daha da negatife kaymıştır. Ayrıca C-f ölçümünden hesaplanan D_{it} değerlerinin analizi yapıldığında $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ numunelerinde 0 V ’ de negatif kapasitansa geçiş frekansında ($70,80 \text{ kHz}$) karakteristik bir pik gözlenmiştir. Bu pik TiO_2/CdS ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$ numunelerinde gözlenmemiştir. Dolayısıyla C-V ve C-f analizleri birlikte değerlendirildiğinde, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ nanokompozit yapıdaki C tipi negatronların frekansa bağlı olarak negatronik özellik gösterdiği sonucuna varılır. Ancak üretilen nanokompozitlerin, voltaja bağlı olarak anahtarlama yapamadığı iletkenlik-frekans eğrilerinde açıkça görülür.

Ayrıca Üretilen nano negatronik malzemeler KNDGP’ de fotoanaot olarak kullanılmıştır. TiO_2/CdS fotoanotun verimi % 0,085 iken $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$ fotoanotların verimi sırasıyla % 0,173, % 0,245, % 0,298 ve % 0,233 tür. Bu sonuçlara göre nano negatronik

malzemelerin, KNDGP' nin verimlerini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Negatif kapasite etkisi, yarı iletken içerisine enjekte olan taşıyıcılardan ve impakt iyonizasyonundan kaynaklanmaktadır. Ancak bu durum heteroeklem yapılar ve Schottky diyotlar için geçerli olup, olumsuz bir durum olarak nitelendirilir. Oysa impakt iyonizasyonu KNDGP' de çoklu eksiton oluşumu yaratarak verimin artmasına katkı sağlar [75, 76]. Nano negatronik malzeme kullanılarak üretilen KNDGP' de gözlenen verim artışı; negatif kapasitans oluşumunda, impakt iyonizasyonunun yarı iletken içerisine enjekte olan yüklerin oluşturduğu negatif kapasite etkisinden daha baskın olmasıyla açıklanır.

Sonuç olarak nanokompozit tabanlı heteroeklem diyotlarda gözlenen negatif kapasitans büyük ölçüde yarı iletken içerisine enjekte olan yüklerden kaynaklanır. Oysa ürettiğimiz C tipi negatronik malzemelerde ($\text{TiO}_2\text{-GR}(0,04\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,08\text{g})/\text{CdS}$, $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,12\text{g})/\text{CdS}$ ve $\text{TiO}_2\text{-GR}(0,20\text{g})/\text{CdS}$) gözlenen negatif kapasitans ise impakt iyonizasyonundan kaynaklanır. Ayrıca C tipi negatronik özellik gösteren nano kompozit yapıların KNDGP' nin verimini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Verimdeki bu artış, negatronik malzemelerde negatif kapasitansın impakt iyonizasyonu sonucu oluşmasıyla açıklanır. Çünkü impakt iyonizasyonu KNDGP' de çoklu eksiton oluşumuna katkı sağlayarak verimi artırır. Frekansa ve voltaja bağlı olarak yapılan admitans analizleri değerlendirildiğinde, ürettiğimiz C tipi negatronik malzemelerin, frekansa bağlı olarak anahtarlama yapabileceğini göstermiştir. Ancak voltaja bağlı admitans analizlerinde iletkenlik değerlerinde bir değişiklik gözlenmemesi negatronik malzemelerin voltaj değişimine karşı duyarlılığı olmadığını gösterir. Sonuç olarak grafen katkılı nano kompozit malzemeler kullanılarak negatif kapasite özelliğine sahip yüksek frekanslarda anahtarlama yapabilen C tipi negatronik malzemeler üretilmiştir. C tipi negatronik malzemelerin en belirgin özelliği kapasiteleri giderek negatife kayarken, iletkenliğin artmasıdır. Bu simetrik etki frekansa bağlı olarak yapılan admitans analizlerinden elde edilen $C, G/\omega$ -f eğrilerinde açıkça görülmektedir.

