T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# BEŞLİ YAPIDAKİ CZTSeS NANOFİBERLERİN SELENYUM/SÜLFÜR KOMPOZİSYONUNA BAĞLI OLARAK ÜRETİLMESİ

**Dursun Taha ALEMDAR**

**YÜKSEK LİSANS**

**Eylül-2018**

**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS

## BEŞLİ YAPIDAKİ CZTSeS NANOFİBERLERİN SELENYUM/SÜLFÜR KOMPOZİSYONUNA BAĞLI OLARAK ÜRETİLMESİ

## PRODUCTION OF PENTERNARY CZTSeS NANOFIBERS DEPENDING ON THE SELENIUM/SULFUR COMPOSITION

**Dursun Taha ALEMDAR**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışmanlar: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**
**İkinci Danışman : Doç. Dr. Faruk ÖZEL**

**Yıl 2018, 45 Sayfa**

**Jüri**
**Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**
**Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU**
**Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Okan ERDAL**

Bu tez çalışmasında $Cu_2MSnSe_{4-x}S_x$ (CZTSeS) nanofiberler elektro-eğirme (electrospinning) yöntemi ile selenyum/sülfür kompozisyonuna bağlı olarak üretilmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen fiberlerin yapısal, elektrokimyasal, optik karakterizasyonları, X-ışınları kırınımı (XRD), Enerji dağılım spektrometresi (EDS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Ultraviyole spektrometresi (UV) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz yöntemleriyle yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarıyla CZT-PAN nanofiberlerin çaplarındaki ortalama kalınlıklarının 300-350 nm aralığında olduğu, 500 °C ve 30 dakika ısıl işleme tabi tutulan fiberlerin çaplarının 250-300 nm aralığına azaldığı tespit edilmiştir. Üretilen nanofiberler, enerji uygulamalarında uygun bir malzeme olarak kullanılabilmeleri için kompozisyon ve katman kalınlığı optimizasyonları yapılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, optimum kompozisyonun $Cu_2ZnSnSe_{0.75}S_{0.25}$ ve en uygun kalınlığın ise 4 dakika fiber kaplamasının 500 °C ve 30 dakika sinterlenmesi sonucu düzgün yapıda yaklaşık 2,3 mikrometre kalınlığında fiber katmanı ile elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Üretilen fiberler BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak denenmiş ve platine alternatif bir malzeme olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** CZTSeS, Elektro-eğirme, Nanofiber, BDGH, Güneş Hücreleri

# ABSTRACT

## MS THESIS

## PRODUCTION OF PENTERNARY CZTSeS NANOFİBERS DEPENDING ON THE SELENIUM/SULFUR COMPOSITION

**Dursun Taha ALEMDAR**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCEOF SELÇUK UNIVERSITY**

**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE PHYSICS**

**Supervisor: Prof.Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**
**Advisor : Assos.Prof.Dr. Faruk ÖZEL**

**2018, 45 Pages**

**Jury**
**Advisor Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**
**Prof. Dr. Mustafa KOYUNCU**
**Asst. Prof. Dr. Mehmet Okan ERDAL**

In this thesis, $Cu_2MSnSe_{4-x}S_x$ (CZTSeS) nanofibers were produces depending on Se/S compositions on fluorine doped tin oxide (FTO) coated glasses by electrospinning method and then optimisation studies were performed. Structural, electrochemical and optical characterizations of the fibers after crystallization were made by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometry (EDS), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet spectrometry (UV) and scanning electron microscope (SEM) analysis methods. With the results of the analysis, it was determined that the average thickness of CZT-PAN nanofibers in the diameters was between 300-350 nm and the diameters of the heat treated fibers at 500 ° C and 30 minutes decreased to 250-300 nm. The nanofibers produced have been optimized for composition and layer thickness so that they can be used as a suitable material in energy applications. As a result of the optimization studies, it was concluded that the optimum composition and the optimum thickness can be obtained to be $Cu_2ZnSnSe_{0.75}S_{0.25}$ and about 2.3 micrometres a fiber layer in a uniformly structured fiber coating at 500 ° C for a sintering time of 30 minutes. As a result, it has been shown that the nanofibers produced may be an alternative material that can be used in dye sensitized solar cells energy applications. It has been shown that the produced fibers can be used as a counter electrode in BDGHs and can be used as an alternative material to platinum.

**Keywords:** CZTSeS, Electrospinning, Nanofiber, DSSC, Solar Cells

# ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ ve Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Faruk ÖZEL danışmanlıklarında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca hiçbir zaman eksikliğini hissetmediğim, bilgi birikimini ve hayat tecrübesinden ilham aldığım, maddi ve manevi konuda her türlü desteği esirgemeyen ve kendimi geliştirmemde en büyük pay sahibi olan danışmanım sayın Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ hocama saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda üretilen nanofiberlerin karakterizasyonu konusunda yardımını esirgemeyen, maddi ve manevi her zaman hocalığını yeri geldiğinde arkadaşlığını yanımda hissettiğim, engin bilgi ve tecrübeleriyle zaman gözetmeksizin bana yol gösteren Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Faruk ÖZEL hocama teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın deneysel uygulamaları esnasında beni kendi öğrencilerinden ayırt etmeyen ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (İLTEK) laboratuvarlarının imkânlarından faydalanmamı sağlayan sayın Prof. Dr. Mahmut KUŞ hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi paylaşımı ve dostluklarını hiçbir zaman benden esirgemeyen laboratuvar çalışma arkadaşlarımın her birine ayrı ayrı güzel ve başarılı bir gelecek dileyerek teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan maddi ve manevi her türlü desteğini eksik etmeyen canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi beni bu günlere getiren sevgisini, ilgisini ve dualarını üzerimden eksik etmeyen Canım Annem'e ithaf ediyorum.

Dursun Taha ALEMDAR

KONYA-2018

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... **ix**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **3**

2.1. Fiber Üretim Teknikleri ..... 3
2.2. Nanofiber Üretim Yöntemleri ..... 4
2.2.1. Çekme Yöntemi (Drawing) ..... 4
2.2.2. Kalıp Sentez Yöntemi (Template Synthesis) ..... 5
2.2.3. Faz Ayrımı (Phase Separation) ..... 5
2.2.4. Kendiliğinden Tutunma / Birleşme (Self – Assembly) ..... 6
2.2.5. Eriyik Püskürtme ..... 6
2.2.6. Elektro-eğirme Yöntemi ..... 6
2.3. Elektro-eğirme Üretim Yönteminin Tarihsel Gelişimi ..... 7
2.4. Elektro-eğirme Yöntemi ile Nanofiber Üretimi ..... 8
2.5. Elektro-eğirme Yöntemine Etki Eden Faktörler ..... 9
2.6. Nanofiberlerin Kullanım Alanları ..... 10
2.6.1. Kompozit Uygulamaları: ..... 12
2.6.2. Filtrasyon Uygulamaları ..... 12
2.6.3. Biyomedikal Uygulamaları ..... 13
2.6.4. Elektriksel ve Optik Uygulamaları: ..... 14
2.6.5. Savunma Uygulamaları: ..... 15
2.6.6. Tarımsal Uygulamalar ..... 15
2.6.7. Havacılık ve Uzay Uygulamaları ..... 16
2.6.8. Enerji Uygulamaları ..... 16
2.7. Nano Maddeler ..... 17
2.7.1. Nano Maddelerin Üretim Yöntemleri ..... 18
2.8. Başlıca CZTSeS Çalışmaları ..... 19

**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **25**

3.1. Materyaller ..... 25
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler: ..... 25
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ..... 25
3.2. Yöntem ..... 26

**4. Deneyin Yapılışı** ..... **27**

4.1. Nano Fiber Çözeltisinin Hazırlanışı ..... 27
4.2. İletken Camların Hazırlanması ..... 27

4.3. Nanofiberlerin Üretimi ve Optimizasyon Çalışmaları ..... 29
4.4 Kompozisyon Çalışmaları ..... 32

**5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ..... 32**

5.1. XRD Kristal Yapı Tayini ..... 32
5.2. SEM Analizi Sonuçları ..... 37
5.3. TEM Analizi Sonuçları ..... 38
5.4. EDX Analizi Sonuçları ..... 39
5.5. Boya Duyarlı Güneş Hücresi (BDGH) Uygulaması ..... 40

**6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 42**

6.1. Sonuçlar ..... 42
6.2. Öneriler ..... 42

**KAYNAKLAR ..... 44**

**ÖZGEÇMİŞ ..... 46**

# SİMGELER VE KISALTMALAR

BDGH : Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

CCTS : $Cu_2CoSnS_4$

CdS : Kadmiyum Sülfür

CdSe : Kadmiyum Selenür

CFTS : $Cu_2FeSnS_4$

CMTS : $Cu_2MnSnS_4$

CNTS : $Cu_2NiSnS_4$

Cu : Bakır

CZTS : $Cu_2ZnSnS_4$

CZTSe : $Cu_2ZnSnSe_4$

CZTSeS : $Cu_2ZnSn\ (Se_xS_{1-x})_4$

DMF : Dimetilformamid ($C_3H_7NO$)

EDS : Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

FF : Dolum Faktörü

FTO : Flor Katkılı Kalay Oksit

Jsc : Kısa Devre Akım Yoğunluğu

PAN : Poliakrilonitril

Rs : Seri Direnç

Rsh : Paralel (Shunt) Direnç

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

S : Sülfür

SAED : Seçilen Alan Kırınımı

Se : Selenyum

Sn : Kalay

$TiO_2$ : Titanyumdioksit

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu

XRD : X Işınları Kırınımı

UV : Mor Ötesi (Ultraviyole)

UV-Vis : Absorpsiyon Spektroskopisi

Voc : Açık Devre Gerilimi

ZnS : Çinko Sülfür

Zn : Çinko

ZnO : Çinko oksit

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda bilim adamları fosil yakıtların yerine çevreci ve güvenli olan yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerine oldukça yoğun çalışmalar yapmaktadırlar. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, kaynağının insan ömrüne oranla sonsuz olması nedeniyle geleceği en parlak enerji kaynaklarındandır. Bu kaynağın desteklenebilmesi için, enerji dönüşüm uygulamalarının maliyetlerinin düşürülmesi ve verimlerinin arttırılması gerekmektedir. Maliyetin düşürülmesi için de bu uygulamalarda güç dönüşüm verimi yüksek ve üretim maliyeti düşük malzemeler kullanılmalıdır. Bu nedenle bileşenleri doğada bol miktarda bulunan, üretim maliyeti düşük olan, zehirli olmayan ve p-tipi bir yarı iletken olan CZTSeS nanokristalleri, enerji uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Bu yarı iletken nanokristaller birçok farklı yöntemle üretilmekte olup bu yöntemler aşağıdan yukarıya (bottom up) ve yukarıdan aşağıya (top down) olmak üzere iki ana üretim başlığı altında toplanabilir. Yukarıdan aşağıya üretim metodu; yığın haldeki maddeye dışarıdan enerji verilerek malzemenin nano boyutta küçük parçalara ayrılmasını ifade ederken; aşağıdan yukarıya üretim metodunda ise atomik ve moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyonlar sonucu büyüyerek parçacık oluşturması söz konusudur. Elektro-eğirme tekniği de aşağıdan yukarıya sentez yöntemlerinden biridir ve diğer nano madde üretim tekniklerine göre daha ekonomik ve çevreci bir yöntemdir ve sıklıkla inorganik fiberler oluşturma çalışmalarında kullanılmaktadır.

Klasik bir elektro-eğirme sistemi; metal uçlu bir şırınga, bir pompa, bir güç kaynağı ve elde edilen nanofiberlerin toplandığı topraklanmış iletken bir toplayıcıdan oluşmaktadır. Bu sistemde polimer çözeltisi bir şırınga içine alınıp bir pompa yardımıyla itilmekte ve polimer çözeltisinin iğnenin ucuna doğru ilerlemesi sağlanmaktadır. Bu işlemle eş zamanlı olarak iğne ucuna potansiyel uygulanarak, pompa vasıtası ile iğne ucuna sürülen polimer çözeltisinin elektrikle yüklenmesi sağlanmaktadır. Bu şekilde hem pompa ile itilen, hem de elektrikle yüklenen çözeltideki aynı kutba sahip yüklerin birbirini itmesiyle polimer uzayarak fiber şeklinde hemen karşıda bulunan metal plaka üzerine toplanmaya başlamaktadır. Bu şekilde fiber üretimi gerçekleştirilmiş olur.

Bu çalışmada kristal CZTSeS nanofiberlerin üretiminde, öncelikle yukarıda bahsedildiği gibi, fiber üretimi için hazırlanmış çözelti içerisine hem polimer madde hem de istenilen kristali oluşturacak elementlerin tuzları (Cu, Zn, Sn…) ilave edilerek başlangıç çözeltisi hazırlanmıştır (Bu çözelti fiber haline getirildiği zaman istenilen maddeyi oluşturacak elementler iyonik halde fiberlerin tamamında bulunmaktadır). Isıl işlem uygulandığında kalıp vazifesi gören polimer ortamdan uzaklaşırken istenilen maddeyi oluşturacak elementler de ısıl etki ile birleşmiş ve kristal CZTSeS nanofiberler bu şekilde oluşturulmuştur.

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

CZTSeS üretiminde kullandığımız elektro-eğirme yönteminin dışında birçok fiber üretim teknikleri ve yöntemleri vardır. Fiber üretim yöntemi sanıldığı kadar yeni bir yöntem olmamakla birlikte 1600'lü yıllara dayanan geçmişe sahip bir yöntemdir. Bunların içinde başlıca doğal ve sentetik fiber üretimi dahil olmak üzere birçok fiber üretim yöntemi de bulunmaktadır. Elektro-eğirme yönteminin yanısıra nanofiber üretiminde kullanılan teknik ve yöntemler devam eden başlıklar altında daha detaylı olarak bahsedilecektir.

## 2.1. Fiber Üretim Teknikleri

Teknolojinin gelişmesi bize tüm maddelerin nano boyutlarda incelenebilmesi olanağı sağlamaktadır. Elimizdeki bu avantaj ile birlikte nano boyuttaki malzemelerin de istenilen özelliklerde konfigüre edilerek üretimi sağlanmaktadır. Fiber üretiminde polimerler aracılığı ile birden çok üretim yöntemi bulunmaktadır.

Bu üretim yöntemleri polimerin cinsine bağlı olup polimerin fiziksel özellikleri, ısıya karşı göstermiş oldukları davranışları, polimerin üretilip fiber haline getirileceği de yöntemi belirlemektedir (Koç ve Demiryurek, 2004).

Polimerlerden suni ve sentetik fiber üretimindeki en yaygın teknikler; eriyikten üretim, yaş üretim ve kuru üretim teknikleridir. En son geliştirilen yöntem olmasına rağmen, eriyikten fiber üretim yöntemi, en basit yöntem olarak gösterilmektedir (Demir ve Behery, 1997).

**Tablo 1:** Suni ve sentetik fiber üretiminde kullanılan polimerler

| Suni ve Sentetik Fiber üretim Teknikleri | | |
|---|---|---|
| Eriyikten Üretim | Kuru Üretim | Yaş Üretim |
| Poliamid (Naylon) | Asetat | Viskon |
| Poliester | Triasetat | Kupro |
| Polipropilen | Akrilik | Akrilik |
| Polietilen | Spandeks | Spandeks |
| Poliolefin | Vinyon | Modakrilik |

En ekonomik teknik olan eriyikten fiber üretim tekniğinde polimerin belli bir viskoziteye ulaşması için belirli bir ısıya ihtiyaç vardır. Bu işlemden sonra çözeltiye

uygulanan basınç ile bulundukları düzenekten itilmesi vasıtası ile dışarıdaki soğuk hava ile teması sağlanması sonrasında fiberler oluşturulur.

Kuru üretim tekniğinde, belirlenen polimer kullanım amacına uygun bir çözücü ile sıvı hale getirilerek sıcak havanın da yardımıyla düzenekten çıkan çözücü buharlaştırılarak fiber oluşturulur.

Yaş üretim tekniğinde ise, kuru üretim tekniğine benzer bir şekilde polimer çözücüsüyle birlikte işlenerek düzeden fışkırtılır ve konsantrasyonu daha az olan çözücülü banyoda, difüzyonun da etkisiyle fiberlerdeki fazla çözücü banyoya aktarılarak fiber oluşturulur.

## 2.2. Nanofiber Üretim Yöntemleri

Nano kelimesi metrenin milyarda biri anlamına gelen ve bir insan saçından yaklaşık 100.000 kat daha ince yapıya sahip boyutlardır. Nanofiberler ise nanoboyuttaki ipliksi veya fiberli yapıdaki malzemelerdir. Nano boyutlardaki bu malzemeler bulk yapılarından oldukça farklı fiziksel ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Ayrıca nanofiberler oldukça hafif ve gözenekli yapıya sahip olmaları yanında, geniş yüzey alanına da sahip işlevselliği ve mukavemeti yüksek yeni nesil malzemelerdir. Bu malzemeler kullanılan başlangıç maddelerinin çeşidine ve uygulanan yöntemlere göre birçok farklı yöntemle üretilebilmektedirler. Bu metotların bazıları,

- Çekme Yöntemi (Drawing)
- Kalıp Sentez Yöntemi (Template Synthesis)
- Faz Ayrımı (Phase Separation)
- Kendiliğinden Tutunma / Birleşme (Self – Assembly)
- Eriyik Püskürtme
- Elektro-Eğirme Yöntemi (Elektrospinning)

olarak sıralanabilir.

### 2.2.1. Çekme Yöntemi (Drawing)

Bu yöntemde hazırlanan polimer çözeltisi belirli aralıklarla damlacıklar halinde yüzey üzerine damlatılır. Ardından nanofiber üretimi için kullanılan birkaç mikrometre yarıçapa sahip bir pipet ve bu pipetin bağlı olduğu manipülatör yardımı ile pipet polimer

damlacığına daldırılmasının ardından mikropipetin damlacıktan belirli bir hız ile çekilmesi sonucu fiberler oluşur. Belirli düzen ve aralıklarda damlatılan damlacıklara sırayla daldırılıp çekilen pipet böylece fiber gruplarını da oluşturmuş olur. Oluşan fiberler, sonrasında bir yüzey üzerinde toplanır (Ramakrishna, 2005).

