



Mikrofluidics (Mikroakışkan) Mikroşekillenmiş ATR-IR Tekniği ile Yapay Fotosentez ve Si Foto-Katot Çalışmaları

Program Kodu: 3501

Proje No: 114Z795

**Proje Yürütücüsü:
Yar. Doç. Dr. Engin Karabudak**

Bursiyer(ler):

İpek Harmanlı

Mert Koç

Uğur Soğukkuyu

Fetiye Yakın

Özge Sevin Keskin

HAZİRAN 2017
İZMİR



Önsöz

Projemiz 3501 kariyer projesidir. Bu projenin konusu mikroşekillenmiş Si-ATR düzeneğini ilk defa Türkiye’de üretmek, kullanmak ve bu tekniği enerji alanında kullanmaktır. Projemizi yazarken belirlediğimiz amaç birebir amaç yan başlığı altında verilmiştir.

Amaç: Bu projede amaç mikroakışkan çipler için -proje yürütücüsün daha önce geliştirmiş olduğu- mikroşekillenmiş ATR-IR tekniğinin güneş yakıtları alanında kullanımını daha da geliştirmektir. Bu proje analitik kimya alanındadır ve daha önce geliştirilmemiş bir yapay fotosentez spektroskopik analiz cihazı geliştirme üzerinedir. Özetle bu projede amaç μ Si-ATR-IR’i kullanarak Si foto-katotlar için fotoelektrokimyasal bir analiz yöntemi geliştirmektir. Öncelikle μ Si-ATR-IR’dan döngüsel voltametri kullanarak elektrokimyasal bir düzenek kurulacaktır. Ayrıca bu sisteme değişik görünür ve UV dalga boylarında ışık kaynağı yansıtarak değişik malzemeler kaplanmış Si elektrot yüzeyine ışık düşürülecek ve Si foto-katotun analizi yapılacaktır. Analizler sonucu su ortamında daha dayanıklı Si fotoelektrotlar üretilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca Si yüzeyine bir katman olarak yeni bir yarı iletken film kaplanılıp iki katmanlı yarı iletken elektrot tipi yapay yaprak üretme çalışmaları yapılacaktır.

Genel olarak baktığımızda projemizdeki genel hedeflerin çoğuna başarı ile ulaştık. Öncelikle mikroşekillenmiş Si ATR-IR düzeneğini Türkiye’de üretilip kullandık. Ayrıca daha önce dünyada bulunmayan bir yarı iletken keşfettik. Ayrıca Si devre elemanında elektrotta ürettik, bunların analizleri bu raporda mevcuttur.

Bunun dışında yeni bulduğumuz yarı iletken $PbVO_3Cl$ ’yi proje zamanı içerisinde Si devre elemanın üzerine entegre edemedik. Ayrıca Si foto-elektrodu da daha dayanıklı hale getiremedik. Fakat proje bitmesine rağmen bu konuda çalışmalarımızı devam ettirmektedir.



İÇİNDEKİLER

TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ.....	iii
ÖZET.....	1
KEYWORDS: SEMİCONDUCTORS, ATR-IR,IR,SOLAR FUELS,3D PRINTERS,APPLIED SPECTROSCOPY,INORGANIC SYNTHESIS,ANALYTICAL CHEMISTRY.....	1
SONUÇ RAPORU ANA METNİ.....	2
1.İŞ PAKETİ-1: μSi-ATR-IR TEKNİĞİ KULLANILARAK FOTOELEKTROKİMYASAL HÜCRE KURULMASI	3
2. İŞ PAKETİ-2: FOTOELEKTROKİMYASAL μSi-ATR-IR İLE YÜZEY ARAŞTIRMALARI	9
2.1.Giriş.....	9
2.2.KARŞILAŞTIĞIMIZ PROBLEMLER.....	10
2.2.1.Tekrarlanabilirlik	10
2.2.2.İdeal Elektrolit Çözeltisi Seçmek	10
2.2.3Aydınlık Ve Karanlık Akımlar Arasındaki Benzerlik	10
2.3.GRAFİKLER	10
2.4.CV GRAFİKLERİNİN YORUMLAMALARI	19
2.4.1. Rejim 1.....	19
2.4.2. Rejim 2.....	19
2.4.3 Rejim 3.....	20
3. İŞ PAKETİ-3: FOTO-ELEKTROKİMYASAL μSi-ATR-IR İLE Si YÜZEYİN ÜZERİNE İKİNCİ BİR YARI İLETKEN KAPLANMASI VE FOTOELEKTROKİMYASAL TEST EDİLMESİ.....	21
3.1. SENTEZ:	21
3.2. BANT ARALIĞI TESPİTİ:.....	23
3.3. DFT HESAPLAMA, KRİSTAL KARARLILIĞI, BANT ARALIĞI, BANT TÜRÜ:.....	23
3.4. DÖRT PROB ÖLÇÜMÜ	25
3.5. DOĞRUDAN / DOLAYLI DFT HESAPLAMA:	26
3.6. FONON HESAPLAMALARI:	28
4. GELECEK PERSPEKTİFİ	29
4.1. μ Si-ATR-IR GELECEK PERSPEKTİFLERİ.....	29
4.2. PbVO ₃ Cl İÇİN GELECEK PERSPEKTİFLERİ	30
REFERANSLAR	31

TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ

ŞEKİL 1. PROJEDE ÜRETİĞİMİZ MİKROŞEKİLLEMİŞ Sİ ATR-IR DÜZENEGİ	2
ŞEKİL 2. İŞ-ZAMAN ÇİZELGESİ	3
ŞEKİL 3. FOTOELEKTROKİMYASAL DENEY DÜZENEGİ	3
ŞEKİL 4. KUVARTZ KÜVET VE MİKROSENSÖR BOYUTLARI	5
ŞEKİL 5. A) UNİSENSE MULTİMETRE, B) SENSÖRÜN İÇ YAPISI, C,D,E) UNİSENSE SENSÖRLER	6
TABLO 1. UNİSENSE MULTİMETRE TEKNİK BİLGİLERİ	6
ŞEKİL 6. REAKTÖR TASARIM TASLAĞI	8
ŞEKİL 7. ÜÇ BOYUTLU PROTOTİPLEME SONRASINDA ÇEKİLMİŞ RESİM	9
ŞEKİL 8. Sİ YARI İLETKENİNİN TİPİNE VE ÇÖZELTİLERE GÖRE H ₂ OLUŞUMU DİYAGRAMLARI. GRAFİKLER LİTERATÜRDEN ALINMIŞTIR[2]	11
ŞEKİL 9. KARANLIKTA BİR YARI İLETKEN / ELEKTROLİT ARAYÜZÜNÜN OLUŞUMUNUN TEMSİL EDİLMESİ: (A) İLETİM ÖNCESİ; (B) YARI İLETKEN İÇİNDEKİ FERMİ SEVİYESİ VE YARIİLETKENİN REDOKS POTANSİYELİ EŞİT OLDUĞUNDA İLETİM VE ELEKTROSTATİK Dengelemeden sonra [7]	12
ŞEKİL 10. Denge Durumunda Yarı İletken / Elektrolit Arayüzünde Çift Tabakalı Şematik İltasyon. vs, Alan Şarj Tabakası Boyunca Potansiyel Düşürür ve V _H , Helmholtz Çift Tabakası Boyunca Potansiyel Düşürür.[7]	12
ŞEKİL 11. YARI İLETKEN / ELEKTROLİT ARAYÜZÜ İÇİN ENERJİ SEVİYELERİNİN İLLÜSTRASYONU[7]	13
ŞEKİL 12. N-TİPİ YARIİLETKEN YÜZEY ÜZERİNDEKİ BOŞLUK YÜK TABAKALARININ TÜRLERİ. (A) DRENAJ TABAKASI; (B) BİRİKİM TABAKASI; (C) DÖNÜŞÜM TABAKASI[7]	13
ŞEKİL 13. İLK YAPTIĞIMIZ ELEKTROT. SONUÇLAR 0.1 M NaCl Solüsyonunda -1, +1 V Arasında Elde Edildi. Literatürde Olduğu Gibi Kritik Voltaj 0.7 V'dur.	14
ŞEKİL 14. İLK ELEKTROT, -2, +2 V Aralığı Arasında 0.1 M Asetik Asit Solüsyonunda. Kırılma Gerilimi -1.2 V Olarak Görülebilir.	14
ŞEKİL 15. İKİNCİ ELEKTROTUMUZ 0.1 M Asetik Asit Solüsyonunda. Kırılma Gerilimi -1,3 V	15
ŞEKİL 16. 0.1 M NaCl - 0.1 M CH ₃ COOH Çözeltisinde İkinci Elektrot, En İyi Diyot Özellikleri ve En İyi Akım Değerleri İle	15
ŞEKİL 17. BU GRAFİK, SABİT POTANSİYELDE (-1 V) Zaman Bağımlı Akım Grafiğidir. Işık Her 10 Saniyede Açıldı / Kapanı. Işık Açıldığında, Akımdaki Küçük Artışlar Görüldü Ancak Hemen Geriye Döndü. Ayrıca Işık Kapatıldığında Akım Az Miktarda Azalma Görülürken Hemen Geri Döndü.. 16	16
ŞEKİL 18. 0,1 M Asetik Asit-NaCl Solüsyonunda -5 İla + 5 V Voltaj Aralığında Akım ve Gerilim Grafiği. -2,76 V'den Başlayan H ₂ Üretimini Gözlemledik.	17
ŞEKİL 19. Farklı Elektrolit Çözeltilerinin Mevcut Değerlerinin Karşılaştırılması. 1 ve 2 Değerleri Burada Yaptığımız İlk ve İkinci Elektrotları İşaret Eder. NaCl-Asetik Asit Solüsyonundaki Ölçümler Sadece İkinci Elektrot İle Alındı.	18
ŞEKİL 20. Elektrotların Tekrarlanabilirliği. Beş Elektrottan Sadece İkincide Farklı Diyot Özellikleri Gösteriyor.	19
ŞEKİL 21. Rejimlerin Grafiği	20
TABLO 2. Reaktanlar	21
ŞEKİL 22. Üretilen PbVO ₃ Cl Örnekleri: A) Deneme 1, B) Deneme 2, C) Deneme 3, D) Deneme 4	22
ŞEKİL 23. Reaksiyon Mekanizması	22
ŞEKİL 24. A) PbVO ₃ Cl Moleküler Yapısı B,C ve D)) PbVO ₃ Cl Mikroskop Görüntüleri	23

ŞEKİL 25. TAUC PLOT HESAPLAMARININ DALGA BOYLARINA GÖRE SONUÇ GRAFİKLERİ	24
ŞEKİL 26. DFT ÖLÇÜM GRAFİKLERİ	24
ŞEKİL 27. PALET MAKİNASININ ŞEMASI(SOL ÜST VE SAĞ ÜST KÖŞELER), PBVO ₃ CL PALETİ(SOL ALT KÖŞE), 4 PROBUN ÇALIŞMA MEKANİZMASI(SAĞ ALT KÖŞE)	25
TABLO 3. 850 MİKRON PBVO ₃ CL PALET DÖRT PROB ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	26
ŞEKİL 28. LDA, GGA VE HSE06 ŞEMALARINDAN ELDE EDİLEN ELEKTRONİK DURUM YOĞUNLUĞU (SIRASIYLA KIRMIZI, YEŞİL, MAVİ). ENERJİNİN SIFIR DEĞERİ VALANS BANDI KENARINA AYARLANIR.....	27
ŞEKİL 29. A) PBVO ₃ CL BANT BOŞLUKLARININ ENERJİ GRAFİĞİ B) PBVO ₃ CL ENERJİ DEĞİŞİMİNE GÖRE HİDROJEN GEÇİŞ GRAFİĞİ C) ÇEŞİTLİ MOLEKÜLLERİN DALGA BOYLARINA GÖRE ENERJİ VERDİĞİ TAUC NOKTALARI GRAFİĞİ D) ALET KATMANLARINA GÖRE PBVO ₃ CL VE Sİ TEPKİLERİNİN TABLOSU	28
ŞEKİL 30. PBVO ₃ CL'ÜN FONON HESAPLAMALARI TEORİK DFT ANALİZİ VE RAMAN SPEKTROSKOPİ GRAFİKLERİ	29
ŞEKİL 31. PBVO ₃ CL ÜRETİMİNİN ZAMANA GÖRE DEĞİŞEN TAHMİNİ ÜRETİM MALİYET GRAFİĞİ	30