8.ÖNERİLER

- Grafen katkılı yeni negatronik malzemelerin sentezi yapılabilir.
- Grafenin, nagatronik özelliklerinin incelenmesi için farklı ölçüm teknikleri üzerinde çalışmalar yapılabilir.
- Farklı yapıda, nano kompozit tabanlı C tipi negatron üretimi ile ilgili çalışmalar yapılabilir.
- C ve R tipi negatronların birleşimi ile yeni hibrit negatron malzemelerin sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılabilir.
- C, R ve L tipi negatronlar ile ilgili çalışmalar yapılabilir.
- Negatronların optoelektronik cihazlarda kullanımı sağlanabilir.
- Biyonegatronik, optonegatronik, mikronegatronik ve nanonegatronik gibi alanlarda yeni çalışmalar yapılabilir.
- Negatronların özellikle güneş pillerinde kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Oktik, Ş.**, 2011. Türkiye'nin ve dünyanın enerji sorununa nihai çözüm: Güneş Enerjisi, *Bilim ve Teknik Dergisi*, **523**, 45-49.
- [2] **Lewis, NS., Crabtree, G.**, 2005. Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 18-21.
- [3] **Blom, PW., Mihailetschi, VD., Koster, LJA., Markov, DE.**, 2007. Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells, *Advanced Materials*, **19**, 1551-1566.
- [4] **Günes, S., Sariciftci, NS.**, 2008. Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 581-588.
- [5] **Peumans, P., Uchida, S., Forrest, SR.**, 2003. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *Nature*, **425**, 158-162.
- [6] **Werner, JH.**, 2004. Second and Third Generation Photovoltaics-Dreams and Reality, In: *Advances in Solid State Physics*: Springer; pp. 51-66.
- [7] **O'regan, B., Grätzel, M.**, 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **353**, 737-740.
- [8] **Yahia, I., Hafez, HS., Yakuphanoglu, F., Senkal, BF., Mottaleb, MA.**, 2011. Photovoltaic and impedance spectroscopy analysis of p-n like junction for dye sensitized solar cell, *Synthetic Metals*, **161**, 1299-1305.
- [9] **Vogel, R., Hoyer, P., Weller, H.**, 1994. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors, *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 3183-3188.
- [10] **Vogel, R., Pohl, K., Weller, H.**, 1990. Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS, *Chemical Physics Letters*, **174**, 241-246.
- [11] **Kamat, PV.**, 2008. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 18737-18753.

- [12] **Peter, L.M.**, 2011. The gratzel cell: where next? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 1861-1867.
- [13] **Yang, Z., Chen, C-Y., Roy, P., Chang, H-T.**, 2011. Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials, *Chemical Communications*, **47**, 9561-9571.
- [14] **Shalom, M., Tachan, Z., Bouhadana, Y., Barad, H-N., Zaban, A.**, 2011. Illumination intensity-dependent electronic properties in quantum dot sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 1998-2003.
- [15] **Lee, H., Leventis, H.C., Moon, S.J., Chen, P., Ito, S., Haque, S.A., et al.**, 2009. PbS and CdS Quantum Dot-Sensitized Solid-State Solar Cells: Old Concepts, New Results, *Advanced Functional Materials*, **19**, 2735- 2742.
- [16] **Gimenez, S., Mora-Sero, I., Macor, L., Guijarro, N., Lana-Villarreal, T., Gomez, R., et al.**, 2009. Improving the performance of colloidal quantum-dot-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, **20**, 295204.
- [17] **Debnath, R., Tang, J., Barkhouse, D.A., Wang, X., Pattantyus-Abraham, A.G., Brzozowski, L., et al.**, 2010. Ambient-processed colloidal quantum dot solar cells via individual pre-encapsulation of nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 5952-5953.
- [18] **Filinyuk, N., Lazarev, A.**, 2014. Short historical review of development of scientific branch “negatronics”, *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, **68**, 172-177.
- [19] **Mansour, N.B., El Mir, L.**, 2014. Study of negatronic device based on amorphous carbon/nickel nanocomposite, *Applied Surface Science*, **308**, 10-16.
- [20] **Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Pitarch, Á., Bolink, H.J.**, 2006. Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emitting diodes, *Chemical physics letters*, **422**, 184-191.
- [21] **Jones, B., Santana, J., McPherson, M.**, 1998. Negative capacitance effects in semiconductor diodes, *Solid state communications*, **107**, 47-50.
- [22] **Ershov, M., Liu, H., Li, L., Buchanan, M., Wasilewski, Z., Jonscher, A.K.**, 1998. Negative capacitance effect in semiconductor devices, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, **45**, 2196-2206.