Bu yöntemin dezavantajı fiber sürekliliğinin olmaması ve fiber çaplarındaki kontrolün sağlanamamasıdır.

### 2.2.2. Kalıp Sentez Yöntemi (Template Synthesis)

Nanofiber üretimindeki bu yöntem kullanılacak olan nanofiberlerin hangi amaca yönelik olarak kullanılacağına göre daha önceden tasarlanmış ultra filtre özelliğine sahip şablon veya kalıp kullanılmasını ifade eder. Hazırlanan çözeltinin uygun kalıba yerleştirilmesinin ardından uygulanan basınç ile kalıbın nano gözeneklerinden geçen çözeltinin sertleştirici sıvı ile temas etmesi sonucu fiberler oluşturulur. Oluşturulan fiberler ve kalıp, asit içinde bekletilerek kalıbın parçalanması ve geriye kalan fiberlerin yüzeylerinin su, metanol, aseton gibi yardımcı maddeler ile temizlenmesinin ardından kurutulması sonucu oluşur (Ramakrishna, 2005).

### 2.2.3. Faz Ayrımı (Phase Separation)

Bu yöntemde polimerce zengin ve polimerce zayıf sıvıların termodinamik olarak ayrışması sonucu ve işlemin önemli basamaklarının ısısal işlemlerin olduğu bir yöntemdir. Yöntem beş adımdan meydana gelmektedir.

**1**. Polimer çözünmesi: Polimer uygun bir çözücü ile çözülür.

**2.** Jelleşme: Uygun bir kimyasal ile jelleşmenin gerçekleşmesi için teflon bir şişeye konulup buzdolabında bekletilir.

**3**. Çözücüyü uzaklaştırma: Çözücü ayrışımı için teflon şişeler saf suyun içerisine konulur ve günde 3 defa saf suyun değiştirilmesi sureti ile 2 gün bekletilir.

**4**. Dondurma: Jel sudan çıkartılır ve kâğıt süzgeç yardımı ile süzülür. Kalan ürünün donması için -18 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilir.

**5.** Soğuk kurutma: Dondurma işleminden sonra donmuş olan jel soğuk kurutma kanallarına boşaltılarak -55 °C sıcaklıkta 1 hafta bekletilir (Ramakrishna, 2005).

Bu yöntem oldukça karmaşık, zaman isteyen ve fiber çaplarının kontrol edilemediği bir yöntemdir.

### 2.2.4. Kendiliğinden Tutunma / Birleşme (Self – Assembly)

Kendiliğinden tutunma/birleşme küçük moleküller ile bloklar inşa edilmek sureti ile meydana gelmektedir. Önce küçük moleküller eş merkezli olacak şekilde kendi aralarında bağ oluşturacak şekilde dizilirler. Sonra bu moleküllerin bir araya getirilerek büyük oranda birleşmesi sonucunda nanofiberler oluşur. Burada yapılan en küçük blok birim yapının geometrisi, daha sonra oluşacak olan fiber yapısının şeklini belirler (Ramakrishna, 2005).

Bu yöntem karmaşık ve üretim hızı düşük olan bir yöntemdir.

### 2.2.5. Eriyik Püskürtme

Bu yöntemde polimerler, kalıptan yüksek hızla üflenen sıcak hava ile eritilerek püskürtülür. Kalıptan çıkan polimerler dışarıdan üflenen soğuk hava ile teması sağlanarak karşı hedef toplayıcıya inceltilerek fiber olarak ulaştırılır (Ramakrishna, 2005; Balcı, 2006).

Bu yöntemde fiber çapları kontrol edilememektedir.

### 2.2.6. Elektro-eğirme Yöntemi

Elektro-eğirme yöntemi, adından da anlaşılacağı gibi elektrik alan kullanılarak, hazırlanan malzemenin elektrostatik özelliklerinden faydalanılarak üretilen yöntemdir. Yöntemin çalışma prensibi, polimer çözelti kaynağından çıkan çözeltiye yüksek gerilim uygulanarak çözeltinin kendisi ve toplayıcı arasında oluşan elektrik alan yardımı ile çözelti üzerinde statik yüklenme meydana gelir. Polimer çözeltisi üzerinde oluşan yükler çözelti üzerinde kutuplaşma özelliği meydana getirmektedir. Kutuplaşma ile hedef toplayıcıya uzaması ile hareket etme isteği oluşan polimer çözeltisi uygulanan voltajın da yükselmesi sonucu elektrik alanın belirli bir eşik değerini aşması ile birlikte karşı hedef toplayıcıya doğru hareket etmesi prensibine bağlı olarak çalışmaktadır (Ramakrishna, 2005).

## 2.3. Elektro-eğirme Üretim Yönteminin Tarihsel Gelişimi

Elektro-eğirme yöntemi sanıldığı kadar yeni bir yöntem değildir. Yöntemin tarihçesi 1600'lü yıllara kadar dayanmaktadır. William Gilberd'in manyetizma üzerinde çalışmalarını sürdürürken, bir tesadüf sonucu elektro-manyetizmanın sıvılar üzerindeki etkisini gözlemlemesi sonucu ortaya çıkmıştır. Çalışması esnasına bir su damlasının kuru bir yüzeyden belli bir mesafede koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. Bu olay elektro-spray ve elektro üretim yönteminin başladığı noktadır (Kataphinan, 2004; Lam, 2004).

Lord Rayleigh 1882 yılında (Rayleigh, 1882), elektrik yüküne sahip olan damlaların elektro-üretim sırasında göstermiş oldukları düzensiz hareketleri üzerine çalışmalarda bulunmuştur. Rayleigh yalıtılmış bir damlacığın kararlılığı üzerinde teorik olarak çalışmalar yapmıştır. Damlacık üzerindeki yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üzerinde bir değer aldığında damlacığın kararlı halden kararsız ve düzensiz bir forma geçiş yaptığını, yüzey gerilimi eşik değerini aştığında ise damlacık üzerinde parçalanmaların meydana geldiği görüşünü ortaya atmıştır (Yarin ve ark., 2001). Rayleight'in burada elde ettiği sonuçlara göre; damlacık üzerine etkiyen kuvvetlerden biri elektrik alan kuvveti, bir diğeri ise damlacığın yüzey gerilim kuvvetidir. Burada elektrik alan kuvveti yüzey geriliminden daha kuvvetli olduğu takdirde damlacığın ince jetlere dönüşerek parçalanmasına sebebiyet vermektedir (Sanders, 2005). Rayleigh çalışmalarında damlacığın düze ucundan çıkması için gerekli olan maksimum gücü de hasaplamakla birlikte, bu olayda kritik nokta için denklemini ise aşağıdaki eşitlikte vermiştir;

$$q^2=64\pi^2\,\varepsilon_0\gamma a^3 \qquad (1)$$

Burada; q: Damla üzerindeki yük, $\varepsilon_0$: Serbest uzayın elektrik sabiti, $\gamma$:Damlanın yüzey gerilimi, a: Damlanın çapı olarak kabul etmiştir (Rangkupan, 2003).

1990'lı yılların ortalarına doğru birçok araştırmacı da bu konu üzerine çalışmaya başladı (Reneker ve Chun, 1996; Reneker ve ark., 2000; Yarin ve ark., 2001) ve daha sonraki yıllarda bu konu üzerine birçok makale ve tezler yayınlanmaya başlamakla birlikte, günümüzde elektro üretim yöntemi ile ilgili çalışmalar giderek artış göstermektedir (Kataphinan, 2004).

## 2.4. Elektro-eğirme Yöntemi ile Nanofiber Üretimi

Nanofiber üretiminde kullanılan bu yöntem devamlılığı olan, fiber çaplarının kontrol edilmesine olanak sağlayan ve hızlı üretim yapılabilen bir üretim tekniğidir. Bu nedenle nanofiberlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem dört ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; hazırlanan polimer çözeltisini muhafaza edeceğimiz bir şırınga ve bu şırınganın ucunda ise kullanılacak polimerin cinsine ve kullanacağımız düzeneğin özelliğine göre şırınga iğnesi, polimer çözeltisinin sisteme aktarımını yapacak olan ve debi ayarını da içinde barındıran bir şırınga pompası, polimerlerin bir yüzeyde toplanacağı metal plaka düzlemi (bu toplayıcı düzlemler kullanım amacına yönelik, çeşitli şekil ve özelliklerde olabilir), sistem içerisindeki şırınga ucu ile toplayıcı arasında oluşacak olan elektrik alanı oluşturacak yüksek voltajlı güç kaynağıdır.




**Şekil 1:** Elektro-eğirme cihazı (a), Elektro-eğirme için kullanılan sırası ile şırınga, şırınga pompası,yüksek voltajlı güç kaynağı (b), Elektro-eğirme yönteminde kullanılan amaca yönelik farklı modellerde toplayıcı tipleri (c).

Sistemin çalışma prensibi uygun çözücüde çözünmüş olan polimer bir şırıngaya alınır. Ardından içinde polimer çözeltisi bulunan şırınga, şırınga pompasına

yerleştirilerek güç kaynağından zıt kutuplu olmak kaydı ile şırınga ucundaki metal iğneye ve hedef levhaya güç uygulanır. Şırınga pompasının aktif hale getirilmesi ile iğne ucundan çıkan polimer damlacığı güç kaynağının uyguladığı elektriksel kuvvet neticesinde hedef levhaya doğru meyillenme kazanır. Zıt yüklü olan polimere uygulanan elektrik alan kuvvetinin viskozite, yer çekimi gibi etkenlere zıt yönlü olacak şekilde kuvvet eşik değerini aştığında iğne ucundan iletken levhaya doğru bir jet akımı oluşturacaktır. Tam bu esnada iğne ucunda bir koni belirecektir. Bu koniye *Taylor Konisi* adı verilmektedir. Fiberler iğne ucundan hedef levhaya ilerlerken havada çözücü kimyasal buharlaşır ve levhaya fiberler daha sağlıklı olarak toplanmaya başlar.

### 2.5. Elektro-eğirme Yöntemine Etki Eden Faktörler

Elektro-eğirme yönteminde işlem yaparken çalışma esnasında işleme birçok faktör etki etmektedir. Bu faktörler polimer çözeltisinin özellikleri, uygulama esnasındaki sistem parametreleri, çevresel değişkenler temel unsurları oluşturmaktadır (Deitzel ve ark., 2001). Bu unsurları daha detaylı inceleyecek olursak;

Çözelti veya eriyik değişkenleri:

- Çözeltide kullanılan moleküllerin ağırlığı
- Çözeltinin viskozitesi
- Polimerin fiziksel yapısı (lineer, dallı, ağ)
- Kullanılan çözeltinin özellikleri
- Moleküler ağırlık dağılımı
- Oluşan jelin elastikliği
- Yüzey gerilimi
- Çözeltinin pH değeri

İşlem değişkenleri:

- Kılcal boru ucu ve toplayıcı arasındaki elektrik potansiyeli (uygulanan gerilim)
- Kılcal borunun içinde debi oluşturulurken oluşan hidrostatik basınç
- Çözeltinin kılcal boru içindeki debisi (akış hızı)
- Toplama plakasının hareketi
- Toplama plakası ile düzenek arasındaki mesafe

Çevresel değişkenler:

- Ortamın sıcaklığı
- Çözeltinin sıcaklığı
- Çevrenin sıcaklığı
- Bağıl nem
- Uygulanan havanın akış hızı
- Ortamın vakum değeri

gibi faktörler fiberlerin kalınlığına ve gözenekli yapısına etki eden parametrelerdir (Huang ve ark., 2003).

### 2.6. Nanofiberlerin Kullanım Alanları

Nano-fiberler gösterdikleri bu üstün özellikleri ile endüstriyel, tıbbi ve askeri alanlar başta olmak üzere hemen hemen her sektörde son zamanların en dikkat çekici malzemeleri konumuna gelmiştir (Ramakrishna, 2005).

- Biyomedikal uygulamalar
- Uzay ve havacılık uygulamaları
- Savunma uygulamaları
- Elektriksel ve Optik uygulamalar
- Filtrasyon uygulamaları
- Kompozit uygulamaları
- Tarım uygulamaları

Nanofiberler mikrondan daha küçük çapa sahip fiberlerdir. Üretimleri basit donanımlara sahip sistemler ile kolayca sağlanabilmektedirler. Bunun yanında daha az enerji ile üretiminin olması ise çok büyük avantaj sağlamaktadır.

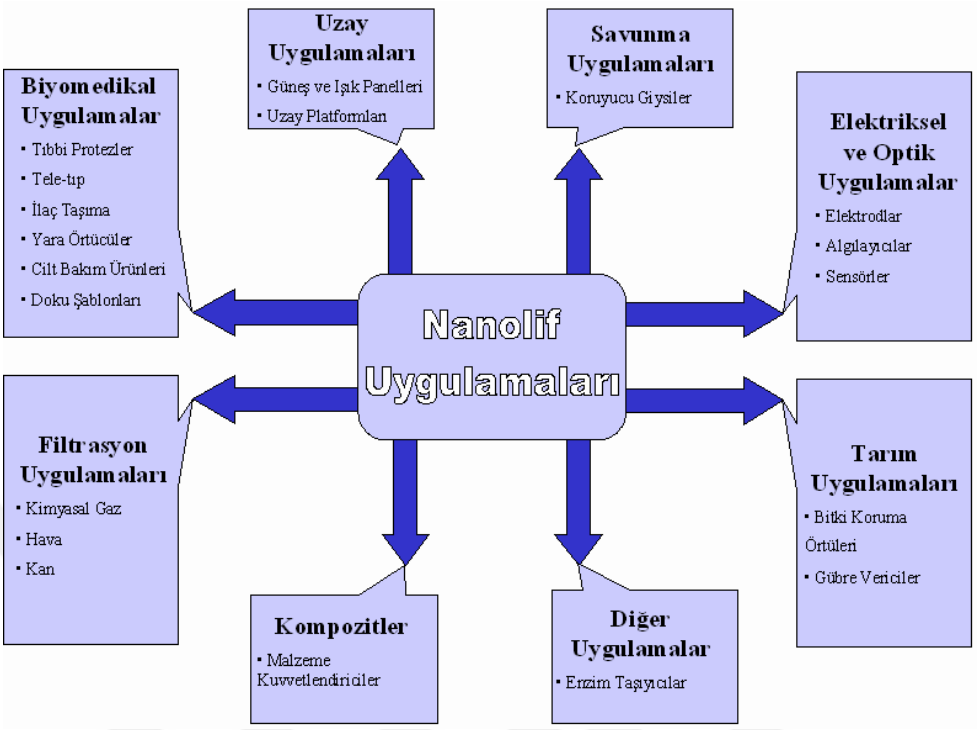
Nanofiberlerin üretimi için gerekli olan polimer çeşidinin de çok fazla olması üretilecek olan materyal çeşidinin de çok fazla çeşitli olmasına kolaylık sağlamaktadır. Bu avantajı sayesinde de birçok alan ve sektörde malzeme üretimine avantaj sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak oldukça geniş kullanım alanları olmaktadır.

Nanofiberlerin hemen hemen her alanda kullanılabilirliğinin olması ile birlikte oluşturulan yapıların birim ağırlıkta daha fazla alan kaplayabilmesi, yüksek mukavemeti, yumuşak tutumu, mikro organizmalara ve çok küçük parçacıklara bariyer oluşturması gibi avantajlar sağladığı için birçok alanda önemli tercih sebebi olabilmektedir.

Nanofiberlerin üretimi ile birlikte sahip olduğu özelliklerin fazla ve avantajlı olmasının yanında kullanılabilir alanlarının araştırılıp artırılabilmesi ile elde edilen sonuçlar nanofiberlerin önemini daha da ön plana çıkatmaktadır.

Günümüzde nanoteknolijinin gelişimi sayesinde fiberli yapılar da nano boyutlarda kullanım alanları bulunmaktadır. Birtakım doğal yapıların nano boyutta

incelenmesi, bu yapıların fiberli yapılar içermesi sonucu nano-fiberlerin öneminin artması ile beraber hemen hemen her alanda karşımıza çıkmaktadır.




**Şekil 2:** Nanofiberlerin kullanım alanları

Örneğin canlılardaki kas doku sistemlerinden kemik dokularına kadar nano boyutlarda incelendiğinde hemen hemen hepsinin ipliksi yapılarda olduğu bilinmektedir. Bilim insanları kültür ortamında, doğal ve sentetik polimerlerden ürettikleri nanofiberli doku iskeleleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır ve bunun sonucunda oluşturulan nanofiber yapıdaki doku iskelelerinin kemik dokusu onarımı için başarılı bir şekilde kullanılabileceğini otaya konulmuştur (Bhattarai ve ark., 2005; Li ve ark., 2006).

Gelişen teknoloji ile birlikte elde edilen imkanlar dâhilinde üretilen malzeme ve bu malzemeleri üretirken kullanılan hammadde tasarrufu da ön plana çıkmaktadır. Üreticiler daha az ve ucuz malzeme ile daha kullanışlı ve mukavemeti yüksek malzeme üretimi arayışına girmişlerdir. Bunun yanında üretilen malzemelerin kapladığı alanın da gelişen teknoloji ile ters orantılı olarak azalması dikkat çekmektedir.

Üretilen malzemelerin olabildiğince az yer kaplaması ve yüksek verimlilik sağlaması beklenilmektedir. Bu bakış açısı; günümüzde endüstriyel, tıp ve askeri alanlarda da yüksek oranda tercih edilme sebebidir.

### 2.6.1. Kompozit Uygulamaları:

Yapısı gereği mukavemet/ağırlık oranı gibi birçok avantaja sahip nanofiberler, yüksek yüzey tutunma özellikleri ve küçük hafif ürünler oluşturması ile de kompozit uygulamalarında kullanımı önem kazanmaktadır.

Nanofiberler oldukça hafif ve gözenekli yapıya sahip olduklarından içlerinden rahat hava akışı sağlanabilmesi de soğutma sistemlerine büyük ölçüde yardımcı faktör oluşturabilmektedirler. Bunun yanı sıra hafif ve sağlam malzeme üretiminde de nanofiberler kullanılabilmektedir.