ÖZET

Bu projede yeni bir ATR-IR düzeneği olan Si ATR-IR düzeneği üretilmeye çalışılmış ve başarıyla sonuçlandırılmıştır. Bunun yanı sıra güneş yakıtları alanında kullanılabilen yeni düzenek geliştirilmiştir. Bu düzeneğin geliştirilmesinde 3boyutlu yazıcıdan yararlanılmıştır. Düzeneğin optimizasyonu üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca bu düzenekte kullanılmak üzere yarı iletken seçimi çalışmaları yapılırken yeni bir yarı iletken keşfi için çalışmalar yapılmıştır. Bu yarı iletkeni okulumuzda çalışmakta olan Prof. Dr. Mehtap Eanes tarafından sentezlenen $PbVO_3Cl$ anorganik kristaldir. $PbVO_3Cl$ 'ün sentez çalışmaları yapılmış ve bazı özellikleri ilk defa analiz edilmiştir. Sentezlenen katının yarı iletken olup olmadığına dair araştırmalar yapılmıştır ve bunun sonuçlarından bahsedilmiştir. Çalışmaların sonuçlarına göre $PbVO_3Cl$ yeni bir yarı iletken olduğu ispatlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Yarı İletken,ATR-IR,IR,Güneş Yakıtları,3 Boyutlu Yazıcılar, Uygulamalı Spektroskopi, Spektroskopi,Anorganik Sentez,Analitik Kimya

ABSTRACT

In this project, as a new ATR-IR system, the Si ATR-IR system was tried to be manufactured and successfully completed. In addition, a new device has been developed that can be used in the field of solar fuels. The development of this system,3D printer was used. Work on optimization of the system is ongoing. In addition, studies have been conducted for a new semiconductor discovery while conducting semiconductor selection studies for use in this system. This is the $PbVO_3Cl$ semiconductor, synthesized by Prof. Dr Mehtap Eanes, who works in Iztech. Synthesis studies of $PbVO_3Cl$ have been carried out and some properties have been analyzed for the first time. Investigations have been made as to whether the synthesized layer is semiconducting, and the results are mentioned. Based on the results of the studies, $PbVO_3Cl$ has proved to be a new semiconductor.

Keywords: Semiconductors, ATR-IR,IR,Solar Fuels,3D Printers,Applied Spectroscopy,Inorganic Synthesis,Analytical Chemistry

SONUÇ RAPORU ANA METNİ

Projemiz 3501 Kariyer geliştirme projesidir. Bu projede çıkan çıktıları kısaca burada özetliyoruz. Ayrıntılar iş paketlerinin altında anlatılmıştır.

- Bu proje kapsamında daha önce Türkiye’de bulunmayan sadece güneş yakıtları konusunda uzmanlaşmış düzenekler kurulmuştur.
- Projemizde ayrıca Türkiye’de ilk defa mikro şekillenmiş Si ATR-IR düzeneği üretilmiş ve başarı ile kullanıldı. Öncelikle şekil 1. de gösterilen ATR düzeniğini oluşturduk. Düzenek kısaca burada anlatılmıştır.

ATR-IR Düzeneğin Kısaca Anlatımı: Si-wafer (silikon devre levhası) makina yardımıyla yeteri kadar pürüzsüz kesilip Si-ATR kristali haline getirildi. Üretilen kristaller ATR-IR düzeneğinde bir kaç örnekle ölçüm alınarak denendi. Si-wafer yüzeyin aynı anda hazırlanıp analiz edilmesine izin veriyor ve yüksek sıcaklarda kullanmamıza olanak sağlıyor. Ticari diğer düzeneklerde, düzenek kristalle bütünleşiktir ve katma değeri yüksek fiyatlara satılmaktadır. Bizim düzeneğimiz, bu ikisini birbirinden ayırarak hem kristali normalde kullanılamıyacak deneylerde kullanmayı sağlayıp, hem de gerekli koşullar sağlanırsa örneğin uzun süre kristal üzerinde saklanmasına ve sonraki farklı analiz yöntemlerinde de kullanılmasına olanak sağlayacaktır. Bu sayede daha az örnek sarfiyatı yapılarak, daha çok veri elde edilebilir hale gelmiştir.



Şekil 1. Projede Ürettiğimiz Mikroşekillenmiş Si ATR-IR Düzeneği

- Projemizden İpek Harmanlı isimli öğrencimiz yüksek lisans tezini başarı ile sunmuştur. Bir yüksek lisans tezi proje çıktısı olarak çıkmıştır.
- Çalıştığımız konuların nadirliği ve projenin bilimsel derinliğinden dolayı mezun olan öğrencimiz İpek Harmanlı, dünyanın önemli enstitülerinden Almanya’daki Max Planck Kolloid Enstitüsü’ne tam burslu olarak bu proje dolayısı ile kabul almıştır. Tüm masrafları Max Planck Enstitüsü tarafından karşılan İpek Harmanlı, Max Planck Enstitüsü’nde doktorasına başlamıştır.
- Projemiz çalışmaları kapsamında daha önce dünyada örneği olmayan bir güneş yakıtları sensör sistemi geliştirilmiştir. Bu cihazın kendisini bir uluslararası bilimsel makale haline getirmek için çalışmaktayız.

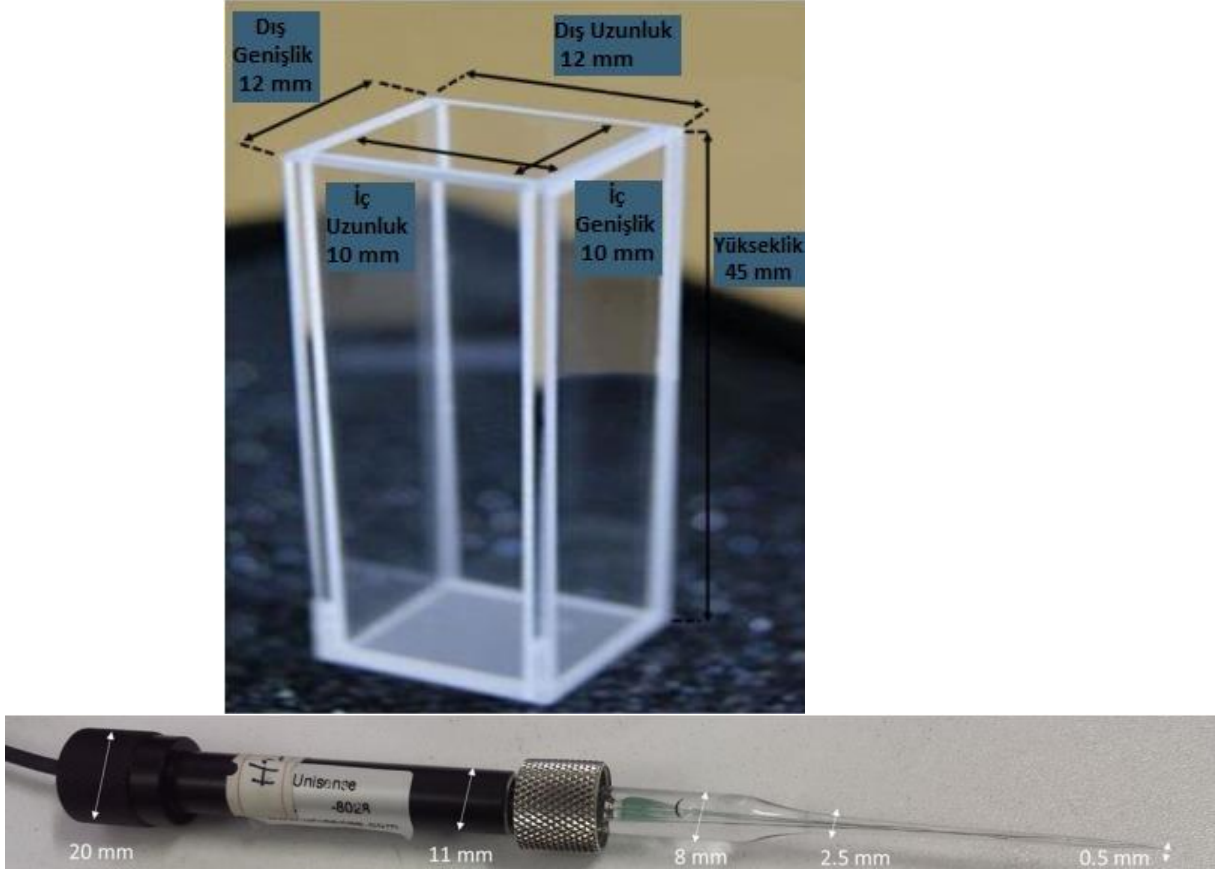


Bu reaktöre neden ihtiyacımız vardı sorusunun cevabı çok fazla zaman ve iş tecrübesi gerektiren sadece belirli işler için kullanılan pahalı ölçüm cihazlarının bir alternatifini oluşturmaktır. Bilimsel araştırmacıların çoğu var olan, farklı malzemeler ile elektriksel varyasyon metodu (karbon nanotüpler, nem absorbe eden malzemeler vb.) ya da diğer varyasyon metodları (kalorimetrik metotlar, akustik metotlar, gaz kromatografisi vb.) gibi metotlar kullanmaktadırlar. Bunlardan en çok kullanılan metot ise gaz kromatografi metodudur, çünkü gaz kromatografi metodu mükemmel bir ayırma performansı sergilemesinin yanı sıra hassasiyet ve seçicilik özelliklerinde de oldukça başarılıdır. Ancak gaz kromatografi cihazı oldukça pahalı ve cevap verme süresi oldukça fazladır. Ölçümler belki de 1 gün sonra bile alınabilmektedir. Ayrıca gaz kromatografi ile yüksek fotokatalitik aktivitedeki malzemelerin ölçümleri eş zamanlı olarak alınamamaktadır.

Genellikle fotokatalitik araştırmaları tekrarlanan deneyler ve büyük hacimlerde gerçekleştirilmektedir. Bu yeni dizayn sayesinde küçük hacimlerde kolaylıkla tekrarlanabilir deneyler yapılabilmektedir. Bu sayede sentezi zor ve maliyetli olan kuantum parçacıkları gibi malzemelerin düşük hacimlerde incelenmesi konusunda kolaylık ve kazanç sağlayacaktır. Oksijen ve hidrojen üretmeye çalışılan bu tarz fotokatalitik deneylerde küçük hacimlerde çalışmak aynı zamanda güvenlik açısından da önemli rol oynamaktadır.