- [23] **Noguchi, T., Kitagawa, M., Taniguchi, I.**, 1980. Negative capacitance of silicon diode with deep level traps, *Japanese Journal of Applied Physics*, **19**, 1423.
- [24] **Zhu, C., Wang, C., Feng, L., Zhang, G., Yu, L., Shen, J.**, 2006. A novel method of electrical characterization of a semiconductor diode at forward bias, *Solid-state electronics*, **50**, 821-825.
- [25] **Arslan, E., Şafak, Y., Altındal, Ş., Kelekçi, Ö., Özbay, E.**, 2010. Temperature dependent negative capacitance behavior in (Ni/Au)/AlGaIn/AlN/GaN heterostructures, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 1006-1011.
- [26] **Öztürk H.**, 2013. Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [27] **Öztürk, H., Kaya, D.**, 2013. Güneş Enerjisinden Elektrik Üretimi: Fotovoltaik Teknoloji, Umutepe Yayınları, Kocaeli.
- [28] **Seçkin, E.**, 2010. Titanyum Anodizasyonu Yöntemi ile Boyar maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi ve Verim Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Küpeli, A.Ö.**, 2005. Güneş Pilleri ve Verimleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [30] **Oktik, Ş.**, 2011. Güneş Elektrik Dönüşümleri Fotovoltaik Güneş Gözelleri ve Güç Sistemleri.
- [31] **Demir, O.**, 2011. Çok Cıdarlı Karbon Nanotüp ve TiO₂ Tabaka İlavesinin P3HT:PCBM Organik Güneş Pillerinin Performansına Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [32] **Ünal, O.**, 2006. Güneş Pilleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [33] **Baldwin, G.C.**, 1994. Design and modeling of graded bandgap amorphous silicon-germanium solar cells fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition.
- [34] **Başer, G.**, 2011. a-Si:H/c-Si Heteroeklemlerin Elektronik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi ve Güneş Pili Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [35] **Eren, T.**, 2013. Hidrojenlendirilmiş Nanokristal Silisyum (Nc-Si:H) Tek Katman Örneklerin Üretimi ile Elektronik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [36] **Carlson, DE., Wronski, C.,** 1976. Amorphous silicon solar cell, *Applied Physics Letters*, **28**, 671-673.
- [37] **Kudret, A.,** 2011. ZnO Tabanlı Doğal Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [38] **Kazmerski, LL.,** 2006. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150**, 105-135.
- [39] **Hoppe, H., Sariciftci, NS.,** 2004. Organic solar cells: An overview, *Journal of Materials Research*, **19**, 1924-1945.
- [40] **Wöhrle, D., Meissner, D.,** 1991. Organic solar cells, *Advanced Materials*, **3**, 129-138.
- [41] **Hoppe, H., Sariciftci, NS.,** 2006. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 45-61.
- [42] **Yoshino, K., Tada, K., Fujii, A., Conwell, EM., Zakhidov, AA.,** 1997. Novel photovoltaic devices based on donor-acceptor molecular and conducting polymer systems, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, **44**, 1315-1324.
- [43] **Grätzel, M.,** 2003. Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, 145-153.
- [44] **Wang, P., Zakeeruddin, SM., Comte, P., Exnar, I., Grätzel, M.,** 2003. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 1166-1167.
- [45] **Wang, P., Zakeeruddin, SM., Moser, JE., Nazeeruddin, MK., Sekiguchi, T, Grätzel, M.,** 2003. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, *Nature materials*, **2**, 402-407.
- [46] **Wang, P., Zakeeruddin, SM., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., Grätzel, M.,** 2003. Enhance the performance of dye-sensitized solar cells by co-grafting amphiphilic sensitizer and hexadecylmalonic acid on TiO₂ nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 14336-14341.