Nanofiberler birtakım malzemelerin mikro fiberlerinden daha iyi mekanik özellikler göstermekte ve bu da kompozitlere süper yapısal özellikler kazandırmaktadır. Bunun yanında, nanofiberle güçlendirilmiş kompozitler geleneksel mikro fiberli kompozitlerde görülmeyen ilave bazı özelliklere sahiptir. Örneğin; matris ile fiber arasındaki yansıma katsayılarında bir fark var ise, oluşan kompozitte ışık dağılması yüzünden saydam olmayan bir yapı oluşur. Ortaya çıkan bu sınırlamadan görünen ışığın dalga boyundan daha küçük çaplı fiberler kullanılarak kaçınılabilir (Huang ve ark., 2003).

### 2.6.2. Filtrasyon Uygulamaları

Nanofiberler yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde filtrasyon uygulamalarında birçok yenilik ve avantaj sağlamakla birlikte hava, su, kan gibi akışkanlardan, 1 mikrondan daha küçük parçacıkların filtrelenmesine olanak sağlamaktadır.

Nanofiberler uygulamalarda uzun filtre ömrü ve yüksek tutuş kapasitesi nedeniyle tercih edilmektedir. Fiber çaplarının çok düşük olması filtreyi daha dolgun hale getireceğinden akışa karsı koyan çarpma ataletleri ve engel olma isteği artacak, bu yüzden partiküller filtreye daha sık yakalanacaktır.

Endüstride kullanılan filtre yapıların büyük çoğunluğu temiz hava sağlamak için kullanılır. Bu filtre yapılarının yaklaşık 0,5 mikrometre boyutunda yağ parçacıklarını tutması gerekir. Elektro eğirme yöntemi ile mikrondan daha küçük çapa sahip olan fiberler elde edilmesi, bu parçacıkların yakalanmasını kolaylaştırmaktadır.

Filtrasyonda geleneksel amaçların dışında nanofiber membranlar sayesinde özellikle özel polimerlerin kullanılmasıyla kimyasal ve biyolojik ajanlara karşı da filtreleme yapılabilir.

Filtrasyon için kullanılan ipliksi materyallerin avantajları yüksek filtrasyon verimlilikleri, düşük hava dirençleridir. Filtrasyon verimliliği fiber inceliği ile yakından alakalıdır ve filtre performansını belirleyen en önemli özelliktir (Şenol ve ark., 2005).

### 2.6.3. Biyomedikal Uygulamaları

Biyolojik açıdan baktığımızda insan doku ve organları nano ipliksi yapıda bulunurlar. Kıkırdak doku, deri, diş ve kemik örnek olarak verebilir. Tümü nanometre ölçeğinde lifli yapılardır. Bundan dolayı nanofiberlerin günümüzdeki araştırmaları da onların biyomühendislik alanındaki uygulamaları yönündedir (Şenol ve ark., 2005).

Araştırmacılar, kan içerisinde bulunan bir bileşimden elyaf oluşturmuşlardır. Bu nano ölçekteki elyaflar, tamamıyla vücut içerisinde çözülebilen bandajlarda ve dikişlerde kullanılmakta olup yaralanma oranını, kan kaybını ve yaradaki enfeksiyon olasılığını düşürmektedir (Xu ve ark., 2004).

Nanolifler, biyomedikal alanda tıbbi protezlerde (yapay kan damarlarında, yapay organlar), teletıp malzemelerinde, ilaç transferinde, yara örtü malzemelerinde, cilt bakım ürünlerinde, tıbbi yüz maskelerinde ve doku iskelelerinde kullanılmaktadırlar.

#### 2.6.3.1. Tıbbi Protezler

Kan damarları, göğüs gibi yumuşak doku uygulamalarının pek çoğu için elektro-eğirme yöntemi ile üretilen nanofiberler önerilmektedir. Yine biyolojik uyuma sahip nanofiberler sert doku protezi üzerine ince gözenekli film şeklinde yerleştirilirler ve insan vücudu içine implante edilebilirler. Bu kaplama film, insan dokusu ile protez aleti arasında bir ara faz olarak çalışır ve doku ile alet arasındaki katılık uyumunu sağlar (Xu ve ark., 2004; Şenol ve ark., 2005).

### 2.6.3.2. İlaç dağılımı:

Polimer nanofiberler ile ilaç dağıtımının temeli hem ilaç hem de ihtiyaç duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile parçacıkların çözünme hızının arttırılması prensibine dayanır. Nanofiber ürünlerin içerisine yerleştirilmiş olan ilaç çeşitli yapılarda bulunabilir (Şenol ve ark., 2005);

• Nanofiber formunda taşıyıcı yüzey üzerine tutunmuş parçacıklar şeklinde olabilir,

• Hem ilaç hem de taşıyıcı nanofiber formunda olabilir,

• Her iki bileşeni de içeren fiber çeşidi ile birleştirilmiş ilaç ve taşıyıcı madde karışımları şeklinde olabilir,

• İlaçların içine hapsedildiği tüp formunda taşıyıcı materyaller seklinde olabilir.

Nanofiberler ve nanofiberlerden oluşmuş tülbentler, ilaçları doğrudan iç dokuları besleyebilme kapasitesine sahiptirler.

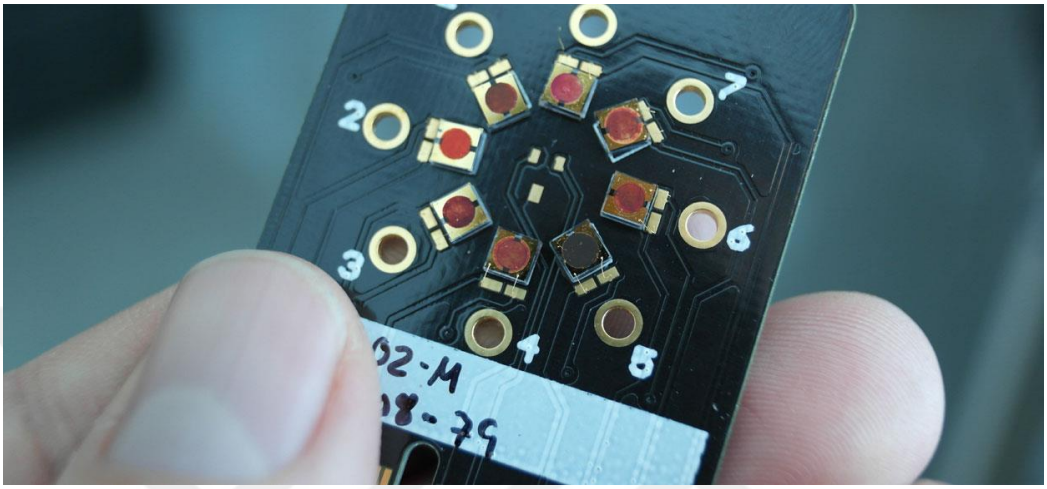
### 2.6.3.3. Yara Örtücü:

Nanofiberle insan derisi üzerinde meydana gelen yara, yanık, deformasyon gibi rahatsızlık veren hastalıkların tedavisinde de kullanılabilmektedirler. Bu gibi rahatsızlıklarda insan dokusu sürekli sıvı üreten, akıntı oluşturan bir yapıya sahip olduğundan nanofiberler bu konuda oldukça çözüm sağlayan bir kolaylık sağlamaktadırlar. Nanofiberler yapısı gereği yarayı nemli tutarken aynı zamanda yaranın hava almasına da engel olmamaktadır. Nanofiberlerin filtrasyon özelliği ile de yaranın hava almasının yanında bakteri ve yabancı biyolojik ajanların da yara ile temasını/nüfuzunu engellemektedir. Böylece yara daha güvende ve steril ortamda tutulmuş olabilmektedir (Şenol ve ark., 2005).

### 2.6.4. Elektriksel ve Optik Uygulamaları:

Elektrik iletkenliğine sahip polimerlerden nanofiberler üretilebilmesi pek çok avantajı beraberinde getirmiştir. İletken nanofiberlerin küçük elektronik aletlerin veya makinelerin imalatında kullanımı söz konusudur. Elektrodun yüzey alanı ile elektro

kimyasal reaksiyon hızı orantılı olduğu için iletken nanofiberlerden yapılmış membranların yüksek performanslı bir pil geliştirmede gözenekli elektrot olarak kullanılması oldukça uygundur. İletken membranlar elektrostatik dağılma, korozyon koruması, elektromanyetik engelleme gibi çeşitli uygulama alanları için potansiyel teşkil ederler (www.nanott.hacettepe.edu.tr).




**Şekil 3:** Nanofiberlerin sensör olarak kullanılması (static1.squarespace.com).

### 2.6.5. Savunma Uygulamaları:

Askeri malzemelerden beklenen en büyük ve önemli özellikler arasında öncelikle hayatta kalabilme ihtimalini en yüksek seviyede tutması, uzun süre koruma sağlayabilmesi, güç üretebilmesi ve zor hava koşullarına dayanıklı olması, nükleer, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dayanıklı olması ile verimliliği arttırması gösterilebilir. Günümüzde kullanımda olan koruyucu giysiler aşırı ağır kumaşlardan yapılmaktadır. Hafif ve nefes alabilen kumaşlar, hava ve su buharı geçirebilen kumaşlar tam çözücülerde kolaylıkla çözülür ve gazlarla, diğer kimyasallarla yüksek reaktiviteye sahiptir (www.nanott.hacettepe.edu.tr). Bunun yanı sıra malzemelerin iyi ısı yalıtımı, hafif ve dayanıklı olması daha uzun ömürlü olması da birçok avantajı beraberinde getirebilmektedir (Papkov ve ark., 2013).

### 2.6.6. Tarımsal Uygulamalar

Nanofiberlerin hafif ve gözenekli yapısı sayesinde bitkilerde koruyucu olarak haşere ve parazitlere karşı koruma sağlayabilmesi önemli bir avantaj olabilmektedir. Bunun yanı sıra fiberlere tutundurulan gübreler sayesinde ise belirli zaman aralığında ve

belirlenen miktarda gübre sağımı ile de bitkilere uzun ve düzenli gübre aktarımına da olanak sağlayabilmektedirler.

### 2.6.7. Havacılık ve Uzay Uygulamaları

Havacılıkta kullanılacak olan malzemelerin en önemli özelliği sağlam yapıda ve oldukça hafif malzemeler olması gerektiğidir. Bu özellikler denince nanofiberler önemli ölçüde dikkat çekmektedirler. Çünkü yapıları gereği üstün mukavemet/ağırlık oranı avantajı ile bu alanda da kullanımı önemli ölçüde ön plana çıkabilmektedir.

Son yapılan çalışmalarda NASA'nın yeni elektronik devreleri nanofiber devrelerden yapması üzerine araştırmalara başlandığını belirtmişlerdir (www.nasa.gov). Bunun yanında yeni nesil uçaklarında gövde motor ve firen sistemlerinde de kullanılabilmesi yönünde araştırma geliştirme çalışmaları devam etmektedir.



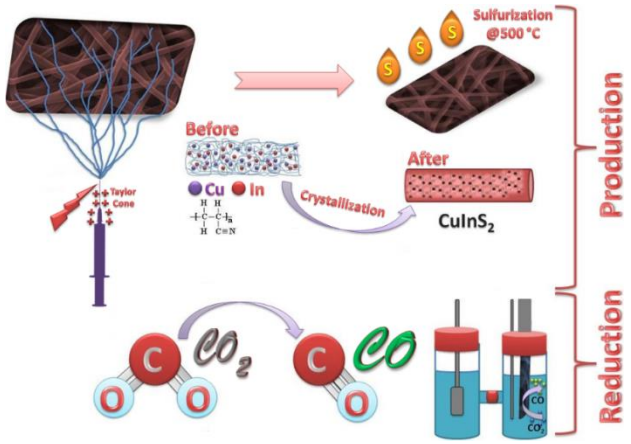
**Şekil 4:** Uzay ve havacılıkta da nanofiberler önemli yer almaktadırlar (www.nasa.gov).

Hem uzay hem de havacılık sektöründe nanofiberler yapıları gereği hemen hemen her alanda kullanılması ile araçların havalandırma sistemine filtrasyon özelliği katabilmesi, ısı yalıtımı sağlayabilmesi, güneş panelleri gibi enerji birimlerinde kullanılabilmesi bunları yaparken oldukça hafif ve dayanıklı olması ile de önemli ölçüde dikkat çekmektedir (Papkov ve ark., 2013).

### 2.6.8. Enerji Uygulamaları

Nanofiberlerin yüksek yüzey alanı avantajına sahip olması enerji arayışında bulunan bilim insanlarının da dikkatini çekmektedir. Günümüzde teknolojinin gelişmesi ile ihtiyaç duyulan enerji gereksinimini karşılayabilmek maksadı ile yapılan araştırmalarda, nanofiberlerin yapısal ve fiziksel özellik avantajı ile birçok yönden

önem kazandığı ve birçok enerji üretim alanında geliştirme çalışmalarının devam ettiği belirtilmektedir (Ozel ve ark., 2015c; Aljabour ve ark., 2016).




**Şekil 5:** Nanofiberlerin karbondioksit indirgemesinde kullanımı (Aljabour ve ark., 2016).

## 2.7. Nano Maddeler

Yarıiletken nanomaddelerin en önemli özellikleri boyutlarının kontrolünün değiştirilmesi sonucu ile optik ve fiziksel özelliklerinin değişebilmesidir. Bu parçacıkların çapları yaklaşık bir proteinin boyutları kadar olmakla birlikte, kristal çapları 1-10 nm arasında olup optik özellikleri kristal çapına bağlı olarak değişebilmektedir (Jamieson ve ark., 2007; Yenel, 2012).

Bu yapıların en ilgi çekici özellikleri ise makro boyuttan nano boyuta indikçe kuantum sınırlama etkisi altına girerek farklı fiziksel ve optik özellikler göstermeleridir. Buna örnek verecek olursak, kuantum nokta denilen kristal yapıların boyut dağılımı değiştikçe farklı renkte floresans ışıma yapmaktadır. $Fe_3O_4$ nanomaddeleri yığın halde ferromanyetik (bağıl manyetik geçirgenlikleri 1'den çok büyük olan maddeler) özellik gösterirken, nano boyutlarda süperparamanyetik (dış manyetik alan uygulandığında hemen mıknatıslanma ve manyetik alan kaldırıldığında hemen tekrar dağılma) özelliği göstermesi de örnek olarak verilebilir. Bu özelliklerin oluşmasını sağlayan kuantum sınırlama etkisi, uyarılmış elektron ile boşluk (eksiton) arasındaki mesafe (eksiton Bohr yarıçapı) ile alakalıdır (Sarılmaz, 2016). Makro malzemelerde kristal boyutu karakteristik eksiton Bohr yarıçapından daha büyüktür bu eksiton için yeterli boşluk anlamına gelir. Eğer kristal boyutu eksiton Bohr yarıçapına yakın veya daha küçük bir değere yaklaşırsa, enerji seviyesi sürekli şekilde davranmak yerine ayrık şekilde

davranmaya başlar. Aralarında küçük ve sonlu ayrımların olduğu bu duruma kuantum sınırlama etkisi denilmektedir (Durmuşoğlu, 2011).

Bir yarıiletkene ışık yollandığında değerlik bandındaki bir elektron uyarılır. Bu elektronun uyarılması için gereken enerji, enerji bant aralığına göre belirlenir. Yarıiletkenin enerji bant aralığı eşiğinden (Eg) daha büyük bir enerji yollandığında ise 1 elektron uyarılarak değerlik bandından iletim bandına geçer ve bu uyarılma sonucu elektron transferi sonrasında değerlik bandında 1 elektronluk boşluk (hole) meydana gelir. Meydana gelen bu olayda elektronun bu boşluk boyunca hareket ettiği düşünülmektedir. Oluşan boşluğun ise pozitif yüklü ve etkili kütlesi olan bir parçacık özelliği göstererek davrandığı varsayılır. Elektron-boşluk çiftinin birbirine elektriksel olarak bağlı olduğu bu yapıya eksiton denilmektedir. Uyarılmış elektron enerjisinin fazlasını iletim bandında kaybettiğinden değerlik bandına geri dönerken yaptığı ışıma elektron-boşluk çiftinin (eksiton) birleşimi sayesinde olur (Brus, 1984; Yenel, 2012).

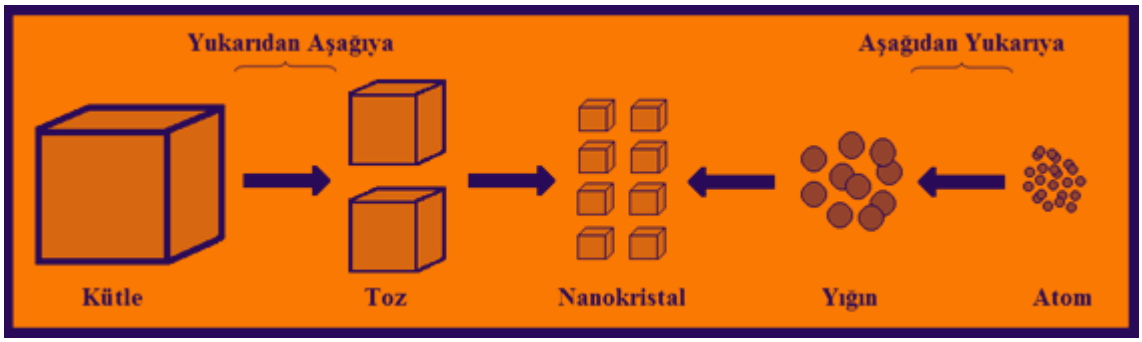
### 2.7.1. Nano Maddelerin Üretim Yöntemleri

Nano maddelerin üretimi temel olarak aşağıdan yukarıya (Bottom up) veya yukarıdan aşağıya (Top down) olmak üzere iki ana yöntem altında üretilebilmektedirler.

Yukarıdan aşağı üretim yöntemlerinde makro malzemelere dışarıdan enerji verilerek malzemenin nano boyutta küçük parçalara ayrılması temel alınmaktadır (Sarılmaz, 2016). Bu üretim yöntemine örnek olarak; termal üretim yöntemi, mekaniksel enerji üretim yöntemi, yüksek enerji ve parçacık üretim yöntemi, kimyasal üretim yöntemi, litografik üretim yöntemi ve doğal üretim yöntemlerini verebiliriz.