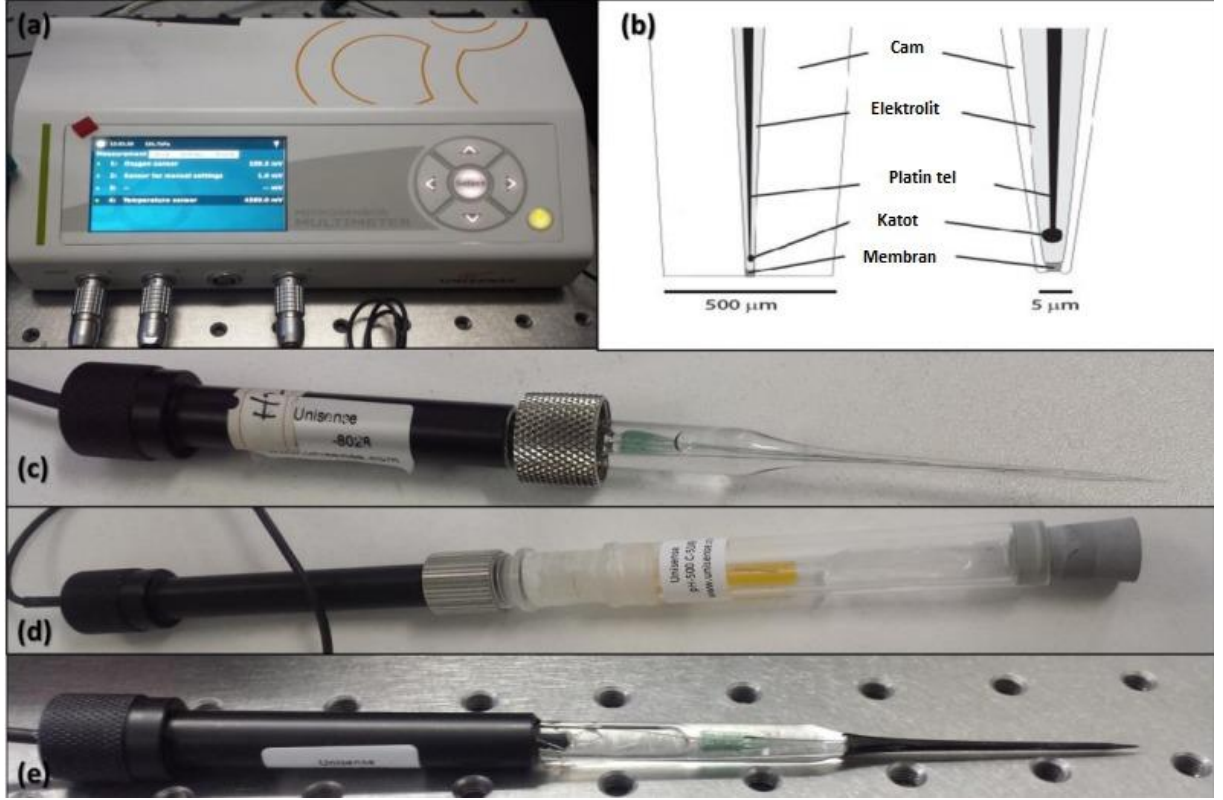
Gaz kromatografi, kızılötesi spektroskopisi vb. zaman, maliyet ve çalışma esnekliği açısından dezavantajları olan metotlar yerine daha efektif olacak hassas, hızlı bir yöntem olan mikrosensörler kullanılmıştır. Gaz kromatografi ile sistemin ürettiği gaz ile ölçüm alınabilirken, mikrosensör yöntemi ile su içerisinde çözünen gaz miktarı ve reaksiyon sırasında kontrolünün, katalizörün yapısının değişip değişmediğine dair bilgi vermesi açısından, pH kontrolü ve sıcaklık kontrolü gibi deney sırasında anlık değişimleri gözlemek de mümkündür.

Sistemin üç boyutlu dizaynının temelini kuvarz küvet oluşturmaktadır. Işık altında çalışma kolaylığı, kolay ulaşılabilirlik ve ~3mL gibi küçük hacimli olması esas sebeplerdendir.



Şekil 4. Kuvartz küvet ve mikrosensör boyutları

Fotokatalitik reaktörün yapım aşamasındaki limitlerimizi sensörlerin ve kuvartz küvetin boyutları belirlemiştir. Oksijen üreten bir sistem olduğundan kuvartz küvetin dışardan hava almayacak şekilde kapatılmış olması gerekmektedir. Aynı zamanda sistem ışığın küvetin içerisinden geçmesini sağlamalı ve tüm sensörleri bir arada stabil bir şekilde tutmalı ve ekstra gaz giriş ve çıkışına (deney sırasında kapatılabilir) da sahip olmalıdır.



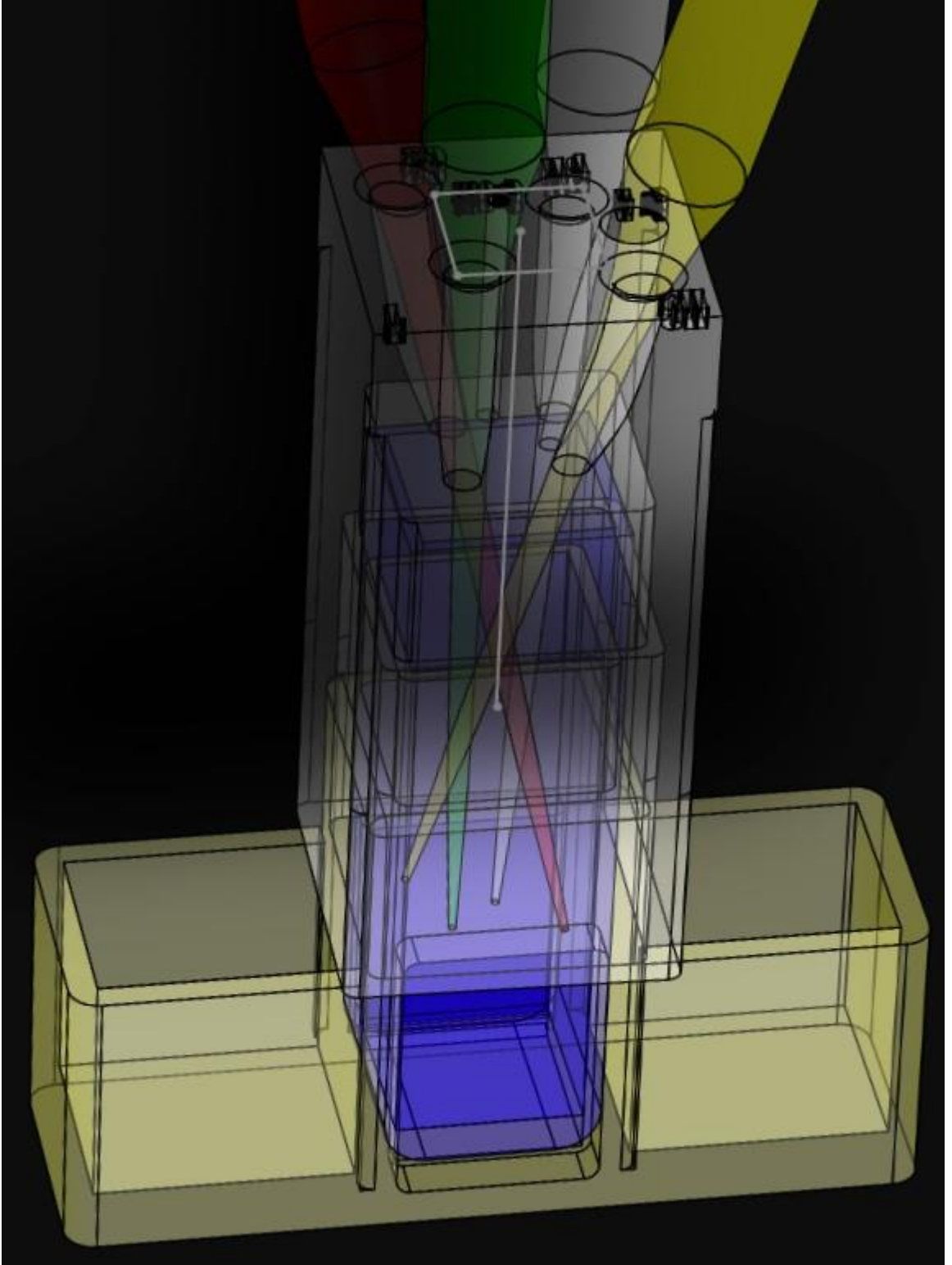
Şekil 5. a) Unisense multimetre, b) Sensörün iç yapısı, c,d,e) Unisense sensörler

Unisense multimetre birçok bilimsel alanda kullanılmaktadır, örneğin mikrobiyoloji, fotosentetik biyofilmler, mikro ve nano respirasyon gibi. Unisense multimetrenin avantajları; örneğin hasarsız ölçümü, yüksek çözünürlüklü sonuç, hızlı tepki süresi, düşük analit kullanımı, düşük karıştırma hassasiyeti, yüksek basınç dayanıklılığı ve sıcaklık değişim gecikmesi olmadan ölçüm yapabilmektedir.

Tablo 1. Unisense Multimetre teknik bilgileri

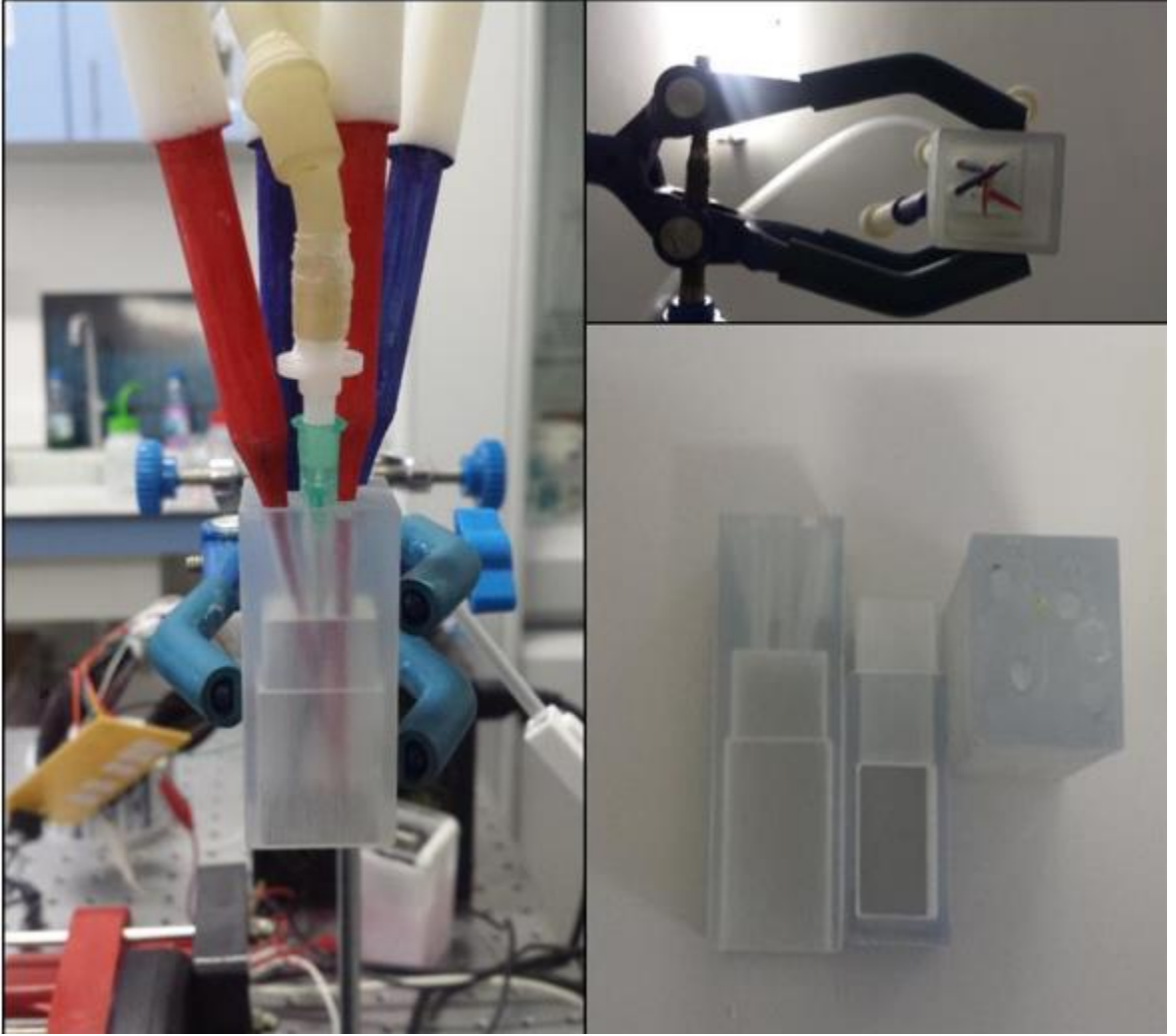
Teknik Bilgiler	Mikro Hidrojen Sensörü	Mikro Oksijen Sensörü	Mikro Isı Sensörü	pH Elektrodu
Kod	H2-500 (standard)	OX-500 (standard)	TP-500 (standard)	PH-500C
Tip	Cam-Siyah	Cam-Siyah	Cam-Siyah	Cam-Siyah

	Tip	Tip	Isı ölçer bakır/Sabit(tip T)	Tip Kombine elektrot
Dahili Referans	Evet	Evet	Evet	Evet
Mil Koruma Çapı	11 mm	11 mm	11 mm	11 mm
Cam Mil Çapı	8 mm	8 mm	8 mm	8 mm
Toplam Sensör Uzunluğu	150-200 mm	150-200 mm	150-200 mm	150-200 mm
Sıcaklık Aralığı	-10 -60°	-10 -60°	-10 -70°	-10 -60°
Tip Tolerans Sıcaklık Aralığı	-10 -90°	-10 -60°	-20 -100°	-10 -90°
Sıcaklık Sabiti	2-3 % per °C	2-3 % per °C	-	
Çözünürlüğe Dayalı Aralık	0-800 µM Çözünmüş H ₂ (0-1 atm pH 2) Düşük Aralık Sensör: 0-80µM (Tahmini 0-10%)	Yaklaşık 0-1 atm pO ₂	0.1 °C	pH 2-10 (doğrusal 4-9) Yaklaşık 100-250µm (PH-500 Yaklaşık 500µm)
Saptama Limiti	0.3µM suda <50nM Düşük Aralık Sensör İçin	0.3µM<50nM for Düşük Aralık Sensör	40µV her °C için	0.1 pH birimi
Karıştırma Hassasiyeti**	Düşük	1.5 %	Düşük	Düşük
Tepki Süresi (80%)	≤ 30 saniye	≤ 15 saniye	≤ 3 saniye	(pH 7den pH 4 e) ≤ 10 saniye
Tepki	Doğrusal	Doğrusal	Doğrusal	Log Doğrusal



Şekil 6. Reaktör tasarım taslağı

Şekil 6. de görülen reaktör son reaktör tasarımı olup içerisinde kuvarz küvet bulunmaktadır. Işık yolu da kuvarz küvetin içi kadardır (~10mm). Yanlarında bulunan hazneler reaktörün ısısının ışık ve reaksiyon sebebiyle artmasını engellemek için soğuk su ve buz ile doldurulmaktadır. Bu gaz geçirgenliği minimum olan reaktör sistemi ile H_2 , O_2 , pH ve sıcaklık ölçümlerini deney anında gözlemleyip kaydedebilmektedir.