- [47] **Zhu, K., Neale, NR., Miedaner, A., Frank, A.J.,** 2007. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays, *Nano letters*, **7**, 69-74.
- [48] **Kay, A., Grätzel, M.,** 1996. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **44**, 99-117.
- [49] **Ito, S., Murakami, TN., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, MK., et al.,** 2008. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, *Thin solid films*, **516**, 4613-4619.
- [50] **Nazeeruddin, MK., Zakeeruddin, S., Humphry-Baker, R., Jirousek, M., Liska, P., Vlachopoulos, N., et al.,** 1999. Acid-base equilibria of (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania, *Inorganic Chemistry*, **38**, 6298-6305.
- [51] **Leary, R., Westwood, A.,** 2011. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon*, **49**, 741-772.
- [52] **Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H.,** 2010. Dye-sensitized solar cells, *Chemical reviews*, **110**, 6595-6663.
- [53] **Bönnemann, H., Khelashvili, G., Behrens, S., Hinsch, A., Skupien, K., Dinjus, E.,** 2007. Role of the platinum nanoclusters in the iodide/triiodide redox system of dye solar cells, *Journal of Cluster Science*, **18**, 141-155.
- [54] **Hauch, A., Georg, A.,** 2001. Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, **46**, 3457-3466.
- [55] **Papageorgiou, N., Maier, W., Grätzel, M.,** 1997. An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media, *Journal of the electrochemical Society*, **144**, 876-884.
- [56] **Narayan, MR.,** 2012. Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 208-215.
- [57] **Roy-Mayhew, JD., Aksay, IA.,** 2014. Graphene materials and their use in dye-sensitized solar cells, *Chemical reviews*, **114**, 6323-6348.

- [58] Tomczak, N., Jańczewski, D., Han, M., Vancso, G.J., 2009. Designer polymer–quantum dot architectures, *Progress in Polymer Science*, **34**, 393-430.
- [59] Akçay, N., 2008. Kuantum Noktaları Temelli Bellek Aygıtlar, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] Xie, Y., Yoo, S.H., Chen, C., Cho, S.O., 2012. Ag₂S quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes, *Materials Science and Engineering: B*, **177**, 106-111.
- [61] Kamat, P.V., 2007. Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 2834-2860.
- [62] Tubtimtae, A., Wu, K-L., Tung, H-Y., Lee, M-W., Wang, G.J., 2010. Ag₂S quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, **12**, 1158-1160.
- [63] Brus, L.E., 1984. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of chemical physics*, **80**, 4403-4409.
- [64] Michler, P., 2003. *Single quantum dots: Fundamentals, applications and new concepts*: Springer Science & Business Media.
- [65] Kippeny, T., Swafford, L.A., Rosenthal, S.J., 2002. Semiconductor nanocrystals: a powerful visual aid for introducing the particle in a box, *Journal of chemical education*, **79**, 1094.
- [66] Chukwuocha, E.O., Onyeaju, M.C., Harry, T.S., 2012. Theoretical studies on the effect of confinement on quantum dots using the brus equation, *World Journal of condensed Matter Physics*, **2**, 96-100
- [67] Zaban, A., Micic, O., Gregg, B., Nozik, A., 1998. Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots, *Langmuir*, **14**, 3153-3156.
- [68] Hoyer, P., Könenkamp, R., 1995. Photoconduction in porous TiO₂ sensitized by PbS quantum dots, *Applied Physics Letters*, **66**, 349-351.
- [69] Robel, I., Subramanian, V., Kuno, M., Kamat P.V., 2006. Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 2385-2393.