Diğer bir yöntem olan aşağıdan yukarı üretim metodunda ise, iyonik bir başlatıcı ile nano maddelerin bir çözelti içerisinde kolloidal oluşumunu sağlamak ve büyümesini kontrol etmek esasına dayanır (Yenel, 2012). Aşağıdan yukarı üretim metodunda kimyasal buhar yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, spreypiroliz ve sol-jel yöntemlerini örnek olarak verebiliriz. Bu yöntemlerde ise atomik ve moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlar sonucu büyüyerek parçacık oluştururlar (Yenel, 2012; Sarılmaz, 2016).

Elektro-eğirme tekniği de aşağıdan yukarıya sentez yöntemlerinden biridir ve diğer nano madde üretim tekniklerine göre daha ekonomik ve çevreci bir yöntemdir ve sıklıkla inorganik fiberler oluşturma çalışmalarında kullanılmaktadır (Özel, 2014).



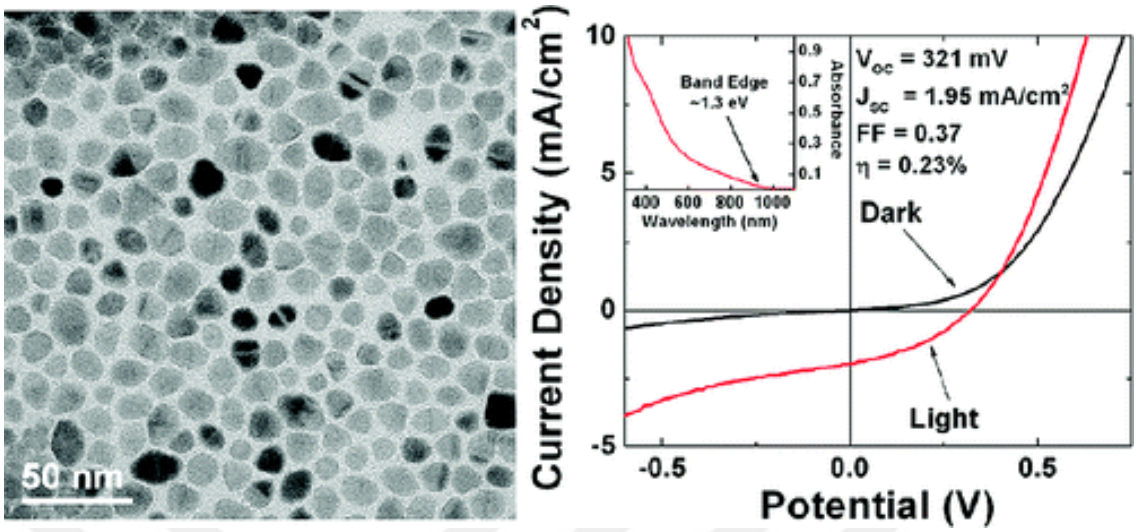

**Şekil 6:** Nano maddelerin üretim yöntemlerini temsil eden şematik gösterim (Sarılmaz, 2016).

İnorganik nanofiberlerde fiber çapı 1000 nanometreden daha küçük nano yapılardır. Elektro-eğirme tekniği ile üretilmekte olan CZTSeS nanofiberler; geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve küçük gözenek boyutu gibi mükemmel özelliklere sahip olması nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. Tüm bu özelliklerin yanısıra CZTSeS maddesi üzerinde bir çok çalışma yapılmış olup bu çalışmalar dahilinde bir çok alanda kullanımının imkanı bulunduğu gösterilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları devam eden başlıklar altında daha detaylı bahsedilecektir.

## 2.8. Başlıca CZTSeS Çalışmaları

Bugüne kadar CZTSeS maddesi birçok farklı uygulamada kullanım olanağı bulmuştur. Bu uygulamalardan ilki CZTSeS temelli güneş hücreleridir. CZTSeS'ler üçüncü nesil güneş hücreleri arasında gösterilmekte olup ilk olarak 1967'de üretilmişlerdir (Nitsche ve ark., 1967). CdTe ve CIGS gibi yapıların enerji verimlilikleri üzerine yoğun çalışmalar yapılıyor olsa da, bu malzemelerin zehirli ve pahalı elementler içermeleri nedeniyle geleceğin teknolojisini sağlayacak potansiyele sahip olmadıkları düşünülmektedir. Bu durum Cu, Zn, Tin ve S gibi düşük maliyetli elementler içeren CZTSeS gibi yeni nesil malzemelerle ilgili akademik çalışmaların artmasına yol açmıştır. Bahsi geçen malzemeler, pahalı ve zehirli elementler içermemelerinin yanında ekonomik olarak üretilebilmeleri, uygun bant aralığı değerlerine ve yüksek ışık absorpsiyonuna sahip özellikleri ile ön plana çıkmaktadır (Hall ve ark., 1978; Riha ve ark., 2009; Steinhagen ve ark., 2009). İlk verimli denilebilecek CZTS güneş hücresi vakum kaplama tekniği ile %6 verimlilikte Japonya'da üretilmiştir. Bu çalışmayı

takiben birçok yöntemle CZTS temelli güneş hücresi üretilmiş olup bunlardan yüksek verimliliğe sahip olanları aşağıda özetlenmiştir.

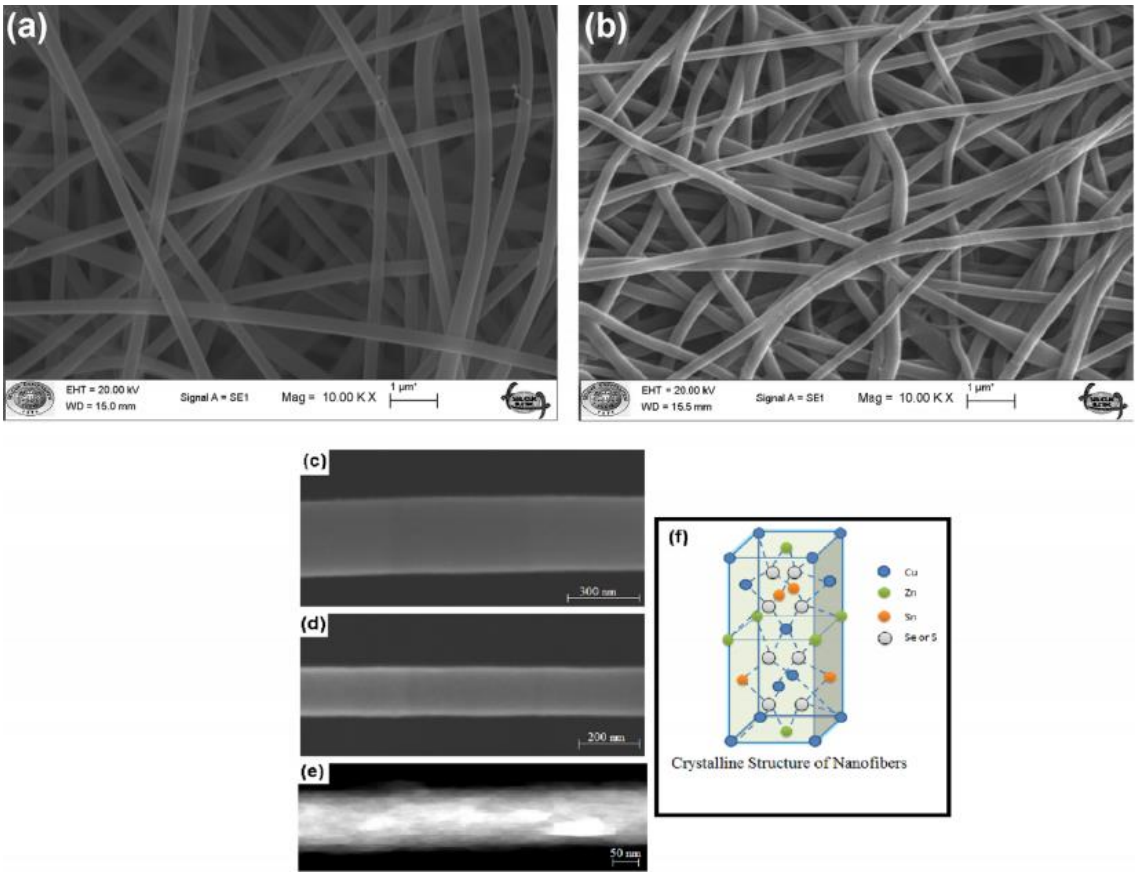



**Şekil 7:** Steinhagen'ın 2009'da CZTS maddesi üzerinde yaptığı çalışmaya ait TEM, J-V eğrileri, UV-Vis sonuçları görülmektedir (Steinhagen ve ark., 2009)

Şekil 7'de görüldüğü üzere Steinhagen 2009'da yaptığı çalışmada, $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS) ince film güneş pilleri için umut verici yeni bir malzeme ve nanokristal dispersiyonlar veya güneş boyaları, fotovoltaik cihazların üretim maliyetini büyük ölçüde azaltmak için önemli bir fırsat olduğunu belitmişlerdir. Bu bağlamda, CZTS nanokristallerinin kolloidal sentezini ve bunların, 1.5 AM aydınlatma altında % 0.23'lük bir güç dönüştürme verimliliği ile prototip güneş pillerinin üretiminde kullanılabilir olduklarını belirtmişlerdir (Steinhagen ve ark., 2009).

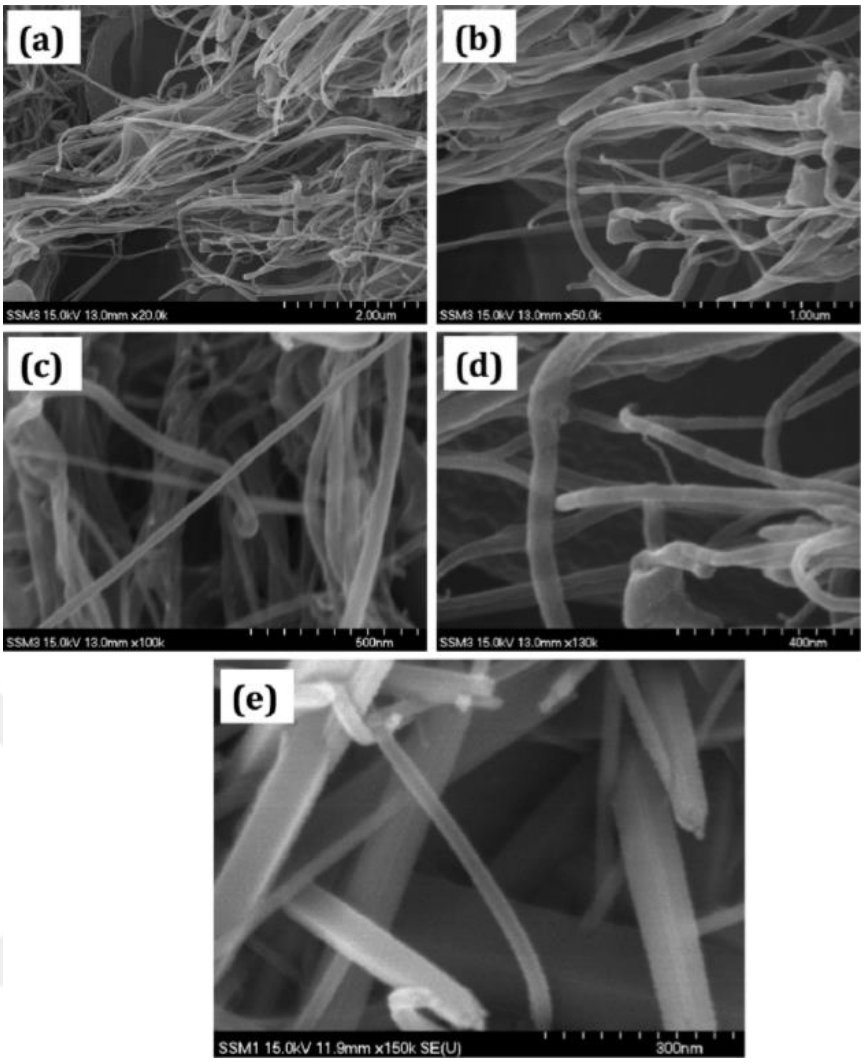
Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen CZTSeS nanobiferler üzerine yapılan ilk çalışma, Hsu ve arkadaşlarına aittir. Bu çalışmada; 1,46 eV değerinde bant aralığına sahip CZTS nanofiberler, elektro-eğirme ile üretilmiş ve karakterize edilmiştir (Hsu ve ark., 2013). Ardından yapılan 2 farklı çalışmada da benzer şekilde CZTS nanofiberleri elektro-eğirme ile üretilmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir (Mu ve ark., 2015; Song ve ark., 2015). Özel ve arkadaşları sülfürizasyon ve selenizasyon işlemlerini uygulama şekilleriyle malzemenin kimyasal yapısını değiştirerek bu sayede CZTS yapısına selenyum elementini de ilave edip beşli yapıda CZTSeS nanofiberlerini elektro-eğirme tekniği ile üretmişlerdir (Ozel ve ark., 2015a). Özel ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise, CZTS yapısındaki çinko yerine demir kullanarak yine aynı yapıda iyi kristallenmiş $Cu_2FeSnS_4$ nanofiberlerin elektro-eğirme ile üretilebileceği rapor edilmiştir (Ozel ve ark., 2015b). Özel ve arkadaşlarının yaptığı diğer üç çalışmada ise

yarı iletken $CZTSe_{4-x}S_x$ ve CXTS (X= Fe, Co, Ni ve Mn) nanofiberleri elektro-eğirme tekniği ile nanometre boyutlarında kompozisyona bağlı olarak üretilmiş ve bu fiberlerin hidrojen üretimlerinde verimi arttırabileceği rapor edilmiştir (Gonce ve ark., 2015; Ozel ve ark., 2015c; Ozel, 2016).



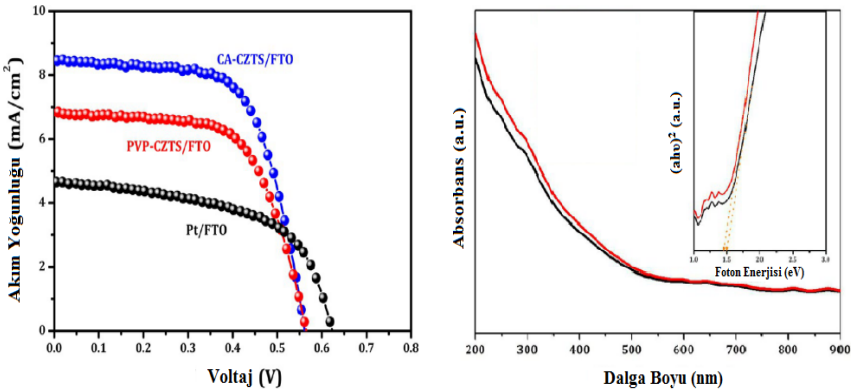

**Şeki 8:** Özel ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı çalışmaya ait (a,c) CZT-PAN'a ait SEM görüntüleri, (b,d) CZTSeS nanofiberler, (e) CZTSeS nanofiberlerine ait TEM görüntüleri ve (f) nanofiberlerin kristal yapıları görülmektedir (Ozel ve ark., 2015a).

Elektro-eğirme ile üretilen CZTS temelli güneş hücresi çalışmalarına ise sadece iki raporda rastlanmıştır. Bunlardan ilki, Sawanta ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada CZTS fiberler selüloz asetat ve PVP (Polivinilpirolidon) polimerleri ile üretilmiş ve elde edilen fiberler boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Elde edilen hücre verimlilik değerlerine göre en iyi sonucu, selüloz asetat ile üretilen fiberler ile % 3,90 olarak elde etmişlerdir (Mali ve ark., 2014). Diğer çalışmada ise CZTS nanofiberler PVP polimeri ile üretilmiş ve elde edilen nanofiberler ince film güneş hücresinde aktif katman olarak kullanılmıştır. Elde edilen en yüksek hücre verimlilik değeri ise % 6,18 olarak rapor edilmiştir (Chen ve Chuang, 2013).



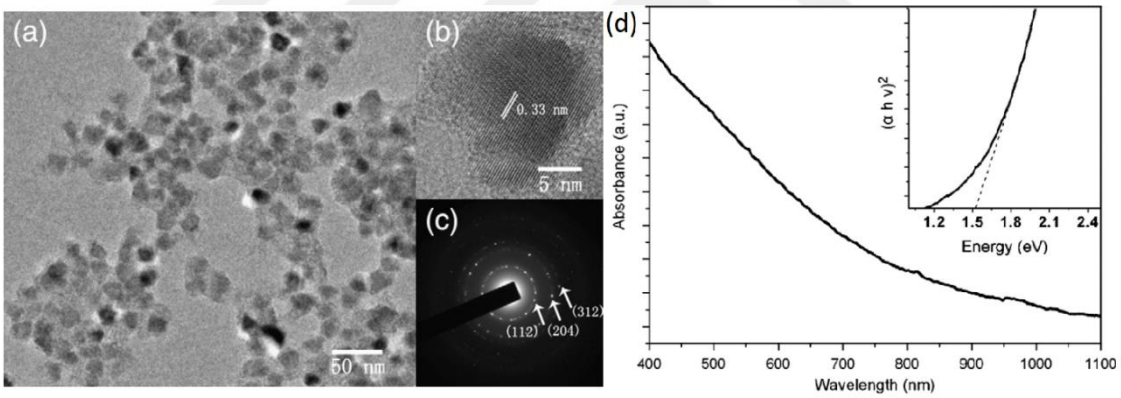

**Şekil 9:** Mali ve arkadaşlarının 2014 yılına ait çalışmalarından, (a−d) Selüloz asetatta (CA) çözünen CA-CZTS nanofiberlerine ait FESEM görüntüleri , (e) Azot atmosferinde tavlama sonrası CA-CZTS nanofiberlerine ait FESEM görüntüsü (Mali ve ark., 2014).

Şekil 9'da görüldüğü üzere farklı modellerde hücreler üretilmiş olup bunlar, CA-CZTS nanofiberi, PVP-CZTS nanofiberi ve platin maddeleri ele alınarak üretilen ve bu üretilen malzemeleri karşıt elektrot olarak kullanarak hücre verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen hücre verimlilikleri sırasıyla PVP-CZTS yapısının %3.10, CA-CZTS yapısının %3.9 ve platinin ise %1.72 olarak hesaplanmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda CA-CZTS karşıt elektrotunun seri direncinin diğer karşıt elektrotlara göre daha düşük seri dirence sahip olduğu görülmüştür. Bu durum ise CA-CZTS güneş pillerinden, diğer güneş pillerine oranla daha iyi verim elde edilmesi sonucuna ulaşılmıştır (Mali ve ark., 2014; Sarılmaz, 2016).