Şekil 7. Üç boyutlu prototipleme sonrasında çekilmiş resim

2. İŞ PAKETİ-2: FOTOELEKTROKİMYASAL μ Si-ATR-IR İLE YÜZEY ARAŞTIRMALARI

2.1.Giriş

Ga-In ötaktik ve gümüş pasta kullanarak Si fotoelektrotları literatüre uygun olarak hazırladık.[1] CV ölçümleri 0.1M NaCl elektrolit çözeltisi içinde alındı. Aydınlık ve karanlık akımlar arası farklılık yoktu fakat kritik ve kırılma voltajlarını literatürdeki gibi görebildik.[2] 0.1M KClO₃, 0.1M asetik asit ve saf su gibi farklı elektrolit çözeltileri kullanıldı. En iyi akım değerleri NaCl-CH₃COOH çözeltisinden elde edildi.

Si yüzeyleri oda koşullarında bile kolayca oksitlenir.[1-3] Bu durum CV grafiğini şiddetli olarak değiştirir. Yüzey oksitlendiğinde, Si fotoelektrotlar diyot özelliklerini kaybeder fakat kritik voltaj düşük voltajlarda gözlemlenirken, kırılma voltajı hala aynıdır.

Baz ve tuz çözeltileri gibi bir alkalın çözeltisi kullanıldığında, bir oksitlenmiş Si fotoelektrodu maksimum akımını 1mA'den düşük göstermek zorundadır. Biz bu

değeri elde ettik. Ana problemimiz tekrarlanabilirlik.[2, 4-6] Bir sonraki denememizde efektif bir fotoelektrot yapamadık. Yaptığımız diğer elektrotlar banket pikleri verdi, bu da gümüşün oksidasyon indirgeme pikini gösteriyor veya mükemmel bir diyot karakteristiği CV grafiği göstermediğini.

2.2.Karşılaştığımız Problemler

2.2.1.Tekrarlanabilirlik

İlk elektrotu ürettikten sonra bir süre daha ki denememizde mükemmel bir diyot üretemedik. Si yüzeyli bakır telin takılmaması ana sorunumuzdu. İlk önce, bakır tel takmak için yeterli gümüş macunu kullanmadığımızı düşündük. Dolayısıyla daha fazlasını kullandık, ancak CV grafiğinde oksidasyon zirveleri gören başka bir problem daha vardı. Son olarak, Si yüzeyi ile bakır tel arasındaki temas alanını arttırarak bu sorunu çözdük.

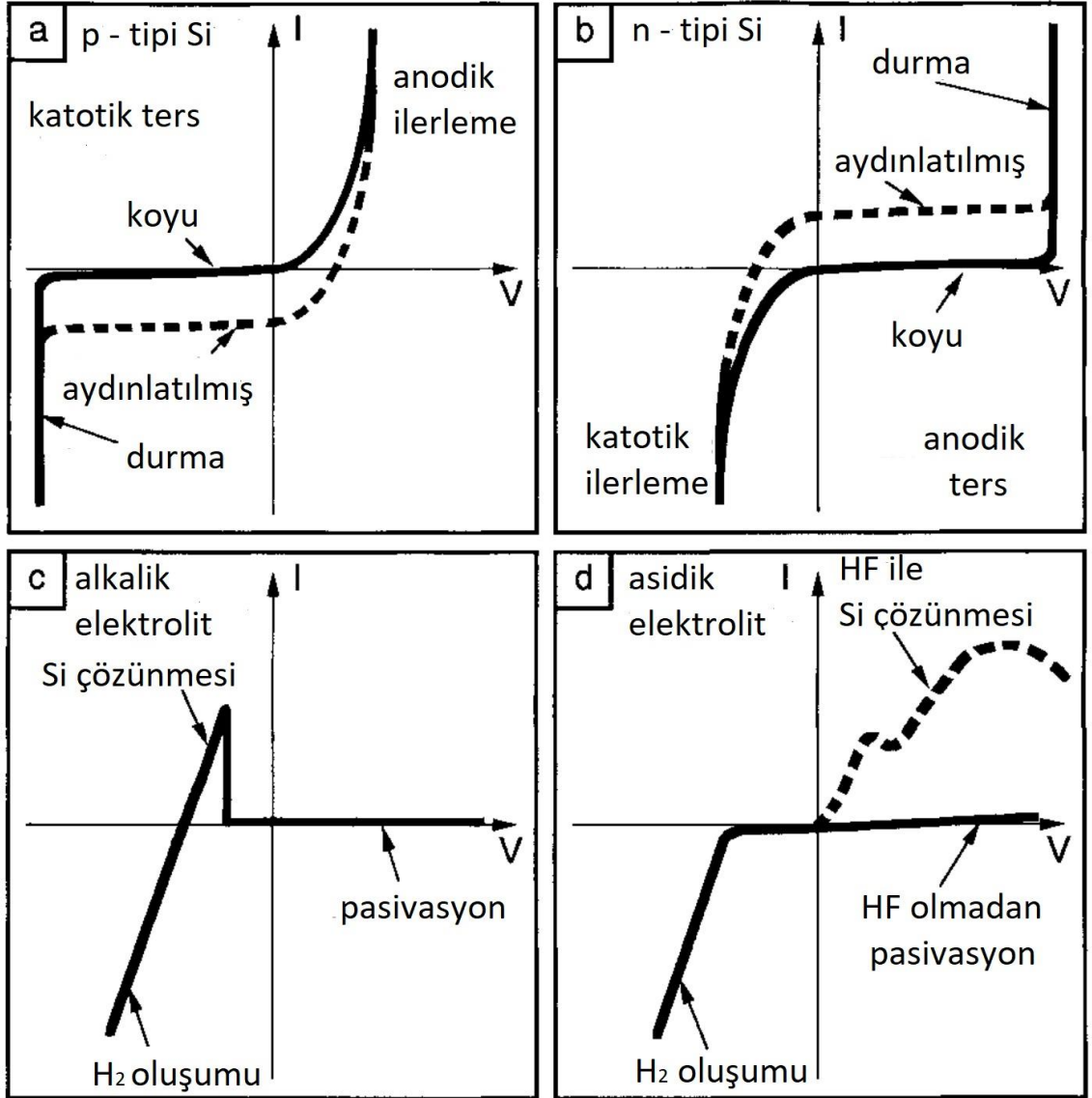
2.2.2.İdeal Elektrolit Çözeltisi Seçmek

Literatürde geniş bir elektrolit aralığı kullanılmıştır. Genel olarak asitli çözeltiler ve bazik çözeltiler tercih edilirken, tuz çözeltileri tercih edilmemiştir. Çoğunlukla, asidik çözelti için HF çözeltisi seçilmiş ve bazik için KOH çözeltisi seçilmiştir. Neredeyse her asit ve baz bir elektrolit olarak kullanılabilir. NaCl ile başladık ve KClO₃ tuzları daha sonra asetik asit olarak değiştirildi, çünkü laboratuvarımızda başka bir asit veya bazımız yoktu. Son olarak, en mükemmel diyot karakteristiğini gösteren NaCl-asetik asit karışımı kullandık ve kullandığımız diğer elektrolitlerden yaklaşık 10 kat daha fazla akım değerleri gördük.

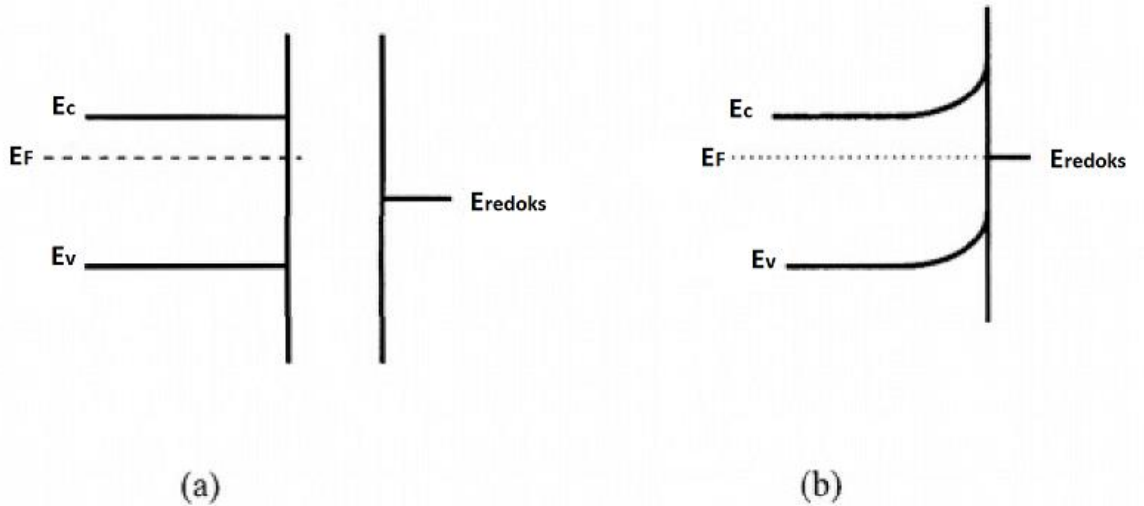
2.2.3Aydınlık Ve Karanlık Akımlar Arasındaki Benzerlik