- [70] **Chakrapani, V., Tvrđy, K., Kamat, P.V.**, 2010. Modulation of Electron Injection in CdSe–TiO₂ System through Medium Alkalinity, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 1228-1229.
- [71] **Kamat, P.V.**, 2012. Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer, *Accounts of chemical research*, **45**, 1906-1915.
- [72] **Mora-Sero, I., Gimenez, S., Fabregat-Santiago, F., Gomez, R., Shen, Q., Toyoda, T., et al.**, 2009. Recombination in quantum dot sensitized solar cells, *Accounts of chemical research*, **42**, 1848-1857.
- [73] **Hod, I., González-Pedro, V., Tachan, Z., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Bisquert, J., et al.**, 2011. Dye versus quantum dots in sensitized solar cells: participation of quantum dot absorber in the recombination process, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 3032-3035.
- [74] **Thambidurai, M., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Murugan, N., Vasantha, S., Balasundaraprabhu, R., et al.**, 2010. Strong quantum confinement effect in nanocrystalline CdS, *Journal of materials science*, **45**, 3254-3258.
- [75] **Hanna, M., Nozik, A.**, 2006. Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers, *Journal of Applied Physics*, **100**, 074510.
- [76] **Nozik, A.**, 2002. Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **14**, 115-120.
- [77] **Rühle, S., Shalom, M., Zaban, A.**, 2010. Quantum-dot-sensitized solar cells, *ChemPhysChem*, **11**, 2290-2304.
- [78] **Chen, H., Li, W., Liu, H., Zhu, L.**, 2010. A suitable deposition method of CdS for high performance CdS-sensitized ZnO electrodes: Sequential chemical bath deposition, *Solar Energy*, **84**, 1201-1207.
- [79] **Senthamilselvi, V., Saravanakumar, K., Begum, N.J., Anandhi, R., Ravichandran, A., Sakthivel, B., et al.**, 2012. Photovoltaic properties of nanocrystalline CdS films deposited by SILAR and CBD techniques a comparative study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23**, 302-308.

- [80] **Qian, S., Wang, C., Liu, W., Zhu, Y., Yao, W., Lu, X.,** 2011. An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 4945-4952.
- [81] **Murray, C., Norris, DJ., Bawendi, MG.,** 1993. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 8706-8715.
- [82] **Guijarro, N., Lana-Villarreal, T., Mora-Seró, I., Bisquert, J., Gómez, R.,** 2009. CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ electrodes: effect of quantum dot coverage and mode of attachment, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 4208-4214.
- [83] **Wijayantha, K., Peter, LM., Otley, L.,** 2004. Fabrication of CdS quantum dot sensitized solar cells via a pressing route, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **83**, 363-369.
- [84] **Salant, A., Shalom, M., Hod, I., Faust, A., Zaban, A., Banin, U.,** 2010. Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition, *Acs Nano*, **4**, 5962-5968.
- [85] **Poulose, AC., Veerananarayanan, S., Varghese, SH., Yoshida Y, Maekawa, T., Kumar, DS.,** 2012. Functionalized electrophoretic deposition of CdSe quantum dots onto TiO₂ electrode for photovoltaic application, *Chemical Physics Letters*, **539**, 197-203.
- [86] **Lee, YH., Im, SH., Lee, J-H., Seok SI.,** 2011. Porous CdS-sensitized electrochemical solar cells, *Electrochimica Acta*, **56**, 2087-2091.
- [87] **Joo, J., Kim, D., Yun, D-J., Jun, H., Rhee, S-W., Lee, JS., et al.,** 2010. The fabrication of highly uniform ZnO/CdS core/shell structures using a spin-coating-based successive ion layer adsorption and reaction method, *Nanotechnology*, **21**, 325604.
- [88] **Wang, H., Leonard, SL., Hu, YH.,** 2012. Promoting effect of graphene on dye-sensitized solar cells, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 10613-10620.
- [89] **Jun, H., Careem, M., Arof, A.,** 2013. Quantum dot-sensitized solar cells perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **22**, 148-167.