**Şekil 10:** CZTS nanofiberlerine ait J-V grafiği ve UV-Vis sonucu (Mali ve ark., 2014).

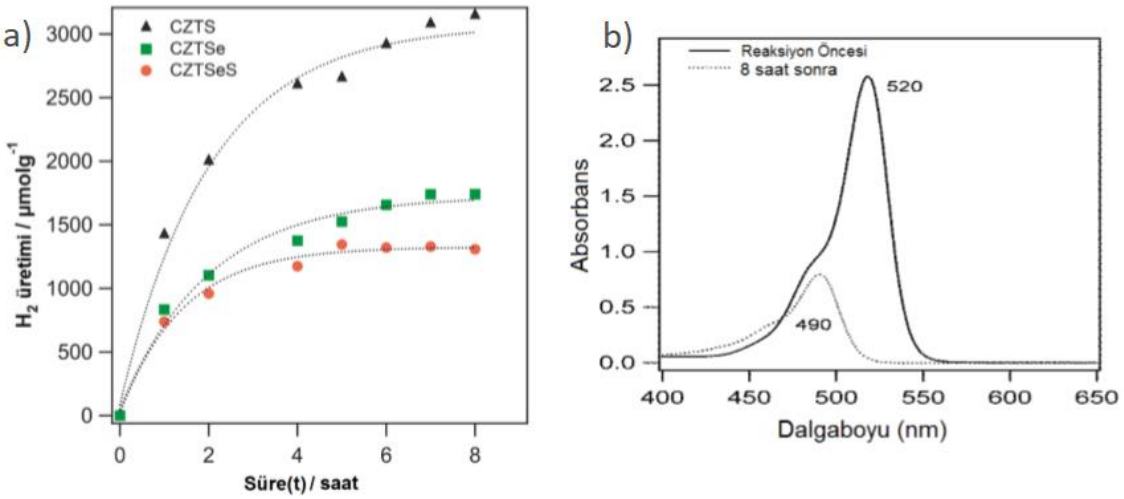
Wei ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada tetragonal kristal yapısına sahip, enerji bant aralığı 1.52 eV olan ve parçacık boyutu ortalama 17 nm olan $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanokristallerini 2 saat süre ile 240 ˚C sıcaklıkta sıcak besleme yöntemiyle yapılan sentez ile elde etmişlerdir. Aşağıdaki şekilde bu çalışma sonucu elde edilmiş olan CZTSe nanokristallerin TEM görüntülerive UV-vis sonuçları verilmiştir (Wei ve ark., 2010).




**Şekil 11:** (a) Kloroform ile dağılmış CZTSe nanokristallerinin TEM görüntüleri, (b) HRTEM görüntüsü, (c) SAED modeli, (d) CZTSe nanokristallerin UV-vis absorpsiyon spektrumu. Band aralığı diagramında 1.52 eV'lik bant aralığı elde edildiği görülmektedir (Wei ve ark., 2010).

Nanofiberler sahip oldukları avantajları ile birlikte karbondioksit indirgemesinde de kullanılabilmektedir. Bunun yanında CZTS, CZTSe, CZTSeS nanofiberler fotokatalitik özelliklere dayanan hidrojen üretim malzemesi olarak üretilebileceği Gönce ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Buna göre elektro-eğirme işlemiyle imal edilen nanofiberler düzgün bir şekilde oluşturulmuş ve ortalama 250 nm'lik çapa sahip olduğu açıklanmıştır (Gonce ve ark., 2015). Dahası, CZTS, CZTSe, CZTSeS nanofiberler oluşturulduklarında iyi kristallilik ve homojen atomik dağılıma sahip olduğu da belirtilmiştir. Hidrojen üretimi için soy metallere bir alternatif olarak iyi

katalizörler olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir. Böylelikle, son derece verimli, ucuz ve bol miktarda katalizörün, soy metaller yerine enerji dönüşüm sistemleri alanlarında çeşitli uygulamalar için yeni fırsatlar sunabileceği belirtilmiştir (Gonce ve ark., 2015; Aljabour ve ark., 2016).




**Şekil 12:** a) CZTS, CZTSe ve CZTSeS nanofiberlerin 8 saatlik hidrojen üretimi grafiği, b) Hidrojen üretim reaksiyonu öncesi ve 8 saat sonundaki ortamın UV-Vis absorpsiyon grafiği (Gonce, 2016).

Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda bahsi geçen malzemelerin kompozisyonu ve yapısı üzerine yapılabilecek ilave çalışmalarla verim değerlerinin daha da yükseltilebileceği düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında üretilen CZTSeS ve türevi malzemelerin üretiminin hedefi yenilenebilir enerji uygulamalarında, alternatif malzeme olarak kullanılabilmesi imkânını sunmaktır.

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Materyaller

### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler:

CZTSeS nano fiberleri oluşturmak için gereken malzemeler ve kimyasal maddeler:

- Bakır (II) klorür dihidrat (CuCl2.2H2O, % 99) – Merck
- Çinko (II) klorür dihidrat(ZnCl2.2H2O, % 99) – Alfa Aesar
- Kalay (II) klorür dihidrat (SnCl2.2H2O, % 98) – Merck
- Selenyum (95+/-%) - SigmaAldrich
- Sülfür (99,98%) - SigmaAldrich
- 1-dodekantiyol (98%) – ABCR
- Dimetilformamit (DMF) - SigmaAldrich
- Poliakrilonitril (Mw: 150000) – SigmaAldrich

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Nanofiberlerin üretiminde kullanılan cihaz ve ekipmanlar:

- Inovenso marka Ne300 modeli elektro-eğirme cihazı
  - Şırınga pompası
  - Opsiyonel (toplayıcı olarak kullanım amacına bağlı değiştirilebilir) düz ve silindirik yüzeyli toplayıcı




**Şekil 13:** Deneylerde kullanılan elektro-eğirme cihazı (Inovenso Ne300 Electrospinning).

  - Magma Therm marka fırın
  - Wisd marka ultrasonik banyo cihazı

### 3.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında elektro-eğirme yöntemi, elektrik alan vasıtası ile statik yüklenen polimer çözeltisinin karşı hedef toplayıcıya kutuplanma ile hareket edip toplanması üzerine kurulmuş bir sistemdir. Diğer yöntemlere göre üretim düzeneği daha kolay temin edilebilmesi ve üretim sürecinin kolayca kontrol edilebilmesi nedeni ile elektro-eğirme yöntemi tercih edilmiştir. Elektro-eğirme yöntemi ile üretilen fiberlerin çaplarının da kontrol edilebilmesi yüzey genişliği açısından da büyük avantaj sağlamaktadır. Hazırlanan polimer çözeltisinin bir şırınga vasıtası ile şırınga pompasına yerleştirilmek maksadıyla, şırınga ucu ile toplayıcıya bağlanan yüksek gerilim bağlantıları sonucu şırınga iğnesine opsiyonel bir debi uygulanmıştır. Uygulanan debi ve detaylar fiber üretimi bölümünde daha detaylı anlatılmıştır. Yüksek gerilim altında şırınga ucundan çıkan polimer çözeltisi statik olarak yüklenerek elektriksel kutuplaşma ile birlikte elektrik alanda yol almaya meyil edecektir. Uygulanan potansiyel gerilim belirli bir eşik değerini aştığında ise şırınga ucunda oluşan damlacık bir koni biçimini almak üzere (Taylor konisi) bir jet akımı oluşmuştur. Polimer çözeltisi jet akımı sonrası fiberler halinde hedef toplayıcıya hareket ederek toplayıcı üzerinde nano-fiberler oluşmaktadır.

# 4. Deneyin Yapılışı

## 4.1. Nano Fiber Çözeltisinin Hazırlanışı

Öncelikle istenilen kompozisyondaki inorganik yarı iletken nanofiberleri oluşturmak için uygun bir polimer çözeltisi ve elektro-eğirme parametreleri belirlendi. Bu parametrelerden aşağıda muhtelif kısımlarda bahsedilmektedir.

Fiber üretim çalışmalarında uygun polimeri seçebilmek için Poliakrilonitril (PAN) ve Polivinilpirolidon (PVP) ile denemeler yapıldı. Yapılan denemeler sonucunda PAN ile üretilen fiberlerin daha düzgün yapıda ve daha homojen bir dağılımda elde edildiği gözlemlendi. Bu nedenle fiber üretimleri PAN ile gerçekleştirildi.

2 mmol $CuCl_2$, 1mmol $ZnCl_2$, 1 mmol $SnCl_2$, 0.75 gr PAN ve 14 ml DMF bir behere konulmuştur. Elde edilen karışımın, ilk önce 60 $^oC$ sıcaklıkta bir saat ısıtılması ve ardından oda sıcaklığında 12 saat (bir gece boyunca) karıştırılmasıyla homojen bir çözelti elde edilmiştir. Sonrasında homojen kaplama çözeltisi 10ml'lik bir şırınga içine alınarak elektro eğirme pompasına yerleştirilip kullanıma hazır hale getirilmiştir.

## 4.2. İletken Camların Hazırlanması

Tez kapsamında CZTSeS nanofiber ince filmlerin elde edilmesi için ticari olarak satın alınmış flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı camlar kullanılmıştır. Bu inorganik yapının (FTO) en belirgin özelliği, enerji seviyelerinin optoelektronik sistemler için uygun olmasıdır. Ayrıca kararlı olması da son yıllarda bu maddeler üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmasına sebep olmuştur. FTO elektrotlar 1,25 cm x 1,25 cm boyutlarında kesilmiştir. Daha sonra 0,25 cm'lik kısmı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Hazırlanan altlıklar sırasıyla aseton, izopropil alkol ve saf su ile 15'er dakika ultrasonik banyoda temizlenip, azot tabancası ile kurutulmuştur. Son olarak altlıklara, yüzeylerini nano boyuttaki kirlerden arındıran ve organik moleküllerin yüzeylerine daha iyi yapışabilmesini sağlayan, (oksijen) μ-oxo grubunu yüzeyde olabildiğince arttırmak için 2 dakika boyunca 60 Watt'ta 5 cc'lik oksijen plazma uygulanmıştır. Şekil 14'de hazırlanan anot tabakası şematik olarak gösterilmiştir.

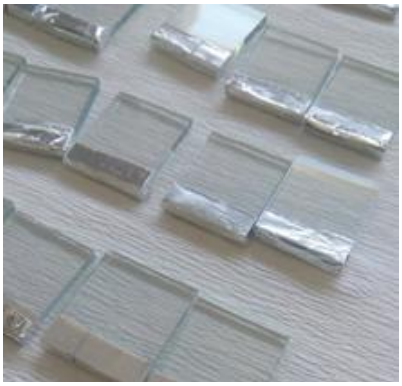



**Şekil 14:** Kullanıma hazır hale getirilmiş FTO kaplı cama ait şematik gösterim.




**Şekil 15:** Deneylerde kullanılan oksijen plazma cihazı.

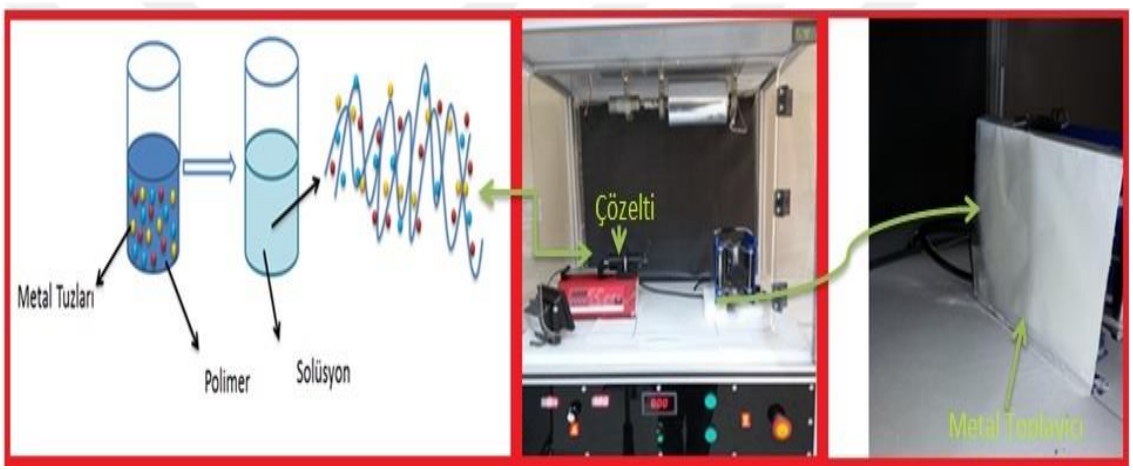
Camlar temizlendikten sonra yaklaşık 2 mm civarında olmak kaydı ile bir kenarları alüminyum folyo ile sarılarak kaplandı.



**Şekil 16:** Camların fiber kaplanmaya hazır hali.

### 4.3. Nanofiberlerin Üretimi ve Optimizasyon Çalışmaları

Yukarıda bahsedildiği gibi, temizlik işlemlerinden geçirilmiş FTO kaplı camlar, toplayıcı plaka yüzeyine yatay olarak ve şırınga pompasının önüne gelecek şekilde yerleştirildi. Ardından daha önce hazırlanan polimer çözeltisi metal uçlu bir şırınga içerisine alınarak şırınga pompasına yerleştirildi. Daha sonra, uçlarına 22-25 kV'lık bir potansiyel fark uygulanmış iğne ucu ve toplayıcı arası 15 cm olarak ayarlanarak 0,25-0,50 ml/h hızla fiberler oluşturulmaya başlandı. Potansiyel fark sayesinde elektrikle yüklenen çözelti, polimer moleküllerinin zincir halinde uzayarak fiber şeklinde toplayıcı plakada birikmiş ve bu şekilde üretim gerçekleştirilmiştir. Şekil 17'de üretimle ilgili şematik ve görsel resimler verilmiştir.




**Şekil 17:** Fiber üretim basamaklarının şematik ve görsel gösterimi

Yukarıda bahsedilen üretim sırasında, fiberlerin toplayıcı tabakanın belli bir noktasında biriktiği gözlemlendi ve düzgün film katmanı elde edebilmek için ilk önce boş bir folyo elektro-eğirme sistemine yerleştirilerek fiberlerin birikim noktası tespit edildi. Ardından iletken cam, bu tespit edilen noktanın tam ortasına yerleştirildi ve sistem tekrar çalıştırıldı. Bu sayede cam yüzeyinde homojen bir fiber filminin oluşturulması sağlanmış oldu.



**Şekil 18:** FTO kaplı cam yüzeyine kaplanmış nanofiber görüntüleri

Yukarıda anlatıldığı üzere ilk çalışmalar gerçekleştirildi. Ardından fiber katman kalınlığının optimize edilmesi ve homojen olarak yüzeylere kaplanmış fiber ince film elde edilebilmesi için 1 ila 30 dakika arasında değişen sürelerde kaplamalar gerçekleştirildi. Bu işlemler sonucunda FTO kaplı camlar yüzeyinde CZT-PAN kompozit fiberler elde edilmiş oldu ve nihai kristal CZTSeS nanofiberlerin oluşturulması işlemine geçilmiştir.

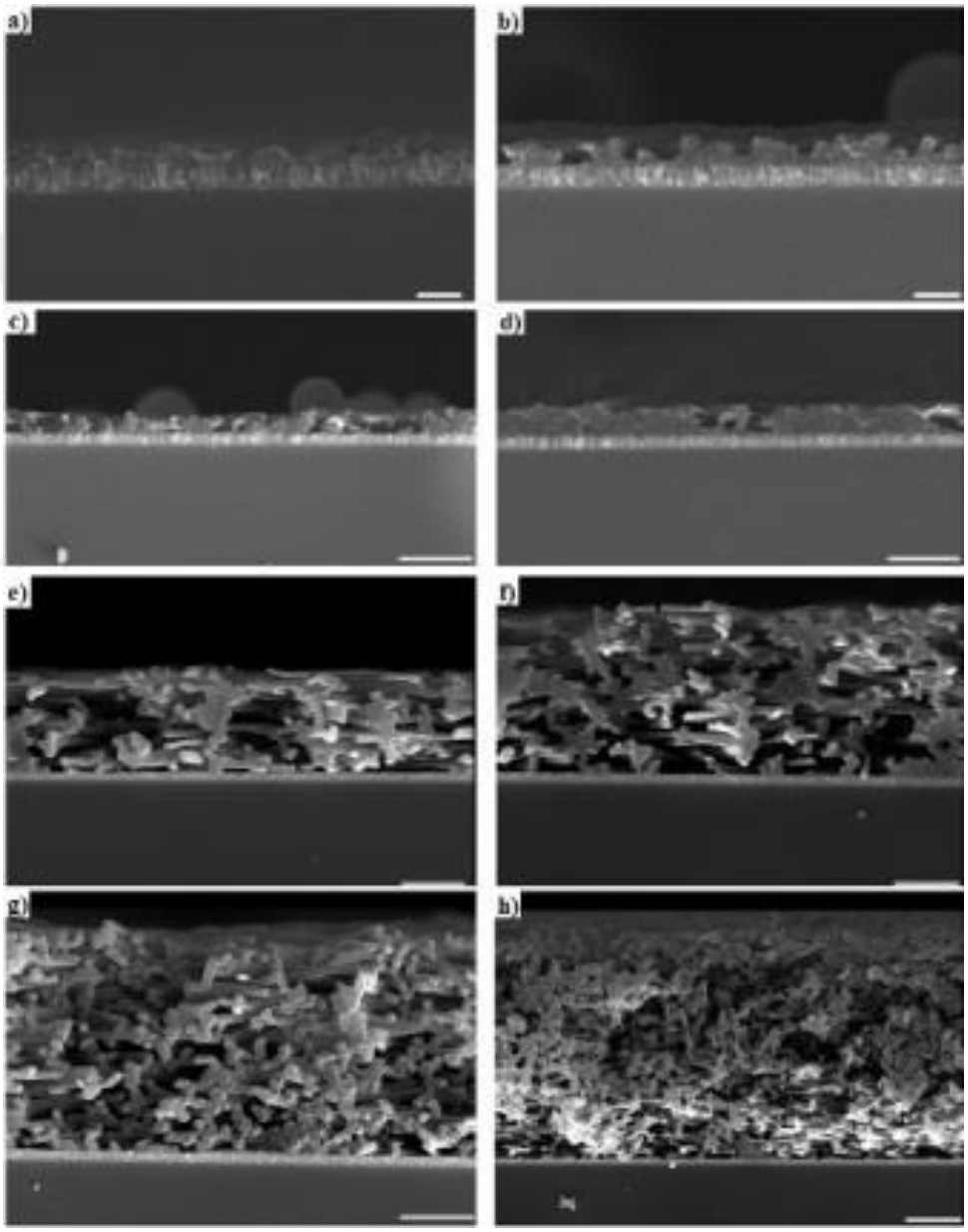
Bu işlemde, iletken camlar üzerinde biriktirilen fiber katmanları üzerlerine sıvı halde hazırlanmış olan sülfür ve/veya selenyum kaynağı (oleylamine-SSe veya dodekantiyol) yavaş bir şekilde damlatıldı ve bu şekilde sülfür ve/veya selenyumun bütün fiberleri kaplaması sağlanmıştır. Sülfür-selenyum ekleme işleminden sonra fiberler, olası madde kayıplarını engellemek için yüzeyi alüminyum folyo ile kaplı bir kaba alındı. Bilindiği gibi CZTSeS maddesi yüksek sıcaklıklarda ikili ve üçlü fazlara parçalanabilmekte veya sülfür-selenyum buharlaşması sonucu CZTSeS madde kaybına uğrayabilmektedir. Bu nedenle ısıl işlemler, kristal yapıları yüksek sıcaklığın zararlı etkilerinden korumak için kapalı bir atmosferde yapılmıştır. Ardından 500 °C sıcaklıkta ve 30 dakika ısıl işleme tabii tutularak polimerin ortamdan uzaklaşması ve istenilen kristal yapının oluşması sağlanmıştır.




a) b) c)

**Şekil 19: a)** Sistem hazır oluktan sonra fiber üretimi sırasındaki bir resmi, **b)** Camların üzeri CZT-PAN nanofiberlerinin 15 ve 20 dakika kaplama süresi ile kaplandıktan sonra ki görüntüsü, **c)** Tavlama işleminden sonra CZTSeS nanofiberler ile 15 ve 20 dakika kaplanmış FTO camların 500 $C^{o}$'de 30 dakikalık ısıl işlem uygulanmış görüntüsü.