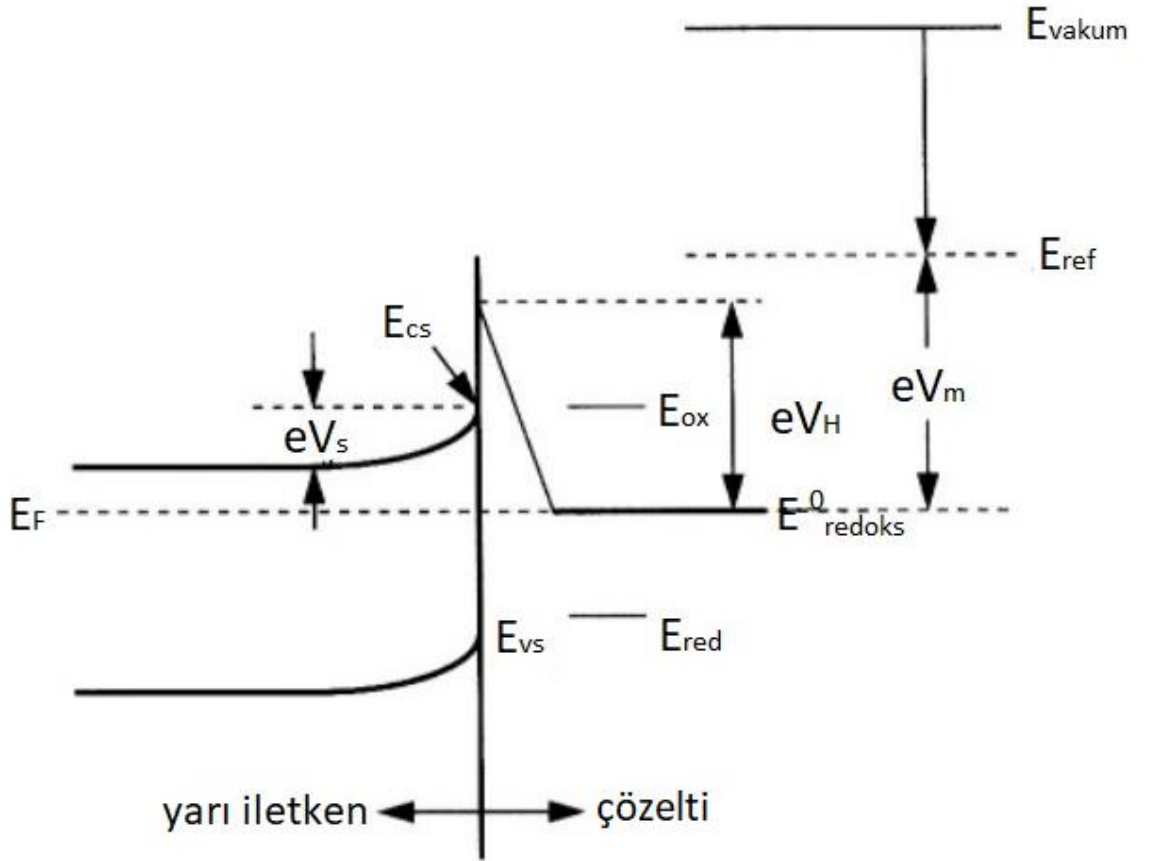
Karanlık ortamda, akım değerleri neredeyse sıfır olmalıdır (sıfırdan fazla ama neredeyse). Bununla birlikte, aydınlık ve karanlık ölçümler arasında herhangi bir fark göremiyoruz. Örneğin, asetik asit solüsyonundaki maksimum akım değerleri 0.0857 A/cm²dir. Bu değer, deneylerimizin karanlık koşullarda oluştuğunu veya herhangi bir ışık akımı farkı olmadığını gösteriyor gibi görünüyor.

2.3.Grafikler

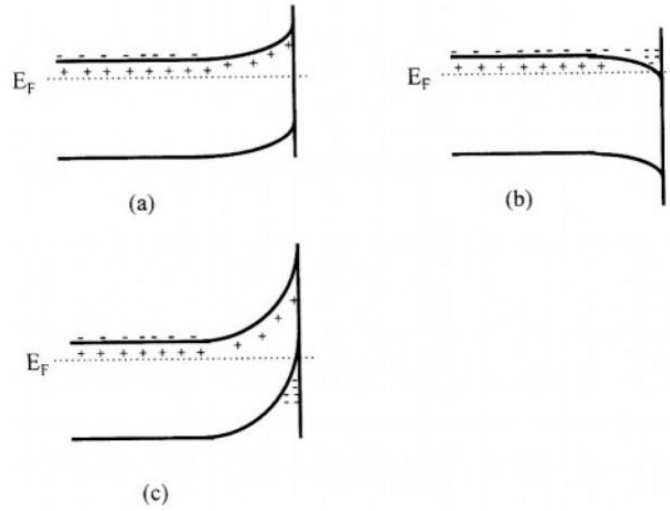


Şekil 8. Si yarı iletkeninin tipine ve çözeltilere göre H₂ oluşumu diyagramları. Grafikler literatürden alınmıştır[2]

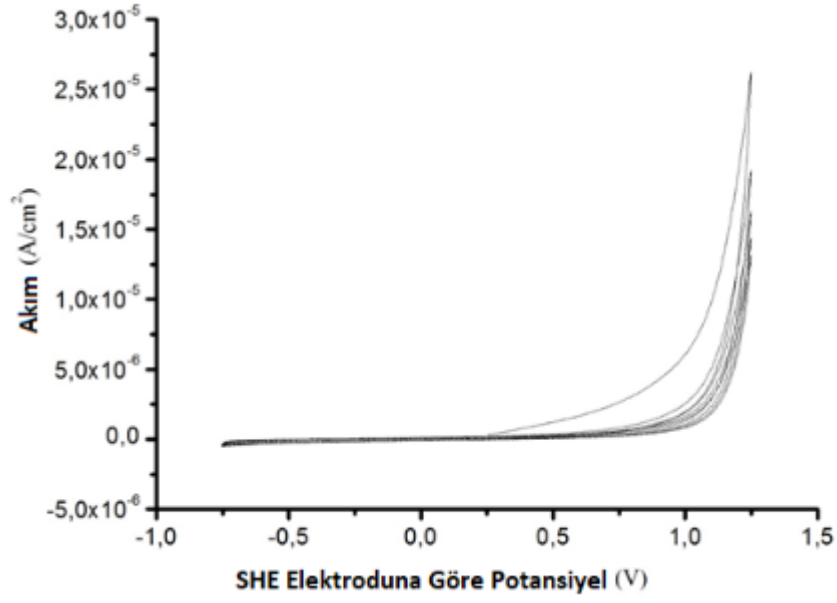




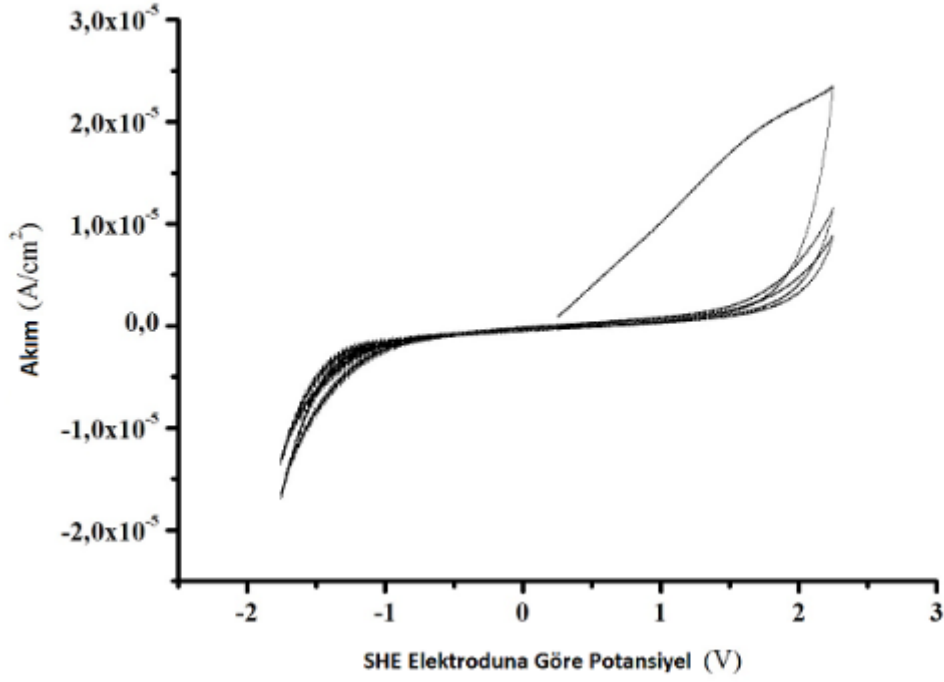
Şekil 11. Yarı iletken / elektrolit arayüzü için enerji seviyelerinin illüstrasyonu[7]



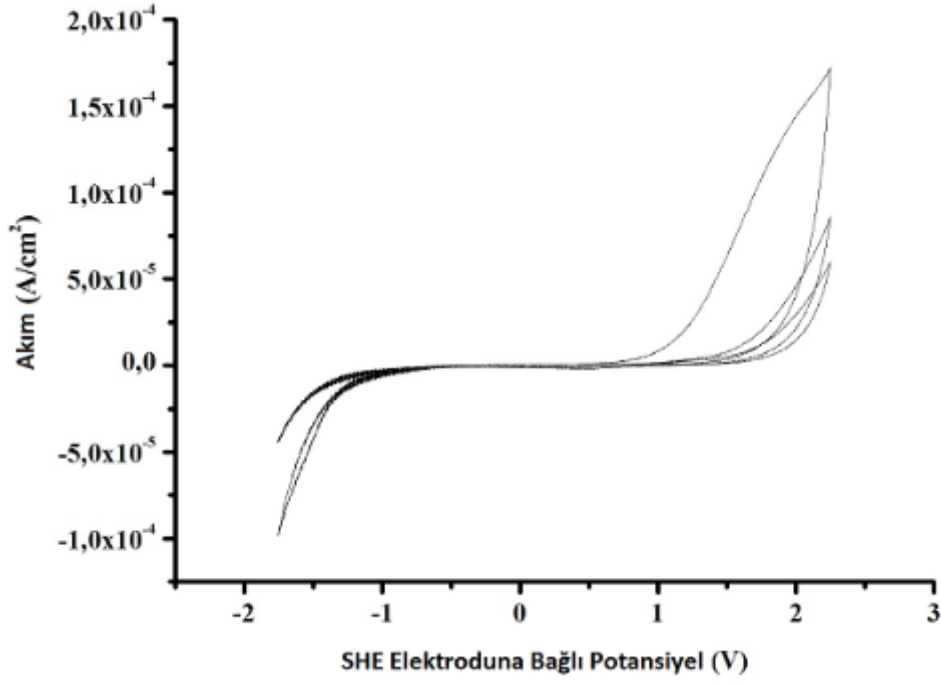
Şekil 12. N-tipi yarıiletken yüzey üzerindeki boşluk yük tabakalarının türleri. (a) Drenaj tabakası; (b) birikim tabakası; (c) dönüşüm tabakası[7]



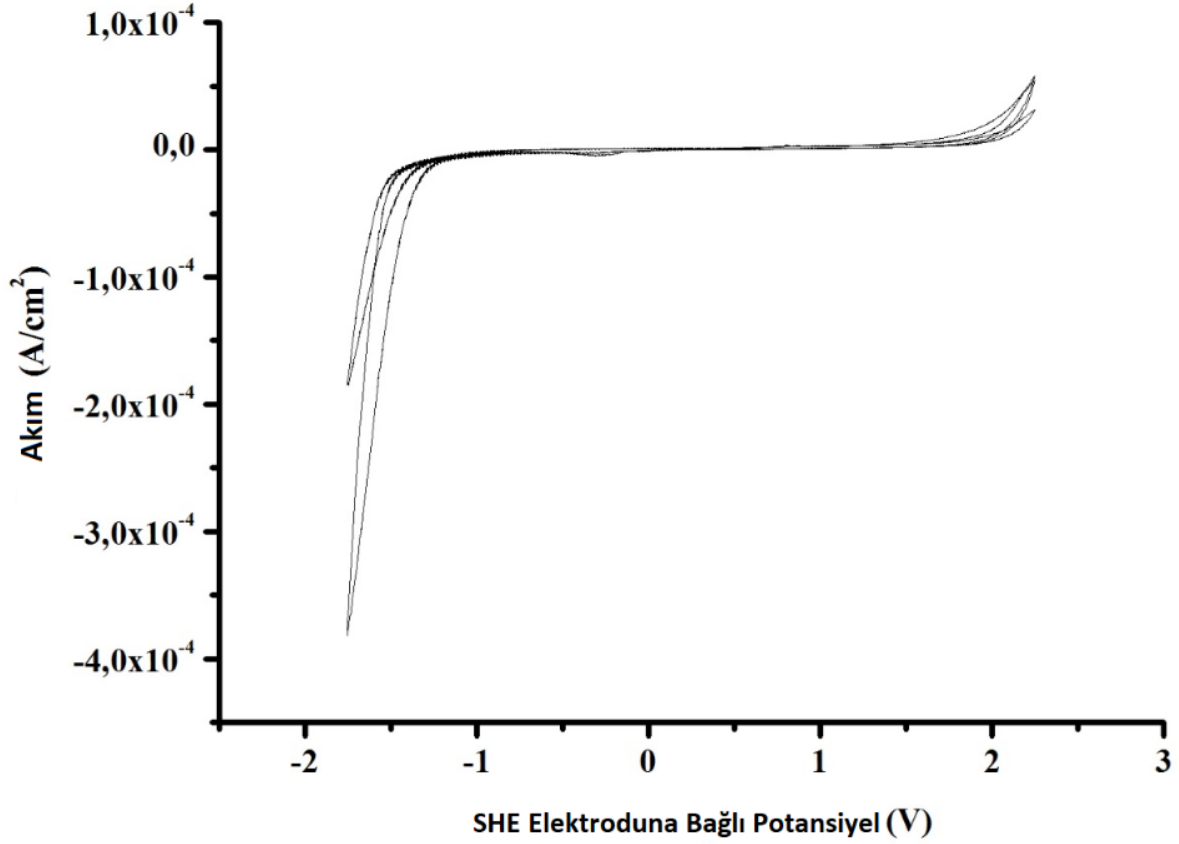
Şekil 13. İlk yaptığımız elektrot. Sonuçlar 0.1 M NaCl solüsyonunda -1, +1 V arasında elde edildi. Literatürde olduğu gibi kritik voltaj 0.7 V'dur.