- [90] **Alpaslan, Z.**, 2009. Bazı İletken Polimerlerin Güneş Pili Uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [91] **Örnek, O.**, 2012. İletken Polimer Tabanlı Hibrit Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [92] **Shockley, W.**, 1949. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors, *Bell System Technical Journal*, **28**, 435-489.
- [93] **Gunn, J.**, 1993. Microwave oscillations of current in III-V semiconductors, *Solid state communications*, **88**, 883-886.
- [94] **Esaki, L.**, 1958. New phenomenon in narrow germanium p- n junctions, *Physical Review*, **109**, 603.
- [95] **Sollner, T., Goodhue, W., Tannenwald, P., Parker, C., Peck, D.**, 1983. Resonant tunneling through quantum wells at frequencies up to 2.5 THz, *Applied Physics Letters*, **43**, 588-590.
- [96] **Boucherit, M., Soltani, A., Monroy, E., Rousseau, M., Deresmes, D., Berthe, M., et al.**, 2011. Investigation of the negative differential resistance reproducibility in AlN/GaN double-barrier resonant tunnelling diodes, *Applied Physics Letters*, **99**, 182109.
- [97] **Ilani, S., Donev, LA., Kindermann, M., McEuen, PL.**, 2006. Measurement of the quantum capacitance of interacting electrons in carbon nanotubes, *Nature Physics*, **2**, 687-691.
- [98] **Shulman, J., Tsui, S., Chen, F., Xue, Y., Chu, C.**, 2007. Plasmalike negative capacitance in nanocolloids, *Applied physics letters*, **90**, 032902.
- [99] **Bakueva, L., Konstantatos, G., Musikhin, S., Ruda, H., Shik, A.**, 2004. Negative capacitance in polymer-nanocrystal composites, *Applied Physics Letters*, **85**, 3567-3569.
- [100] **Khan, AI., Bhowmik, D., Yu, P., Kim, SJ., Pan, X., Ramesh R, et al.**, 2011. Experimental evidence of ferroelectric negative capacitance in nanoscale heterostructures, *Applied Physics Letters*, **99**, 113501.
- [101] **Martinez-Rincon, J., Di, Ventra M., Pershin, YV.**, 2010. Solid-state memcapacitive system with negative and diverging capacitance. *Physical Review B*, **81**, 195430.

- [102] **Krems, M., Pershin, YV., Di, Ventra M.**, 2010. Ionic memcapacitive effects in nanopores, *Nano letters*, **10**, 2674-2678.
- [103] **Jangjian, P-C., Liu, T-F., Li, M-Y., Tsai, M-S., Chang, C-C.**, 2009. Room temperature negative differential resistance in DNA-based molecular devices, *Applied Physics Letters*, **94**, 043105
- [104] **Lüy, Ü.**, 2007. Millimeter Wave Gunn Diode Oscillators. *Master Thesis*, Middle East Technical University, Ankara.
- [105] **Erol, A., Balkan, N.**, 2013. Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları, Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- [106] **Wu, Y., Farmer, DB., Zhu, W., Han, S-J., Dimitrakopoulos, CD., Bol ,AA., et al.**, 2012. Three-terminal graphene negative differential resistance devices, *ACS nano*, **6**, 2610-2616.
- [107] **Bilkan, Ç., Gümüş, A., Altındal , Ş.**, 2015. The source of negative capacitance and anomalous peak in the forward bias capacitance-voltage in Cr/p-si Schottky barrier diodes (SBDs), *Materials Science in Semiconductor Processing*, **39**, 484-491.
- [108] **Jonscher, AK.**, 1986. The physical origin of negative capacitance, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **82**, 75-81.
- [109] **Butcher, K., Tansley, T., Alexiev, D.**, 1996, An instrumental solution to the phenomenon of negative capacitances in semiconductors. *Solid-State Electronics*, **39**, 333-336.
- [110] **Huang, X., Shin, Y., Lim, K., Suh, E-K., Lee, H., Shen, S.**, 1997. Thermally induced capacitance and electric field domains in GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As quantum well infrared photodetector, *Solid-State Electronics*, **41**, 845-850.
- [111] **Penin, N.**, 1996. Negative capacitance in semiconductor structures, *Semiconductors*, **30**, 340-343.
- [112] **Laux, SE.**, 1985. Techniques for small-signal analysis of semiconductor devices, *Electron Devices, IEEE Transactions on* ,**32**, 2028-2037.
- [113] **Wang, C., Liu, G., He, M., Lu, H.**, 2008. Low-frequency negative capacitance in La_{0.8} Sr_{0.2}MnO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction, *Applied Physics Letters*, **92**, 2905.