Şekil 20'de farklı kaplama sürelerinde elde edilen farklı kalınlıktaki ince filmlerin SEM kesit görüntüleri verilmiştir. Elde edilen görüntülerden görüldüğü üzere kaplama zamanı arttıkça fiber katmanı kalınlaşmaktadır. Fakat bilindiği gibi belirli bir kalınlığın üzerindeki aktif tabakaya sahip ince filmlerde elektron hareketi istenilen düzeyde gerçekleşememektedir. Yapılan kalınlık çalışmalarında 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 ve 30 dk kaplama süreleriyle, sırasıyla, 750 nm, 1.4µm, 2µm, 2.3µm, 3µm, 5µm, 10µm ve 20µm kalınlığındaki nanofiber filmler elde edilmiştir.




**Şekil 20:** a) 1 dk, b) 2 dk, c) 3 dk, d) 4 dk, e) 5 dk, f) 10 dk, g) 20 dk ve h) 30 dk kaplama yapılmış filmlere ait SEM kesit görüntüleri (Skala (a-b-e-f) için 2 µm, (c-d-h) için 5 µm ve (g) için 4 µm göstermektedir.)

### 4.4 Kompozisyon Çalışmaları

Kompozisyon çalışmasında öncelikle, selenyum-sülfür kompozisyonunun ayarlanması için bir yandan selenyum miktarı azaltılırken, diğer taraftan sülfür miktarı arttırılarak istenilen kalkojen (selenyum-sülfür) oranı ayarlanarak fiberlerin üretimi gerçekleştirildi. Bu işlem sırasında ilk önce selenyumdan 1mmol alınıp, sülfür hiç kullanılmadan CZTSe fiberleri elde edilmiştir. Daha sonra diğer oranların ayarlanmasında, selenyum % 25'lik oranlarla azaltılırken sülfür ise aynı oranda arttırıldı ve bu şekilde istenilen kompozisyonlarda fiberler elde edilmiştir. Tablo 3'de kullanılan selenyum ve sülfür miktarlarına bağlı olarak hangi kompozisyonlarda maddelerin elde edildiği özetlenmiştir.

**Tablo 2**: Kompozisyon oranlarının ayarlanmasını gösteren özet tablo

| Se (mmol) | S(mmol) | Elde Edilen Bileşim |
|---|---|---|
| 1 | 0 | $Cu_2ZnSnSe_4$ |
| 0,75 | 0,25 | $Cu_2ZnSn(Se_{0.75}S_{0.25})_4$ |
| 0,5 | 0,5 | $Cu_2ZnSn(Se_{0.5}S_{0.5})_4$ |
| 0,25 | 0,75 | $Cu_2ZnSn(Se_{0.25}S_{0.75})_4$ |
| 0 | 1 | $Cu_2ZnSnS_4$ |

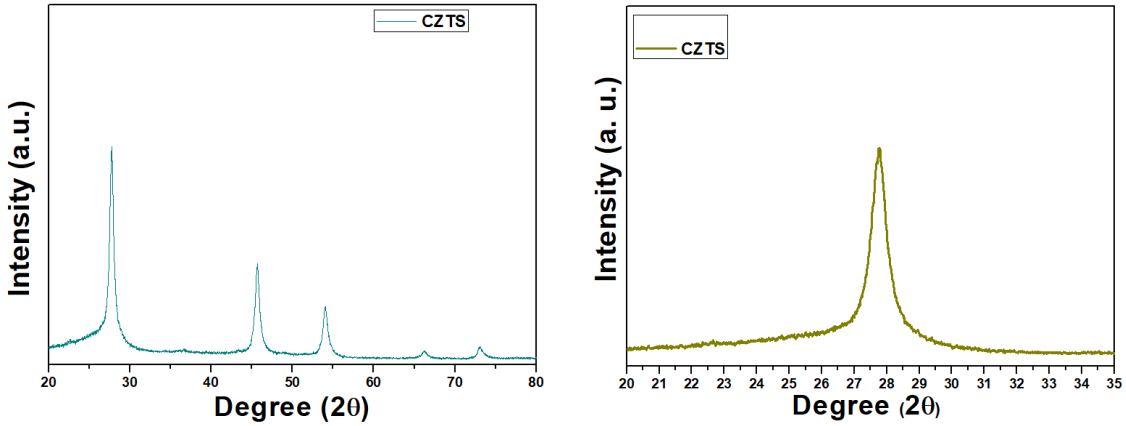
## 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında CZTSeS nanofiberler ile çalışmalar yapılmış ve yapılan analiz sonuçları yorumlanarak bu alanda literatüre katkı sağlanmaya çalışılmıştır. Üretilen nanofiberlerin geliştirilmesi, yapısal, optik, elektronik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile ilgili birçok karakterizasyon işlemine tabi tutulmuştur ve bu işlemler sonucu elde edilen veriler aracılığıyla malzeme hakkında bilgi edinilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarını gösteren şekiller ile optimizasyon çalışmalarında elde edilen veriler, bu kısımda ayrıntılı bir biçimde sunulmuştur.

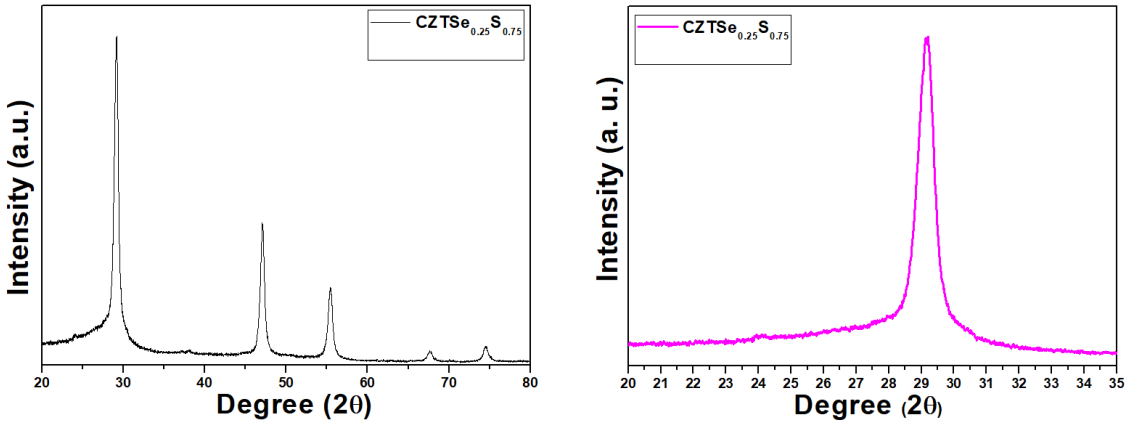
### 5.1. XRD Kristal Yapı Tayini

Optimizasyon çalışması kapsamında farklı stokiyometrik oranlarda nanofiberler üretilmiş ve bu nanofiberlere ait XRD sonuçları 21. ve 26. şekiller aralığında verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, XRD piklerinin düzgün ve şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum ise üretilen nanofiberlerin iyi bir şekilde kristallendiğini ve yapıda herhangi bir safsızlık bulunmadığını göstermektedir. Aynı zamanda bu pikler ile fiberlerimizin

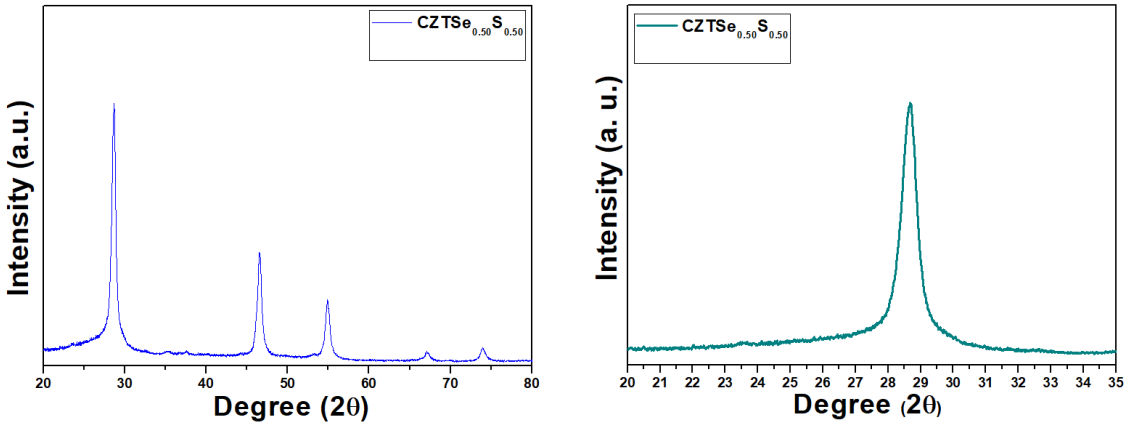
tetragonal yapıda olduğu anlaşılmaktadır. CZTSe4-xSx nanofiberlerinde selenyum atomunun çapı sülfür atomunun çapına göre daha büyük olduğu için Se miktarı arttıkça XRD pikleri sola kaymıştır. Şekil 26a'da tam bir model gösterilmişken Şekil 26b'de Se/S oranına göre piklerin kaymasının daha iyi anlaşılması için 20-35 dereceler arası yaklaştırılarak gösterilmiştir.



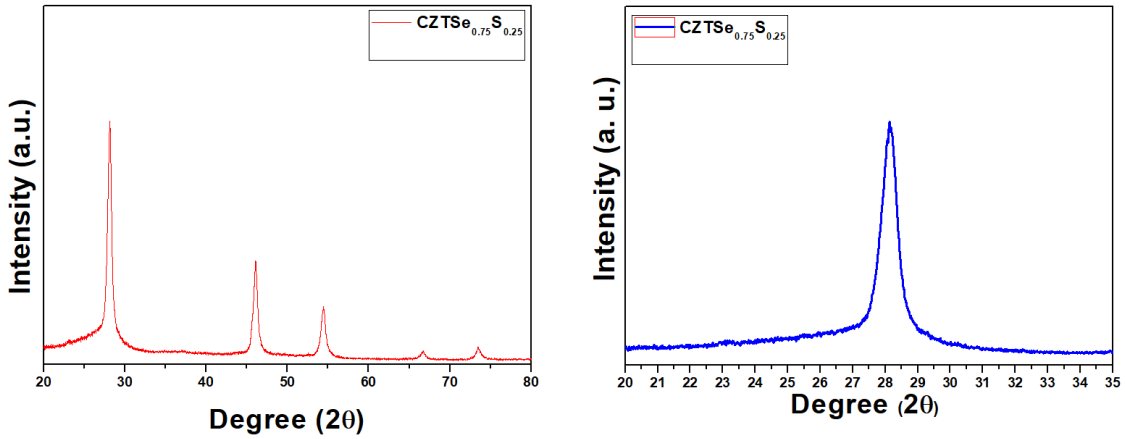

**Şekil 21:** CZTS nanofiberlerine ait XRD grafikleri yukarıda verilmiştir.



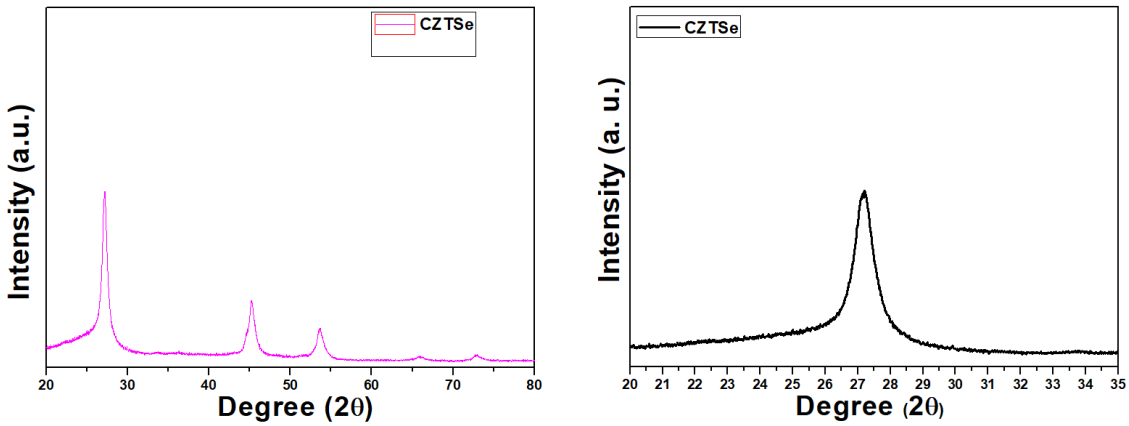

**Şekil 22:** $CZTSe_{0,25}S_{0,75}$ nanofiberlerine ait XRD grafikleri yukarıda verilmiştir.



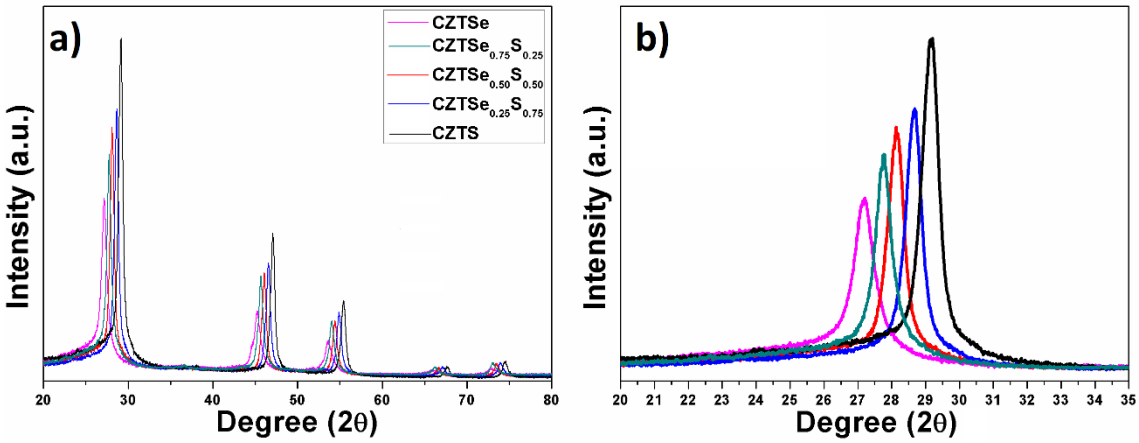

**Şekil 23:** $CZTSe_{0,50}S_{0,50}$ nanofiberlerine ait XRD grafikleri yukarıda verilmiştir.




**Şekil 24:** $CZTSe_{0,75}S_{0,25}$ nanofiberlerine ait XRD grafikleri yukarıda verilmiştir.




**Şekil 25:** CZTSe nanofiberlerine ait XRD grafikleri yukarıda verilmiştir.



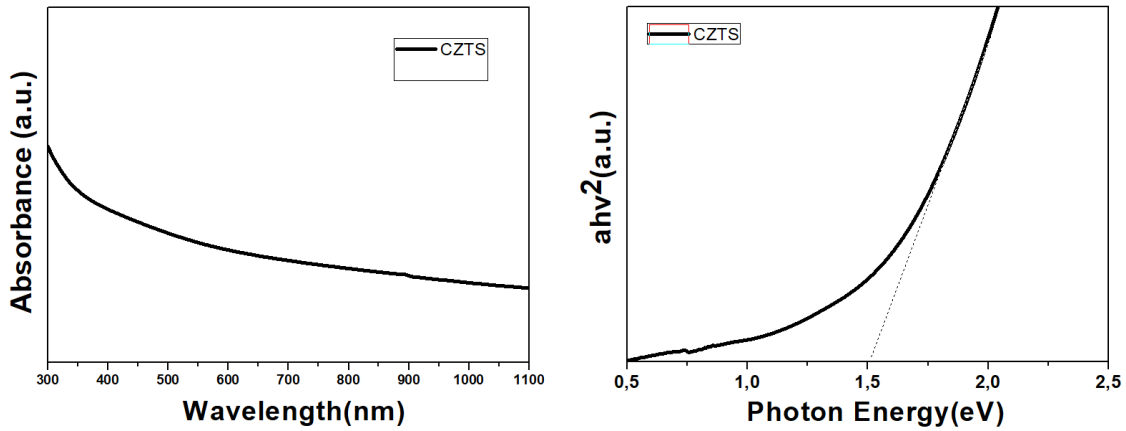

**Şekil 26:** CZTS, CZTSe , CZTSeS nanofiberlerinin kompozisyona bağlı üst üste XRD grafiği.

Üretimi gerçekleştirilen bütün nanofiberlerinin absorbansı görünür bölgeden başlayıp NIR bölgesine kadar devam etmektedir (Şekil 32a). $CZTSe_{4-x}S_x$ gibi direk band aralıklı bileşikler için optik bant aralığı, soğurma spektrumundan foton enerjisinin soğurma ile çarpımının karesine karşılık foton enerjisi çizilerek ve bu spektrumun x eksenini kestiği noktadan hesaplanır.