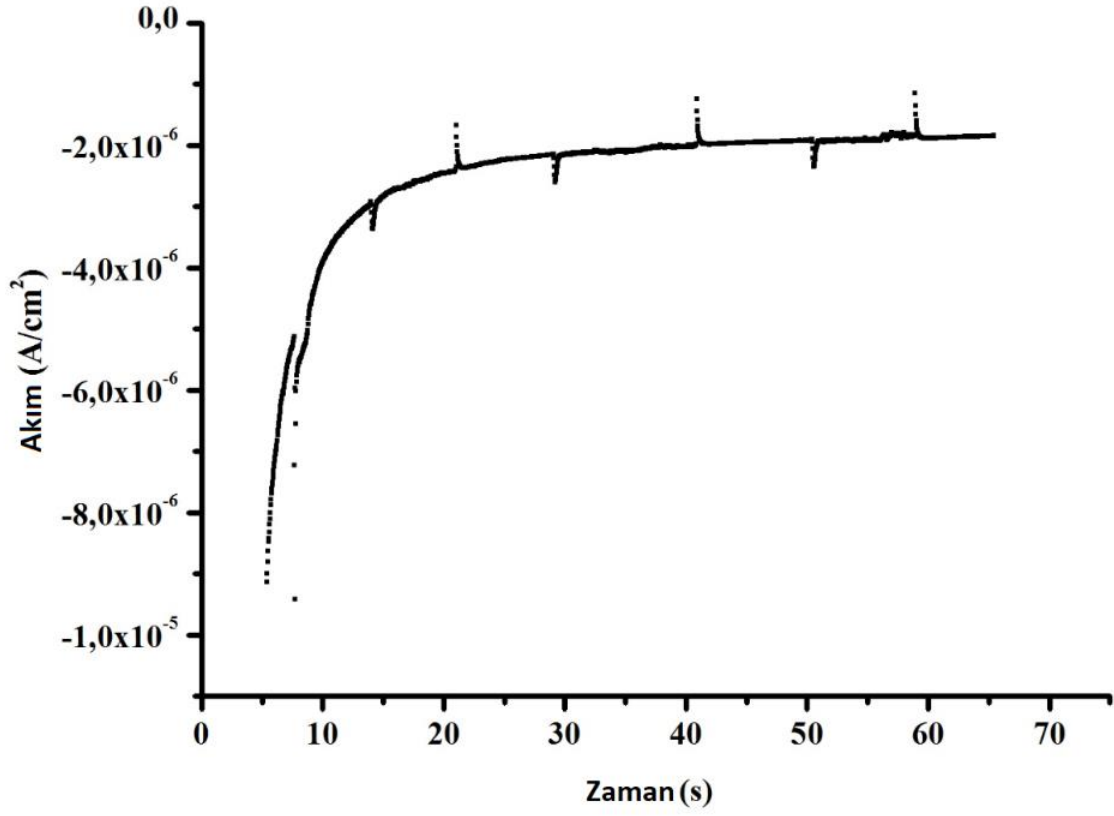
Şekil 14. İlk elektrot, -2, +2 V aralığı arasında 0.1 M asetik asit solüsyonunda. Kırılma gerilimi -1.2 V olarak görülebilir.



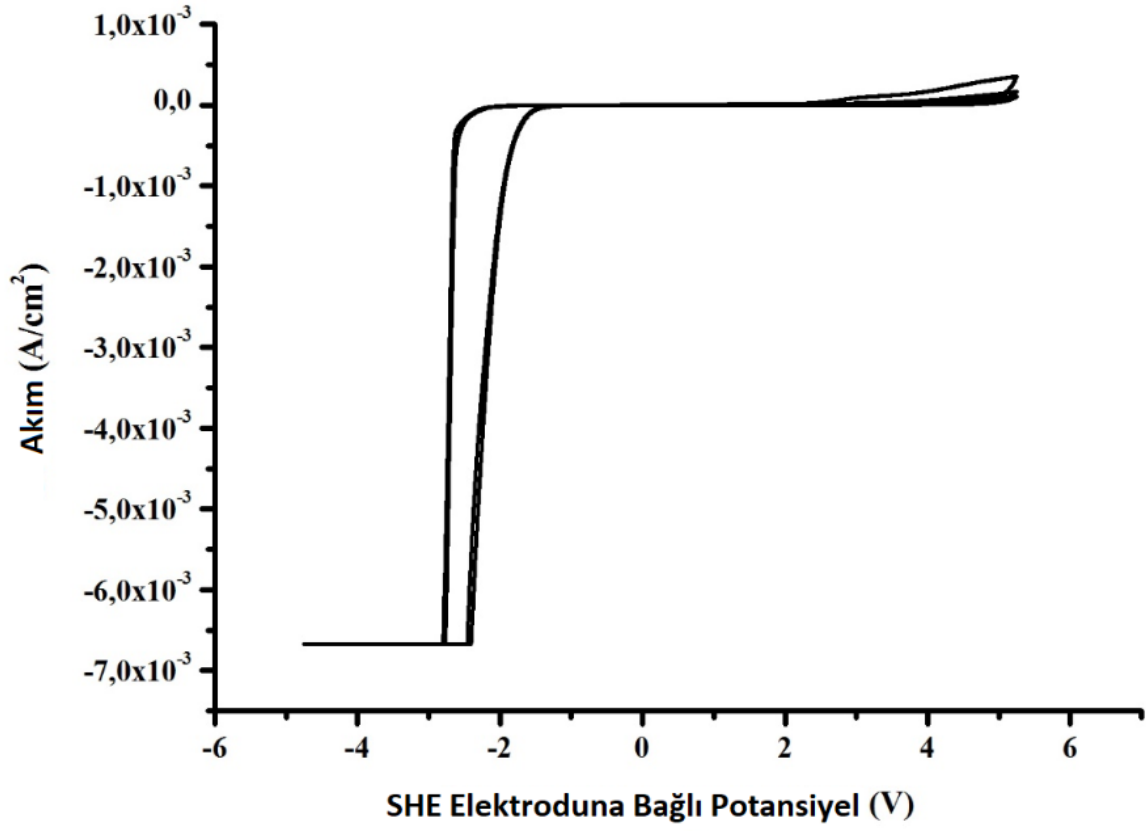
Şekil 15. İkinci elektrotumuz 0.1 M asetik asit solüsyonunda. Kırılma gerilimi -1,3 V.



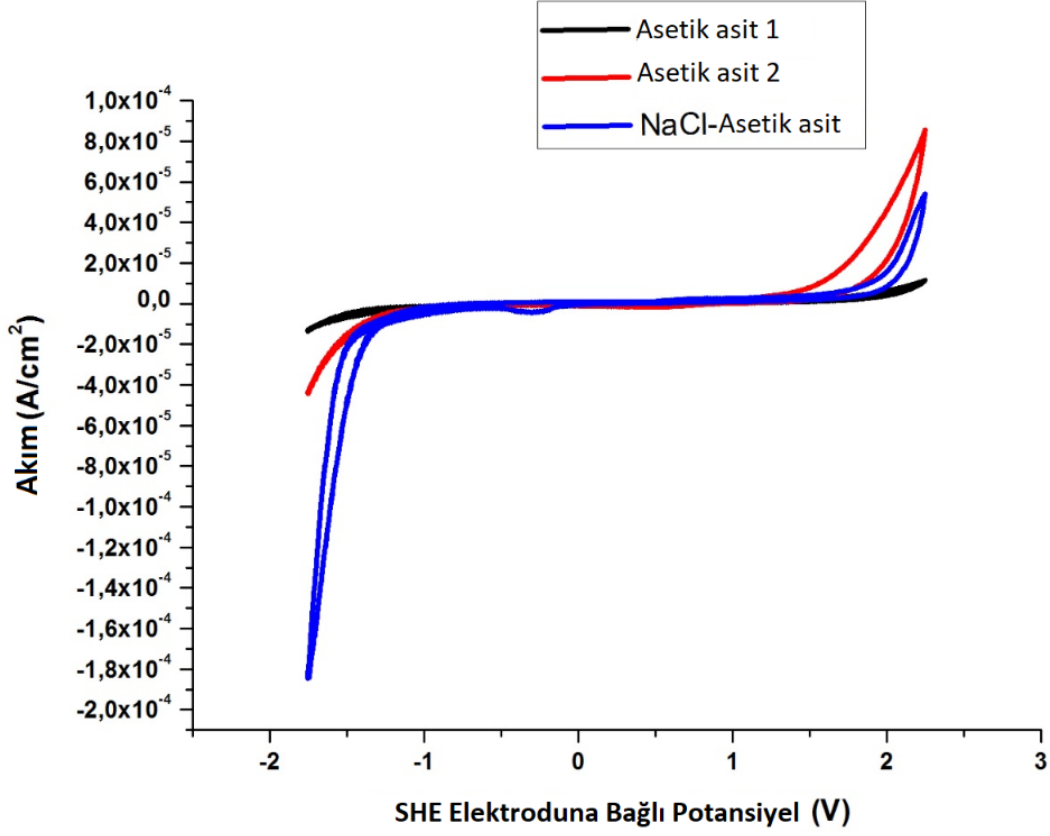
Şekil 16. 0.1 M NaCl - 0.1 M CH₃COOH çözeltisinde ikinci elektrot, en iyi diyot özellikleri ve en iyi akım değerleri ile.



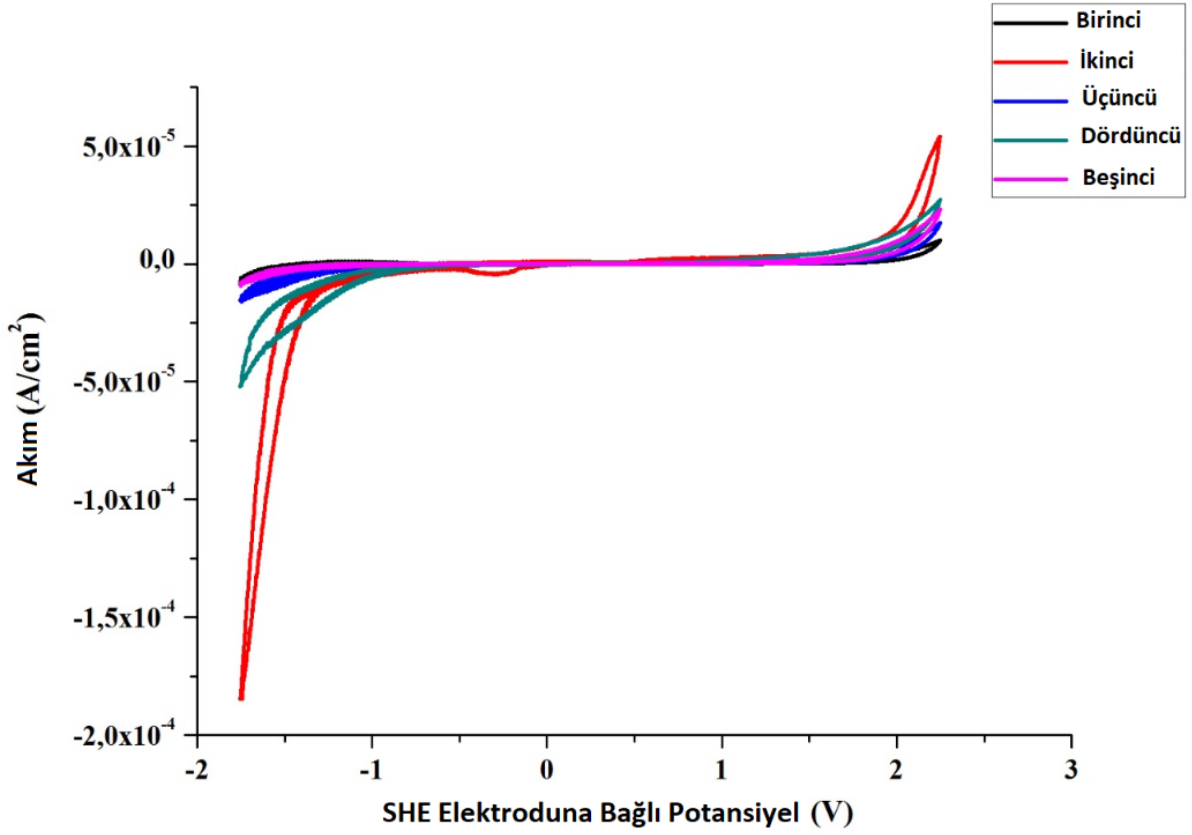
Şekil 17. Bu grafik, sabit potansiyelde (-1 V) zaman bağımlı akım grafiğidir. Işık her 10 saniyede açıldı / kapandı. Işık açıldığında, akımdaki küçük artışlar görüldü ancak hemen geriye döndü. Ayrıca ışık kapatıldığında akım az miktarda azalma görülürken hemen geri döndü.