- [114] **Vural, Ö., Şafak, Y., Türüt, A., Altındal, Ş.,** 2012. Temperature dependent negative capacitance behavior of Al/rhodamine-101/n-GaAs Schottky barrier diodes and R_s effects on the C–V and G/ ω –V characteristics, *Journal of Alloys and Compounds*, **513**, 107-111.
- [115] **Wu, X., Yang, E., Evans, H.,** 1990. Negative capacitance at metal-semiconductor interfaces, *Journal of Applied Physics*, **68**, 2845-2848.
- [116] **Augustynski, J.,** 1993. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO_2 , *Electrochimica Acta*, **38**, 43-46.
- [117] **Diebold, U.,** 2003. The surface science of titanium dioxide, *Surface science reports*, **48**, 53-229.
- [118] **Kim, CH., Kim, B-H., Yang, KS.,** 2012. TiO_2 nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis, *Carbon*, **50**, 2472-2481.
- [119] **Liu, J-H., Rong, Y., LI, S-M.,** 2006. Preparation and application of efficient TiO_2 /ACFs photocatalyst, *Journal of Environmental Sciences*, **18**, 979-982.
- [120] **Novoselov, KS., Geim, AK., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, Sa., et al.,** 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **306**, 666-669.
- [121] **Geim, AK., Novoselov, KS.,** 2007. The rise of graphene, *Nature materials*, **6**, 183-191.
- [122] **Terrones, M., Botello-Méndez, AR., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega- Cantú, YI., Rodríguez-Macías, FJ., et al.,** 2010. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today*, **5**, 351-372.
- [123] **Luk'yanchuk, IA., Kopelevich, Y.,** 2006. Dirac and normal fermions in graphite and graphene: Implications of the quantum Hall effect, *Physical review letter*, **97**, 256801.
- [124] **Park, S., Ruoff, RS.,** 2009. Chemical methods for the production of graphenes, *Nature nanotechnology*, **4**, 217-224.

- [125] **Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, AY., Feng, R, et al.,** 2004. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**,19912-19916.
- [126] **Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., et al.,** 2008. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano letters*, **9**,30-35.
- [127] **Pei, S., Cheng, H-M.,** 2012. The reduction of graphene oxide, *Carbon*, **50**,3210-3228.
- [128] **Zhou ,Y., Bao, Q., Tang, LAL., Zhong, Y., Loh, KP.,** 2009. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, *Chemistry of Materials*, **21**,2950-2956.
- [129] **Zhi, L., Müllen, K.,** 2008. A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials, *Journal of Materials Chemistry*, **18**,1472-1484.
- [130] **Deng, D., Pan, X., Zhang, H., Fu, Q., Tan, D., Bao, X.,** 2010. Freestanding graphene by thermal splitting of silicon carbide granules, *Advanced Materials*, **22**,2168-2171.
- [131] **Wang, D., Kou, R., Choi, D., Yang, Z., Nie, Z., Li, J., et al.,** 2010. Ternary self-assembly of ordered metal oxide–graphene nanocomposites for electrochemical energy storage, *ACS nano*, **4**,1587-1595.
- [132] **Wu, Z-S., Zhou, G., Yin, L-C., Ren, W., Li, F., Cheng, H-M.,** 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*, **1**,107- 131.
- [133] **Kamat, PV.,** 2009. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**,520-527.
- [134] **Hummers, Jr WS., Offeman. RE.,** 1958. Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, **80**,1339-1339.
- [135] **Saelim, N-O., Magaraphan, R., Sreethawong, T.,** 2011. TiO₂/modified natural clay semiconductor as a potential electrode for natural dye-sensitized solar cell, *Ceramics International*, **37**,659-663.