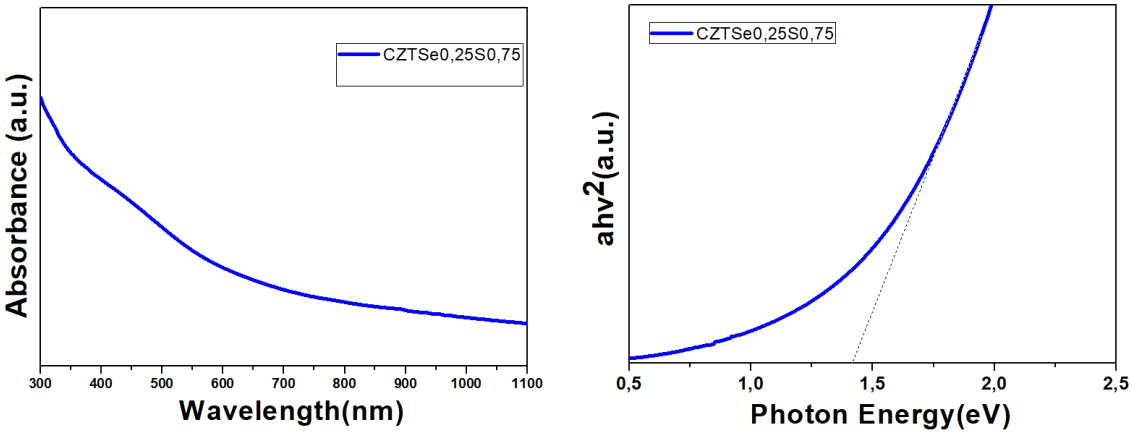
**Tablo 3:** $CZTSe_{4-x}S_x$ Nanofiber Kompozisyonuna bağlı olarak bant aralığı tablosu

| $CZTSe_{4-x}S_x$ Nanofiber Kompozisyonu | Bant Aralığı |
|---|---|
| CZTS | 1,49 eV |
| $CZTSe_{0,25}S_{0,75}$ | 1,43 eV |
| $CZTSe_{0,50}S_{0,50}$ | 1,39 eV |
| $CZTSe_{0,75}S_{0,25}$ | 1,20 eV |
| CZTSe | 1,17 eV |

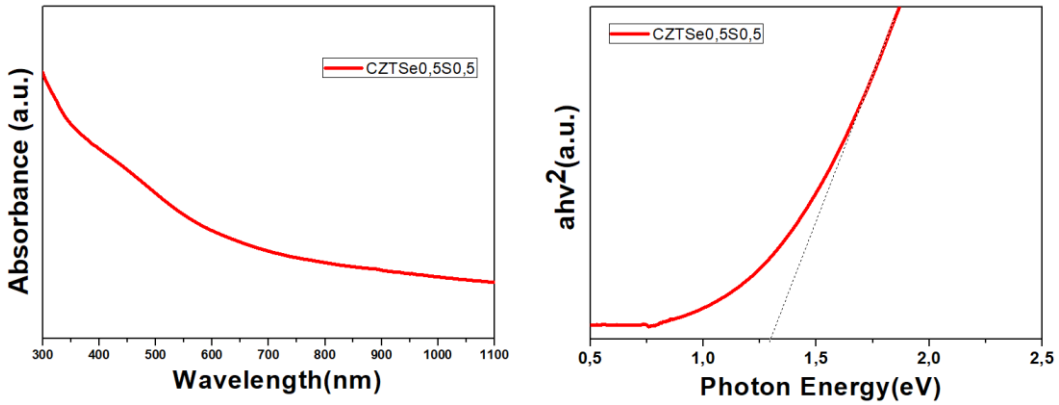
Bu şekilde hesaplanan sonuçlara göre Tablo 4'te de görüldüğü üzere CZTS için bant aralığı değeri 1.49 eV olarak bulunmuşken, CZTSe nin band aralığı değeri 1.17 eV civarında bulunmuştur. Se miktarı arttıkça bant aralığı da 1 eV değerine doğru yaklaşmaktadır ki bu sonuçlar da literatürdeki sonuçlar ile uyumludur (Ozel ve ark., 2015a).



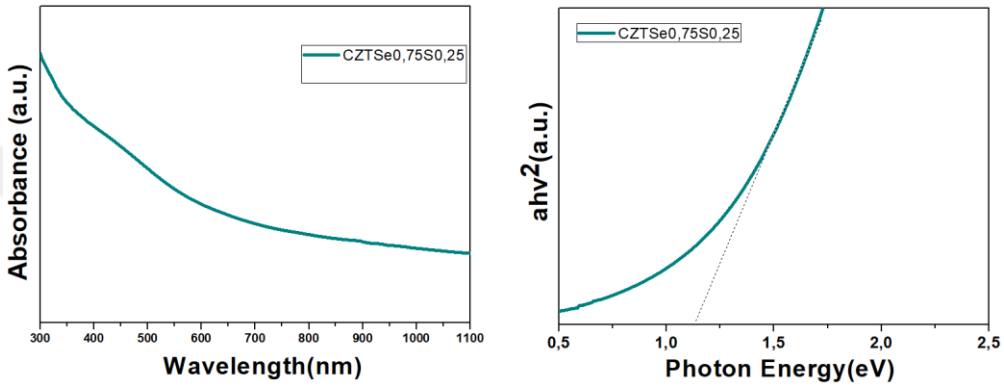

**Şekil 27:** CZTS nanofiberlerine ait UV-Vis sonuçları ve bant aralığı diyagramı



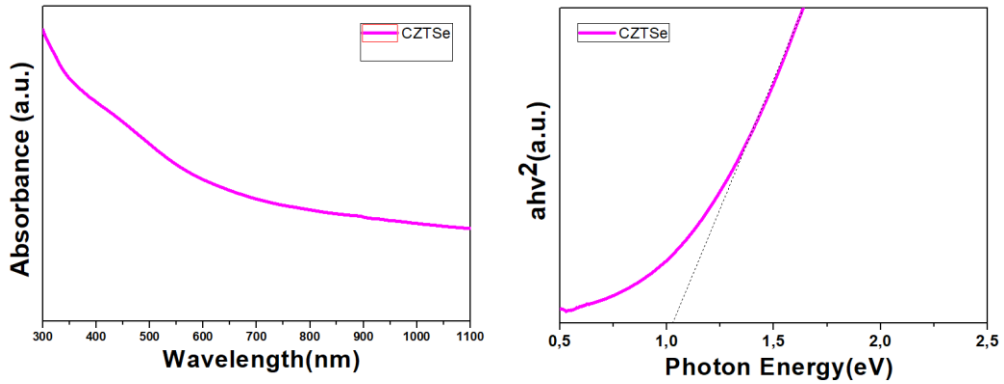

**Şekil 28:** $CZTSe_{0,25}S_{0,75}$ nanofiberlerine ait UV-Vis sonuçları ve bant aralığı diyagramı



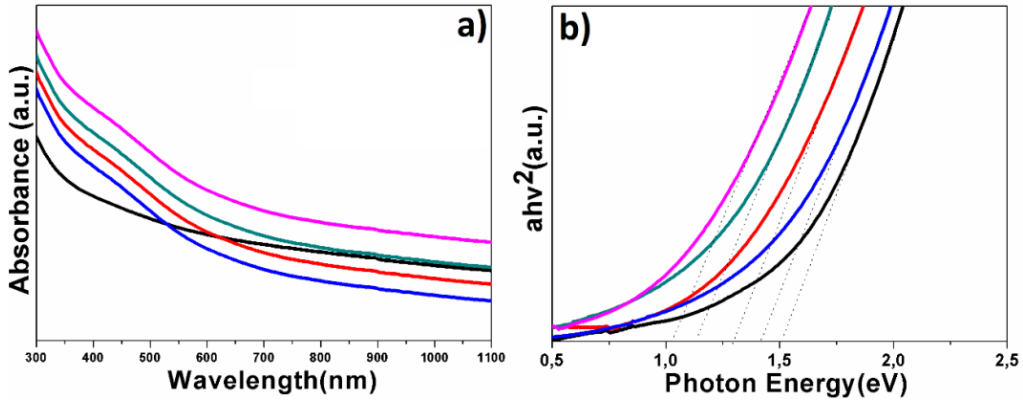

**Şekil 29:** $CZTSe_{0,50}S_{0,50}$ nanofiberlerine ait UV-Vis sonuçları ve bant aralığı diyagramı




**Şekil 30:** $CZTSe_{0,75}S_{0,25}$ nanofiberlerine ait UV-Vis sonuçları ve bant aralığı diyagramı



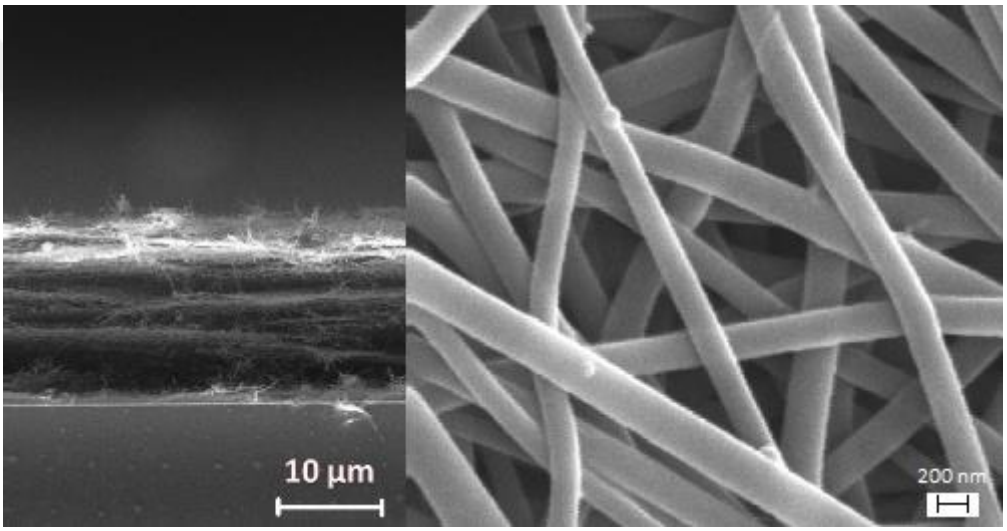

**Şekil 31:** CZTSe nanofiberlerine ait UV-Vis sonuçları ve bant aralığı diyagramı



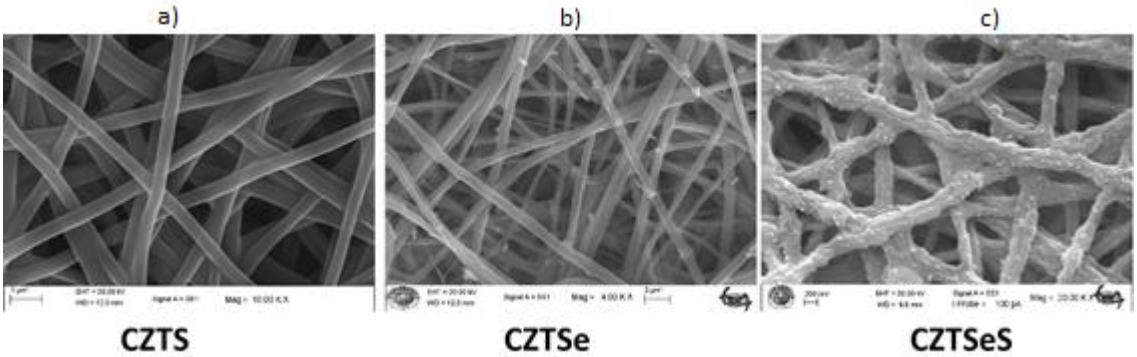

**Şekil 32:** CZTSeS nanofiberinin kompozisyona bağlı üst üste **a)** UV-Vis sonuçları ve **b)** bant aralığı diyagramı.

## 5.2. SEM Analizi Sonuçları

Şekil 33'de verilen SEM sonuçlarından, düzgün yüzeye sahip ve ortalama çapı 300 nm olan CZT-PAN kompozit fiberlerinin elde edildiği görülmektedir. Sinterleme işleminden sonra fiberlerin şekillerinde herhangi bir değişme olmadığı fakat fiber çaplarında 100 nm azalma olduğu gözlemlenmiştir. Burada görülen azalma ise fiberler içerisindeki organik moleküllerin yüksek sıcaklık etkisi ile ortamdan uzaklaşması ile açıklanmıştır (Ozel ve ark., 2015). Şekil 34'de ise CZTS, CZTSe ve CZTSeS nanofiberlerine ait SEM sonuçlarından da anlaşılacağı gibi ortalama 250 nm kalınlığı olan nanofiberlerin şekillerinde herhangi bir bozulmanın olmadığı görülmüştür.



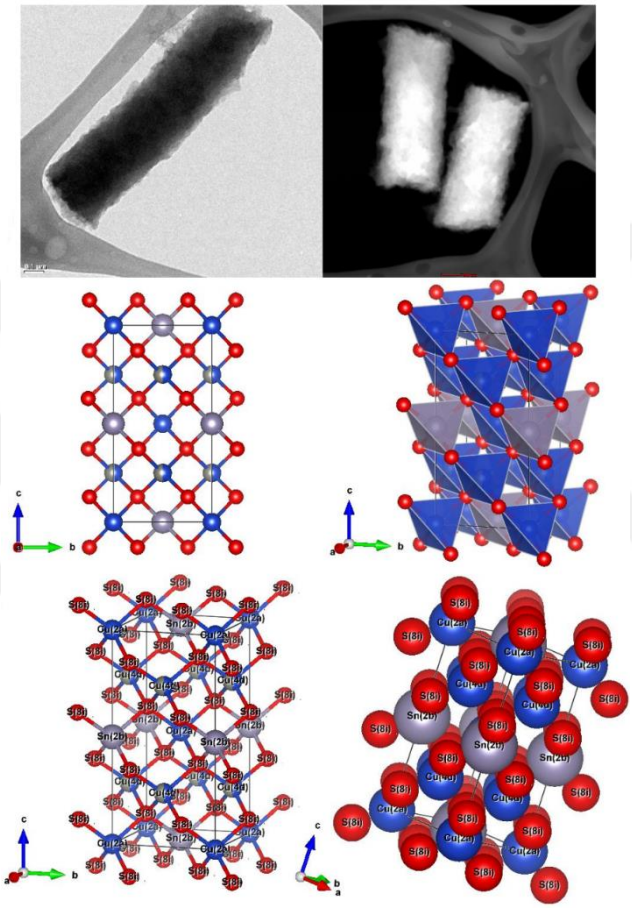

**Şekil 33:** CZT-PAN nanofiberlerine ait Sem görüntüleri




**Şekil 34: a)** CZTS (skala: 1µm), **b)** CZTSe (skala: 2µm) ve **c)** CZTSeS (skala: 200nm) kristalize nanofiberlere ait SEM görüntüleri

### 5.3. TEM Analizi Sonuçları

Şekil 35'de üretilmiş olan CZTSeS nanofiberlerin TEM görüntüleri verilmiştir. Üretilen nanofiberlerin çaplarının ortalama 250 nm – 450 nm arasında değişmekte olduğu (TEM görüntülerinde skala 100 nm) gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların SEM sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca bu sonuçlar, sinterleme işleminden sonra fiberlerde herhangi bir bozulmanın olmadığını göstermektedir.

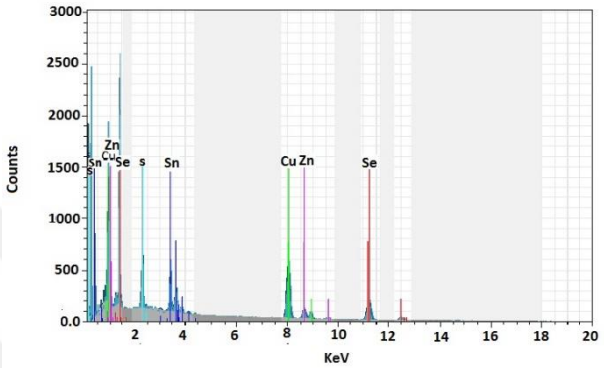


**Şekil 35:** CZTSeS nanofiberlerine ait tem görüntüleri (Skala 100 nm) ve kristal görünümleri (Şematik)

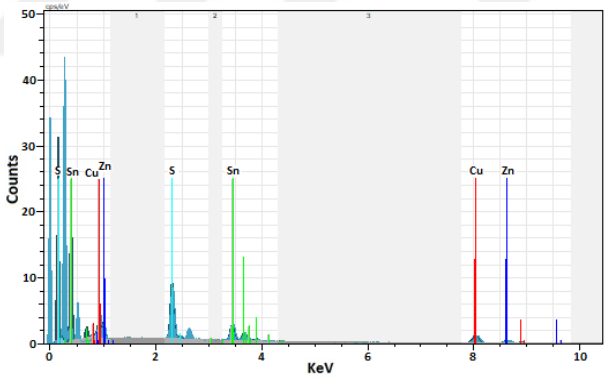
TEM sonuçlarına baktığımızda fiberlerin şekillerini koruduğu ve tekli kristal yapıda homojen olarak üretildiği görülmüştür.