Şekil 18. 0,1 M asetik asit-NaCl solüsyonunda -5 ila + 5 V voltaj aralığında Akım ve Gerilim grafiği. -2,76 V'den başlayan H₂ üretimini gözlemledik.



Şekil 19. Farklı elektrolit çözeltilerinin mevcut değerlerinin karşılaştırılması. 1 ve 2 değerleri burada yaptığımız ilk ve ikinci elektrotları işaret eder. NaCl-asetik asit solüsyonundaki ölçümler sadece ikinci elektrot ile alındı.



Şekil 20. Elektrodun tekrarlanabilirliği. Beş elektrottan sadece ikincide farklı diyot özellikleri gösteriyor.

2.4.CV Grafiklerinin Yorumlamaları

Si fotoelektrotlar farklı gerilim aralıklarında üç farklı karakteristiği göstermektedir. Onları rejimler olarak belirteceğiz.

2.4.1. Rejim 1

Bu, katodik akımların rejimi. Elektrodun silikon atomları bu rejimde kimyasal reaksiyona katılmazlar. Bir n-tipi elektrot ileri önyargı altındadır ve akım çoğunluk taşıyıcılardan (elektronlar) kaynaklanır. Fojenerasyona tabi azınlık taşıyıcılarının (deliklerin) toplayıcıda saptanabilmesi, cephenin düz bandın altında veya birikimde olduğunu gösterir.

Bir p-tipi elektrot, katodik rejimde, karanlıkta tutulursa, yalnızca küçük bir ters akım yoğunluğunu gösterir. Elektrot yüzeyinde kusurlar varsa, bu küçük karanlık akım büyüklük sıralarına göre artar. Gerilim artarsa, birleşim yerinde kırılma görülür, bu bir eğilim substratın katkı yoğunluğuna bağlıdır.[2]

2.4.2. Rejim 2

Burası OCP(open circuit potential= açık devre potansiyeli) bölgesidir . Oksitleyici bir ajan içermeyen bir HF elektrolit için elektrot atıl durumdadır, çünkü bu potansiyel aralığında ön (emitör) kimyasal reaksiyon oluşmaz. OCP aydınlatma koşuluna, alt katman doping yoğunluğuna, aydınlatma koşuluna, HF konsantrasyonuna vb bağlıdır.% 5 sulu HF'de orta derecede katkılı Si alt tabakaları için OCP karanlıkta SCE'ye karşı genellikle -0.6 V'e yakındır. Işık altında, n-tipi elektrotlar için SCE'ye karşı -0.64'e küçük bir negatif (katodik)

kaydırma gözlenirken, p-tipi alt tabaka için OCP, pozitif (anodik) yönünde SCE'ye karşı -0.2 V'ye kaymaktadır.

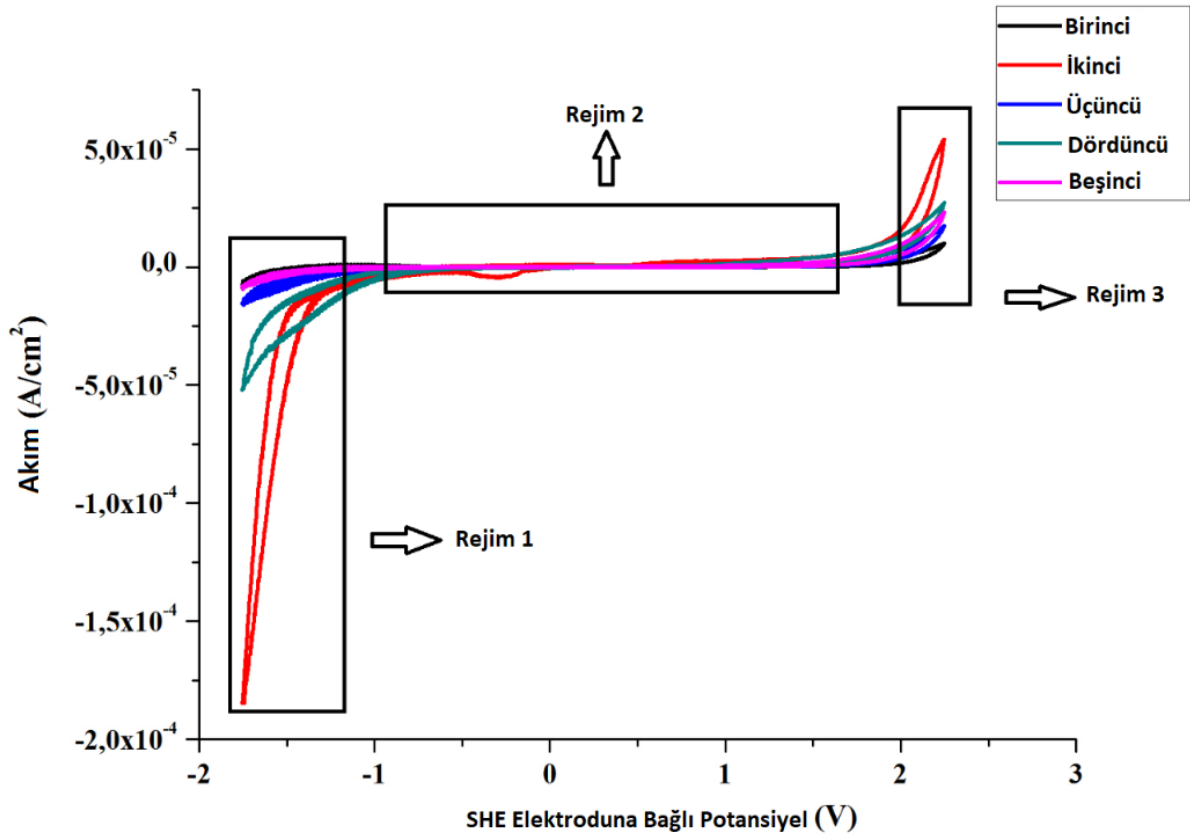
Bu rejimde emitör-baz akımı sıfır olduğu için, elektrot bir MIS kontağına benzemez. Termal olarak üretilen azınlık taşıyıcılarının sayısının, inversiyon üretmek için yeterli olmadığı varsayılabilir. Karanlıkta saklanırsa elektrot bu nedenle tükenir. Işık altında, üretim oranı yüksektir ve azınlık taşıyıcıları emitörde birikir, çünkü OCP'de elektroliti içeri girmek için kimyasal reaksiyon yolu yoktur. Bu nedenle gönderici inversiyon altında veya düz bant koşullarındadır. Bu gibi koşullar altında, kollektör, n-tipi ve p-tipi doping için yüksek ve kararlı bir azınlık yük taşıyıcı toplama verimi gösterir.[2]

2.4.3 Rejim 3

Bu, JPS'nin (kritik akım yoğunluğu) altındaki anodik akım yoğunluklarının rejimidir. Arayüze yaklaşan bir delik, vericide bir silikon yüzey atomunun iki değerlikli elektrokimyasal çözünmesini başlatır. Çözünme, H₂ ve elektron enjeksiyonu oluşumu altında ilerlemektedir. PS yapılarının oluşumu bu bölgeyle sınırlıdır.

Bir n-tipi elektrot, bu anodik rejimde ters polarizasyon altındadır ve bu nedenle sadece birkaç μAcm^{-2} düzeyinde küçük bir karanlık akım yoğunluğu gözlemlenmiştir. Karanlık akım, elektrot yüzeyinde veya elektrotta bulunan gözenek ucunda kırılma alanı gücüne ulaşıldığında büyüklük sırasına göre artar.

N-tipi elektrot aydınlatılırsa, rejim 3'te toplayıcıda herhangi bir delik görülmez. IEB'nin bu ve Tafel özelliği, verici-taban bileşkesinin tükenmesinin endikasyonudur.[2]



Şekil 21. Rejimlerin Grafiği

3. İŞ PAKETİ-3: FOTO-ELEKTROKİMYASAL μ Si-ATR-IR İLE Si YÜZEYİN ÜZERİNE İKİNCİ BİR YARI İLETKEN KAPLANMASI VE FOTOELEKTROKİMYASAL TEST EDİLMESİ

Yeni bir tek kristalli yarı iletken keşfi, deneysel zaman gerektirir (sentez, saflaştırma, karakterizasyon ve optimizasyon) çünkü teorik hesaplamalar, deneysel iş olmadan yarı iletken özelliklerini tahmin etmede yeterli değildir.

Küresel güneş yakıt enerjisi ideali yolunda yeni, uygun maliyetli, istikrarlı ve verimli yarı iletkenler için araştırma yapılması gereklidir. GaAs[8], CdTe[8, 9], Si[10, 11], GaP[12], CdS[13, 14] ve çeşitli oksitsiz yarı iletkenler güneş spektrumunda iyi emilim gösterir, ancak yüzeyleri sulu oksidasyon ortamında stabil değildir. Öte yandan, oksit yarı iletkenleri (örn., TiO_2 [15, 16], ZnO [17, 18], WO_3 [19, 20], Bi_2WO_4 [21] vs) kararlıdır, ancak görünür ışığın emilimi düşüktür. İstikrarlı ve görünür ışık absorbe edici olan yarı iletkenler incelenmiştir. Bu çalışmada, yeni bir yarı iletken $PbVO_3Cl$ (IzTech yarı iletkeni adını verdik) keşfettik.

Vanadyum oksitler, özellikle kataliz içeren geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu yüzden P-V-O bileşik sistemleri birçok kez incelenmiştir. Bu amaçla birçok vanadyum bileşiği sentezlendi. Bununla birlikte birkaç klorovanadat mevcuttur. 2008 yılında, Iztech Inorganic Lab. (Mehtap ve diğerleri) hidrotermal sentez yöntemini kullanarak yeni bir P-V-O-Cl bileşiği ($PbVO_3Cl$) sentezlendi.[22-25]

Bu kısımda amacımız yeni kurşun klorovanadat, $PbVO_3Cl$ 'yi yeniden sentezlemek ve yarı iletkenliğini belirlemek ve yarı iletken özelliklerini keşfetmektir.