- [136] **Chakrapani, V., Baker, D., Kamat, P.V.,** 2011. Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple (S^{2-}/S_n^{2-}) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cell, *Journal of the American Chemical Society*, **133**,9607-9615.
- [137] **Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., Kim, S-J.,** 2013. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation, *Carbon*, **53**,38-49.
- [138] **Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., Speliotis, T., Dimotikali, D., et al.,** 2016. TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**,637-647.
- [139] **Khalid, N., Ahmed, E., Hong, Z., Sana, L., Ahmed, M.,** 2013. Enhanced photocatalytic activity of graphene–TiO₂ composite under visible light irradiation, *Current Applied Physics*, **13**,659-663.
- [140] **Pan, X., Zhao, Y., Liu, S.,** 2012. Korzeniewski CL, Wang S, Fan Z. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts, *ACS applied materials & interfaces*, **4**,3944-3950.
- [141] **Dong, L., Li, M., Zhao, M., Feng, J., Han, Y., Deng, J., et al.** 2014. Hydrothermal synthesis of mixed crystal phases TiO₂–reduced graphene oxide nanocomposites with small particle size for lithium ion batteries, *international journal of hydrogen energy*, **39**,16116-16122.
- [142] **Zhu, M., Li, X., Liu, W., Cui, Y.,** 2014. An investigation on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells based on graphene–TiO₂ composite photoanodes, *Journal of Power Sources*, **262**,349-355.
- [143] **Wageha, S., Al-Ghamdia, A., Soyulu, M., Al-Turkie, Y., El Shirbeenya, W., Yakuphanoglu, F.,** 2013. Improvement of Efficiency in CdS Quantum Dots Sensitized Solar Cells, *ACTA PHYSICSA POLONICA A*, **124**, 750.
- [144] **Kyaw, AKK., Wang, DH., Gupta, V., Leong, WL., Ke, L., Bazan, GC., et al.,** 2013, Intensity dependence of current–voltage characteristics and recombination in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells, *ACS nano*, **7**,4569-4577.

- [145] **Zhang, Y., Tang, Z-R., Fu, X., Xu, Y-J.,** 2010. TiO₂- graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂- graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials? *ACS nano*, **4**,7303-7314.
- [146] **Yahia, I., Shakra, A., Fadel, M., Hafez, HS., Micheal, M., Yakuphanoglu, F.,** 2014. Photovoltaic response of dye-sensitized solar cell using 2', 7'-dichlorofluorescein as an organic dye, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **28**,77-83.
- [147] **Nicollian, EH., Brews, JR.,** 1982. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*: Wiley New York.
- [148] **Yakuphanoglu, F., Ocak, Y., Kılıçoğlu, T., Farooq, W.,** 2011. Interface control and photovoltaic properties of n-type silicon/metal junction by organic dye, *Microelectronic Engineering*, **88**,2951-2954.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Elazığ' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ' da tamamladı. 1997 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2002 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2012 yılında başladığı doktora programını 2016 yılında tamamladı. Milli Eğitim Bakanlığına bağlı üstün yetenekli öğrencilere eğitim veren Elazığ Bilim ve Sanat Merkezinde Fizik öğretmeni olarak çalışmaktadır.