## 5.4. EDX Analizi Sonuçları

Üretilen CZTS ve CZTSeS nanofiberlerinin içerik bilgilerinin daha iyi belirlenebilmesi için EDX analizi yapılmıştır. Şekil 36 ve Şekil 37'de görüldüğü üzere üretilmiş olan nanofiberlerin yapısı içerisinde Cu, Zn, Sn, Se ve S elementlerine ait karakteristik pikler gözlenmektedir. Bununla beraber EDS analiz sonuçlarında herhangi bir poliakrilonitril (PAN) kalıntısı gözlemlenmediğinden fiberlerin bu süreçte sağlıklı bir şekilde elde edildiği anlaşılmıştır.




**Şekil 36:** Yukarıda CZTSeS EDX grafiği görünmektedir.



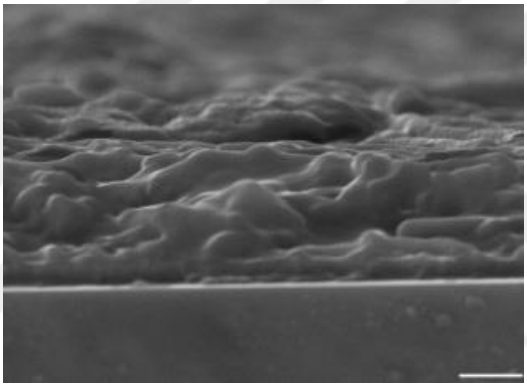

**Şekil 37:** Yukarıda CZTS EDX Grafiği görülmektedir.

Yukarıdaki resimlerde EDS analiz sonuçları görülmektedir. Buradaki sonuçlarda CZTS ve CZTSe için ideal kompozisyon olan 2-1-1-4 kompozisyonuna ait EDS sonucu verilmişken, CZTSeS için, kompozisyon $Cu_2Zn_1Sn_1(S_{0.66}Se_{0.36})_4$ olarak hesaplanmıştır. Bu analiz sonucundan, CZTS, CZTSe ve CZTSeS nanofiberlerinin kompozisyonları sırasıyla; $Cu_2Zn_1Sn_1S_4$, $Cu_2Zn_1Sn_1Se_4$ ve $Cu_2Zn_1Sn_1(S_{0.66}Se_{0.36})_4$ olarak bulunmuştur.

## 5.5. Boya Duyarlı Güneş Hücresi (BDGH) Uygulaması

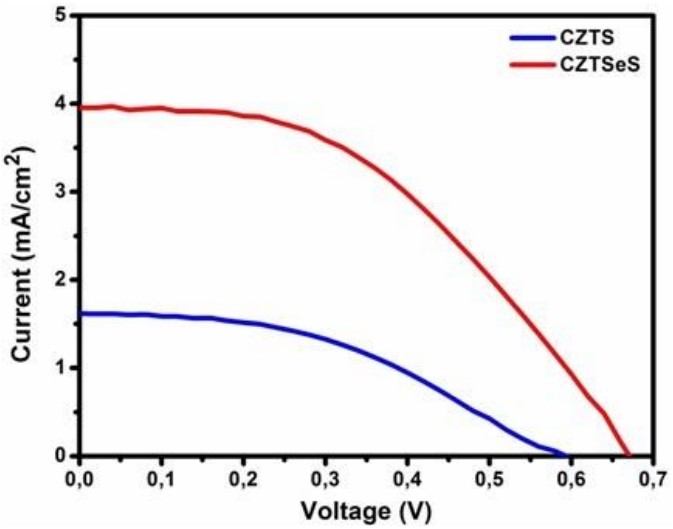
Tez çalışması kapsamında nanofiberlerin üretim ve optimizasyon çalışmalarına ek olarak, elde edilen fiberlerin, boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu bağlamda, yukarıda üretim aşamaları anlatılan boya duyarlı güneş hücrelerine ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Şekil 38'de boya duyarlı güneş hücresinde kullanılmış nanofiber karşıt elektrota ait SEM kesit görüntüsü verilmiştir. Bu resimde, fiber katman kalınlığının yaklaşık ≈3µm olduğu ve iki elektrot arasına enjekte edilen sıvı elektrolitin nanofiberlerin boşluklarını tamamen doldurduğu görülmektedir.



**Şekil 38:** Boya duyarlı güneş hücresi testlerinde üretilen CZTSeS fiber karşıt elektrot SEM kesit görüntüsü (Skala 2 µm'yi göstermektedir.)

Üretilen güneş hücrelerinin verimliliklerini hesaplamak amacıyla akım yoğunluğu-voltaj (J-V) karakteristik eğrisi incelenmiş ve Şekil 39'da verilmiştir. Bu grafik yardımıyla elde edilen hücre verimliliği değerleri ise Tablo 5'te verilmiştir. Yapılan hesaplar sonucunda CZTSeS güneş hücresine ait hücre verimliliği yaklaşık %3,81 bulunmuşken, CZTS güneş hücresine ait verimlilik ise yaklaşık % 1,32 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı üzere yapıya selenyumun eklenmesiyle güneş hücresinin verimi büyük ölçüde artmıştır. Bunun nedeni ise ince film selenyum atomunun yapıya katılması ile yapıdaki elektron kararlılığının artması şeklinde açıklanabilir.




**Şekil 39:** CZTSeS ve CZTS fiber karşıt elektrotlu boya duyarlı güneş hücreleri için J-V eğrileri

**Tablo 4:** CZTS ve CZTSeS boya duyarlı güneş hücrelerine ait fotovoltaik parametreler

| DSSC | J ($mA/cm^2$) | Voc (V) | FF | η (%) | Rs ($\Omega.cm^2$) | Rsh ($\Omega.cm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **CZTSeS** | 3,97 | 0,67 | 0,43 | 3,81 | 65,57 | 3053,44 |
| **CZTS** | 1,62 | 0,60 | 0,41 | 1,32 | 275,48 | 2776,43 |

Bu çalışmalar ön deneme sonuçları olup, boya duyarlı güneş hücrelerinde CZTSeS ün karşıt elektrot olarak kullanılması çalışmaları halen devam etmektedir.

# 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

## 6.1. Sonuçlar

- Tez kapsamında, $Cu_2ZnSnSe_{4-x}S_x$, farklı kompozisyonlarında CZTS, CZTSe, CZTSeS nanofiberler elektro-eğirme tekniği ile üretilmiştir.
- Elde edilen nanofiberlerin, yapısal, elektrokimyasal ve optik karakterizasyonu çalışmaları tamamlanmıştır.
- Aktif tabakanın kalınlık, sinterleme süresi ve sinterleme sıcaklığı optimize edilmiştir.
- En uygun üretim parametrelerinin, 0,25 ml/h besleme hızında, 25 kV gerilim uygulanarak 4 dk kaplama ile üretilen fiberlerin 500 ºC sıcaklıkta 30 dk sinterlenmesi olduğu tespit edilmiştir.
- Elde edilen nanofiberler ek çalışma olarak boya duyarlı güneş hücrelerinde de karşıt elektrot olarak kullanılmış ve yapıya sadece selenyum ilavesi ile verim değerinin %1,32 değerinden %3,81 değerine çıkarılabileceği gösterilmiştir ki bu değer literatürde tek örneği olan %3,90 verim ile hemen hemen aynıdır. Bu bağlamda bu çalışma sadece ön çalışma olup yapılabilecek optimizasyonlar ile verim değerinin daha da arttırılabileceği düşünülmektedir.

## 6.2. Öneriler

Son dönemlerde teknolojinin gelişimi enerji ihtiyacının artmasına ve bu ihtiyacın karşılanması için alternatif enerji kaynaklarının aranmasına neden olmuştur. Bu arayışla birlikte yenilenebilir enerji kaynakları oldukça dikkat çeken bir alan olmuştur.

Bu tez kapsamında da yenilebilir enerji kaynaklarından birisi olan güneş enerjisinden elektrik elde edilmesi üzerine nanofiberler üretilmiş ve kayda değer verimler elde edilmiştir. Ancak, elde edilen verimler hala istenilen değerlere ulaşamadığından daha fazla optimizasyon çalışması yapılarak ticarileşebilir düzeyde verimlere ulaşılabileceği öngörülmektedir.

Çalışma kapsamında üretilen fiberler yan çalışma olarak boya duyarlı güneş hücrelerinde de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan boya

duyarlı güneş hücreleri için karşıt elektrot olarak platine alternatif olabilecek potansiyeli olduğu gösterilmiş olup bu konuda ilave çalışmalar ile verimli boya duyarlı güneş hücreleri üretimi gerçekleştirilebilir.

Ayrıca tez kapsamında üretilen bu malzemelerin hidrojen üretim çalışmalarında denenmiş olması farklı enerji uygulamalarında (yakıt pili, karbondioksit indirgeme, hidrojen üretimi vb.) kullanılabilir olduklarını göstermektedir.

# KAYNAKLAR


Aljabour, A., Apaydin, D. H., Coskun, H., Ozel, F., Ersoz, M., Stadler, P., Sariciftci, N. S. ve Kus, M., 2016, Improvement of catalytic activity by nanofibrous CuInS2 for electrochemical CO2 reduction, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (46), 31695-31701.

Balcı, H., 2006, Akıllı (fonksiyonel) tekstiller, seçilmiş kumaşlarda antibakteriyel apre ve performans özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniv., Adana*, 25-45.

Bhattarai, N., Edmondson, D., Veiseh, O., Matsen, F. A. ve Zhang, M., 2005, Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility, *Biomaterials*, 26 (31), 6176-6184.

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 (9), 4403-4409.

Chen, L.-J. ve Chuang, Y.-J., 2013, Directly electrospinning growth of single crystal Cu2ZnSnS4 nanowires film for high performance thin film solar cell, *Journal of Power Sources*, 241, 259-265.

Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. ve Tan, N. B., 2001, The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42 (1), 261-272.

Demir, A. ve Behery, H. M., 1997, Synthetic filament yarn: texturing technology, Prentice Hall, USA., p. 17-25.

Durmuşoğlu, E. G., 2011, Kuantum Nokta, *Metalurji*, 160, 31-34.

Gonce, M. K., Dogru, M., Aslan, E., Ozel, F., Patir, I. H., Kus, M. ve Ersoz, M., 2015, Photocatalytic hydrogen evolution based on Cu 2 ZnSnS 4, Cu 2 ZnSnSe 4 and Cu 2 ZnSnSe 4− x S x nanofibers, *RSC Advances*, 5 (114), 94025-94028.

Gonce, M. K., 2016, Modifiye Edilmiş Nano Parçacıkların ve Kesterit Yapılı Nanofiberlerin Hidrojen Üretiminde Kullanımı, Yüksek Lisans, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 57-58.

Hall, S., Szymanski, J. ve Stewart, J., 1978, Kesterite, Cu< 2)(Zn, Fe) SnS< 4), and stannite, Cu< 2)(Fe, Zn) SnS< 4), structurally similar but distinct minerals, *The Canadian Mineralogist*, 16 (2), 131-137.

Hsu, K.-C., Liao, J.-D., Yang, J.-R. ve Fu, Y.-S., 2013, Cellulose acetate assisted synthesis and characterization of kesterite quaternary semiconductor Cu 2 ZnSnS 4 mesoporous fibers by an electrospinning process, *CrystEngComm*, 15 (21), 4303-4308.

Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S., 2003, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites science and technology*, 63 (15), 2223-2253.

Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M. ve Seifalian, A. M., 2007, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28 (31), 4717-4732.

Kataphinan, W., 2004, Electrospinning and potential applications, PhD Thesis, *The Graduate Faculty Of The University Of Akron*, 6419-6419.

Koç, E. ve Demiryurek, O., 2004, Sentetik Lif Üretim Esasları ve Tekstilde Ekstrüzyon şlemi, *Tekstil Teknoloji*, 9, 100-118.

Lam, H. L., 2004, Electrospinning of single wall carbon nanotube reinforced aligned fibrils and yarns, PhD Thesis, *The Faculty Of Drexel University, Dissertation Abstracts International*, Volume: 65-09, Section: B, 4775; 4222.

Li, M., Mondrinos, M. J., Chen, X. ve Lelkes, P. I., 2006, Electrospun blends of natural and synthetic polymers as scaffolds for tissue engineering, *Engineering in Medicine and Biology Society, 2005. IEEE-EMBS 2005. 27th Annual International Conference of the*, 5858-5861.

Mali, S. S., Patil, P. S. ve Hong, C. K., 2014, Low-cost electrospun highly crystalline kesterite Cu2ZnSnS4 nanofiber counter electrodes for efficient dye-sensitized solar cells, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (3), 1688-1696.

Mu, C., Song, Y., Wang, X. ve Wu, P., 2015, Kesterite Cu2ZnSnS4 compounds via electrospinning: A facile route to mesoporous fibers and dense films, *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 429-435.

Nitsche, R., Sargent, D. ve Wild, P., 1967, Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport, *Journal of Crystal Growth*, 1 (1), 52-53.

Ozel, F., Kus, M., Yar, A., Arkan, E., Can, M., Aljabour, A., Varal, N. M. ve Ersoz, M., 2015, Fabrication of quaternary Cu2FeSnS4 (CFTS) nanocrystalline fibers through electrospinning technique, *Journal of Materials Science*, 50 (2), 777-783.

Ozel, F., Kus, M., Yar, A., Arkan, E., Yigit, M. Z., Aljabour, A., Büyükcelebi, S., Tozlu, C. ve Ersoz, M., 2015a, Electrospinning of Cu2ZnSnSe4-xSx nanofibers by using PAN as template, *Materials Letters*, 140, 23-26.

Ozel, F., Kus, M., Yar, A., Arkan, E., Can, M., Aljabour, A., Varal, N. M. ve Ersoz, M., 2015b, Fabrication of quaternary Cu2FeSnS4 (CFTS) nanocrystalline fibers through electrospinning technique, *Journal of Materials Science*, 50 (2), 777-783.

Ozel, F., Yar, A., Aslan, E., Arkan, E., Aljabour, A., Can, M., Patir, I. H., Kus, M. ve Ersoz, M., 2015c, Earth - Abundant Cu2CoSnS4 Nanofibers for Highly Efficient H2 Evolution at Soft Interfaces, *ChemNanoMat*, 1 (7), 477-481.

Ozel, F., 2016, Earth-abundant quaternary semiconductor Cu2MSnS4 (M= Fe, Co, Ni and Mn) nanofibers: Fabrication, characterization and band gap arrangement, *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 157-162.

Özel, F., 2014, Kolloidal manyetik nanoparçacıkların sentezi ve elektronik optoelektronik devre uygulamaları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, p. 2.

Papkov, D., Zou, Y., Andalib, M. N., Goponenko, A., Cheng, S. Z. ve Dzenis, Y. A., 2013, Simultaneously strong and tough ultrafine continuous nanofibers, *ACS nano*, 7 (4), 3324-3331.

Ramakrishna, S., 2005, An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific, p. 10-18.

Rangkupan, R., 2003, Electrospinning process of polymer melts, PhD Thesis, *The Graduate Faculty Of The University Of Akron*, 5877-5877.

Rayleigh, L., 1882, XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14 (87), 184-186.

Reneker, D. H. ve Chun, I., 1996, Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology*, 7 (3), 216.

Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H. ve Koombhongse, S., 2000, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, *Journal of applied physics*, 87 (9), 4531-4547.

Riha, S. C., Parkinson, B. A. ve Prieto, A. L., 2009, Solution-based synthesis and characterization of Cu2ZnSnS4 nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (34), 12054-12055.

Sanders, E. H., 2005, Electrostatic processing of polymers and polymer composites, *Dissertation Abstracts International*, Volume: 66-03, Section: B, p. 1597; 1583.

Sarılmaz, A., 2016, Yeni Nesil Cu2MSnSe4-xSx (M = Co2+, Fe2+,Zn2+) Nano Alaşımlarının Kolodial Yöntemle Sentezi ve Boya Duyarlı Güneş Hücresi Uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Karamanoğlu Mehmet bey Üniversitesi, 13-14.

Song, Y., Liu, A., Mu, C., Huo, W., Lv, W. ve He, W., 2015, A facile and scalable route to nano-crystallized kesterite Cu2ZnSnS4 fibers via electrospinning/sulfurization, *Materials Research Bulletin*, 61, 504-510.

Steinhagen, C., Panthani, M. G., Akhavan, V., Goodfellow, B., Koo, B. ve Korgel, B. A., 2009, Synthesis of Cu2ZnSnS4 nanocrystals for use in low-cost photovoltaics, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (35), 12554-12555.

Şenol, F., Tayyar, E., Doğan, G. ve Yaman, N., 2005, Nanolifler ve Uygulama Alanları, *Tekstil Maraton*, 3, 20-25.

Wei, H., Guo, W., Sun, Y., Yang, Z. ve Zhang, Y., 2010, Hot-injection synthesis and characterization of quaternary Cu2ZnSnSe4 nanocrystals, *Materials Letters*, 64 (13), 1424-1426.

Xu, C., Inai, R., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S., 2004, Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering, *Biomaterials*, 25 (5), 877-886.

Yarin, A. L., Koombhongse, S. ve Reneker, D. H., 2001, Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, *Journal of applied physics*, 90 (9), 4836-4846.

Yenel, E., 2012, Kuantum noktacık temelli hibrit güneş pillerine yönelik kuantum nokta yapıların eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 3-9.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


**AdıSoyadı** : DursunTaha ALEMDAR

**Uyruğu** : TürkiyeCumhuriyeti

**DoğumYeri ve Tarihi** : 01.01.1982

**Telefon** :

**Faks** :

**e-mail** : alemdar302@hotmail.com


## EĞİTİM

| Derece | | Adı, İlçe, İl | BitirmeYılı |
|---|---|---|---|
| **Lise** | : | Mersin I. End. Mes. Lisesi<br>İçel/MERSİN | 1998 |
| **Üniversite** | : | Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü<br>Selçuklu/KONYA | 2015 |
| **Yüksek Lisans** | : | Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü<br>Selçuklu/KONYA | 2018 |

## İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl | Kurum | Görevi |
|---|---|---|
| 2015-2016 | Selçuklu Cumhuriyet Anadolu Lisesi KONYA | Stajyer Öğretmen |

Sarılmaz A., Alemdar D.T., Kılıç H.Ş., Özel F., 2017, Penternary Cu2ZnSnSe4-xSx Nanofiber Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells: Effect of Selenization Process, INTERNATIONAL CONGRESS ON SEMICONDUCTOR MATERIALS AND DEVICES ICSMD-2017, Konya, (26).