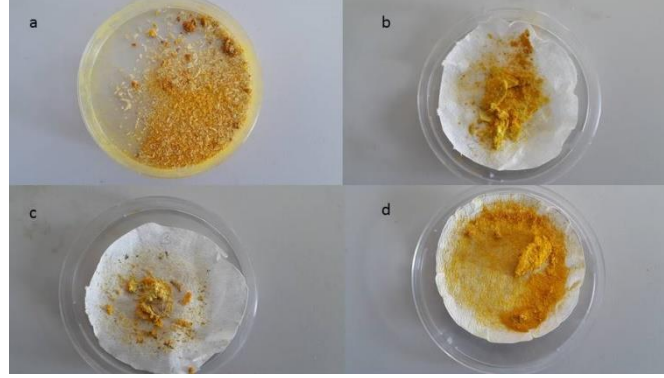
3.1. Sentez:

6 Deneme yapılarak $PbVO_3Cl$ kristali sentezlenmeye çalışıldı. Tablo 2, denemeler için reaktanların miktarını göstermektedir. Numuneler, teflon kaplı otoklavda tablo değerlerine göre hazırlanmıştır. Bunlar, $1700^\circ C$ 'de bir fırında 3 gün ısıtıldı ve daha sonra yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutma yavaş yapılmalıdır, çünkü kristalleşme bu aşamada gerçekleşmektedir.[23-25]

Tablo 2. Reaktanlar

Denemeler	$NaVO_3$,gr	$PbCl_2$,gr	$B(OH)_3$,gr	Su ,mL	$B(OH)_3$ (suda), M
1	0,4877	1,1124	1,8549	12,5	2,4
2	0,2438	0,5562	0,9274	22	1,66
3	0,1219	0,2781	0,4637	12,5	1,66
4	0,4877	1,1124	10mL suda	-	1,66
5	0,2438	0,5562	22mL suda	-	1,66
6	0,1219	0,2781	12,5mL suda	-	1,66

3 gün sonra; Deneme 5 ve deneme 6 hariç PbVO₃Cl kristalleri elde edildi. Deneme 5 ve deneme 6 kirletildiğinden PbVO₃Cl sentezlenmedi. Diğer denemeler Şekil.22de gösterilmektedir.

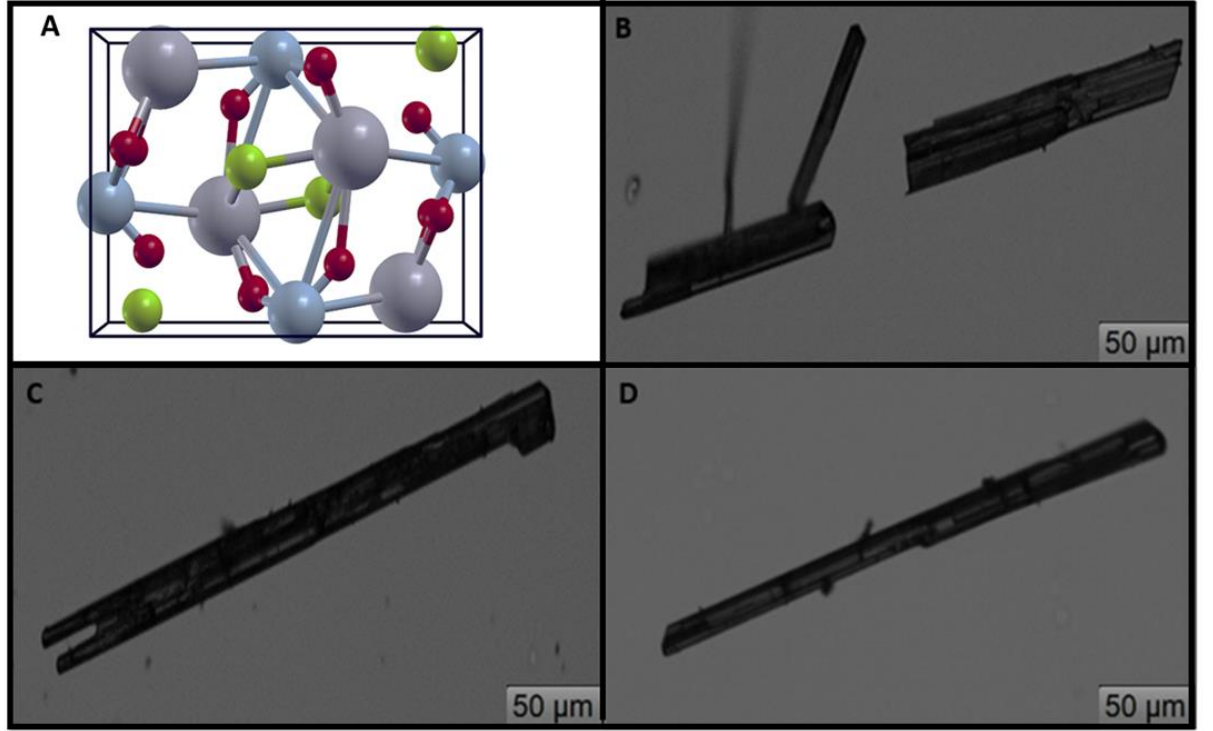


Şekil 22. Üretilen PbVO₃Cl Örnekleri: a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3, d) Deneme 4



Şekil 23. Reaksiyon mekanizması

Bu çalışmada analiz edilen PbVO₃Cl, milimetrik boyutta tek bir kristal olarak oluşur. PbVO₃Cl örneğini çıplak gözle görebiliriz ve ayrıca iğne kristallerini cımbızla birbirinden ayırabiliriz. Cihaz tasarımında yarı iletkenlerin tek bir kristal olarak uygulanmasının daha kolay ve anlamlı olmasından da ötürü, PbVO₃Cl'ü tercih ettik.



Şekil 24. A) $PbVO_3Cl$ moleküler yapısı B,C ve D)) $PbVO_3Cl$ mikroskop görüntüleri

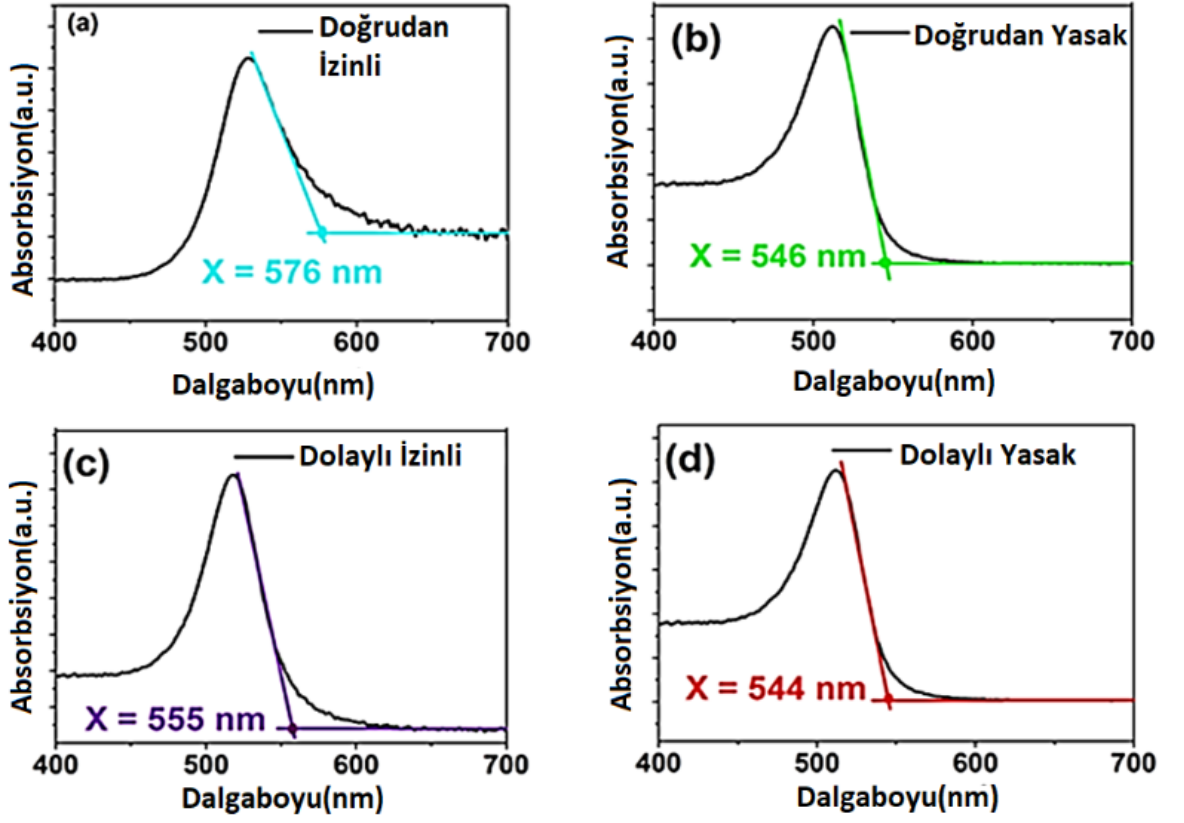
Deneme 1 ve Deneme 4, diğer deneylerden daha iyi kristallere ve verime sahiptir ve Deneme 4 en iyi verime sahiptir ve aynı zamanda bu araştırmalarda en az $B(OH)_3$ kristallerine (beyaz iğneler) sahiptir. Deneme 4, deneme 5 ve deneme 6'da sulu çözelti olarak $B(OH)_3$ kullanılmıştır, ancak diğerlerinde sulu çözelti olarak kullanılmıştır. $B(OH)_3$ (suda), daha iyi verim ve daha az beyaz iğne oluşumuna neden olduğunu gözlemledik.

3.2. Bant Aralığı Tespiti:

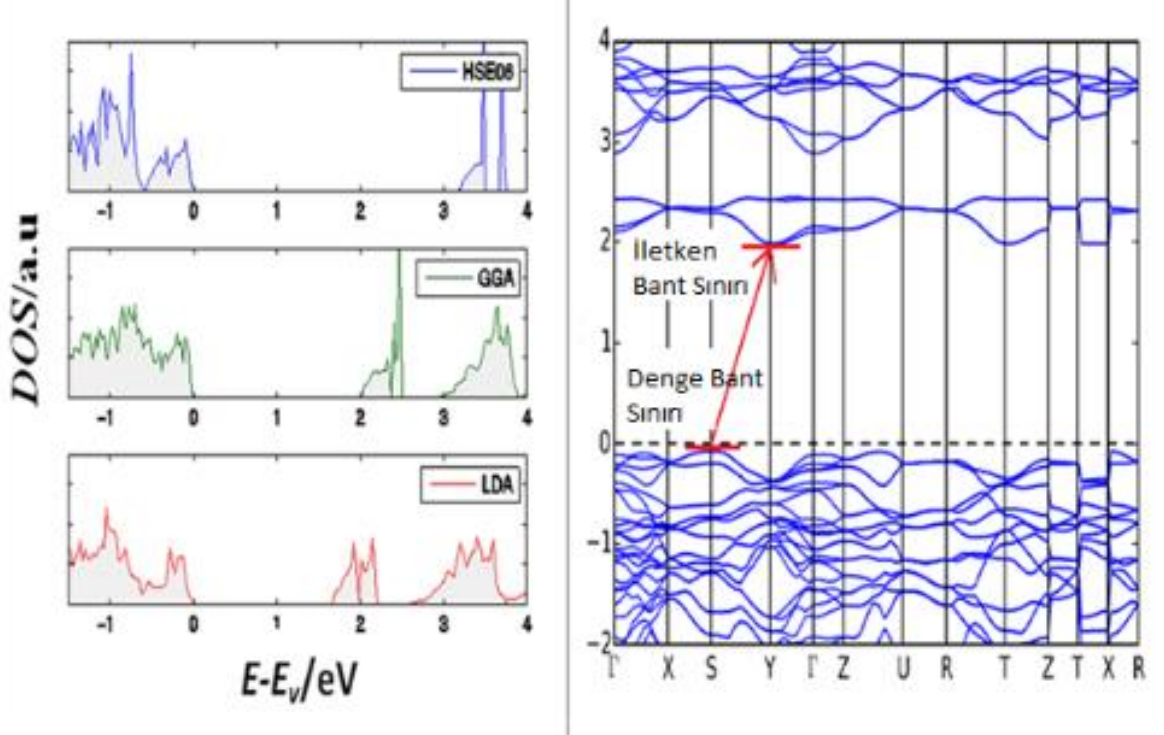
Bant aralığı enerjisi, $PbVO_3Cl$ hakkında bir iddia yapmak için gerekli olan kriterlerden biridir. $PbVO_3Cl$ 'nin bant aralığını belirlemek için Tauc plot kullanıldı.[26] Tekniğe göre, doğrudan izin verilen, doğrudan yasaklanmış, dolaylı izin verilen ve yasaklanmış geçişler için optik bant aralığı sırasıyla 2.15 eV, 2.27 eV, 2.23 eV ve 2.28 eV olarak hesaplandı. Genel olarak, geçiş tiplerine bağlı olan dört bant aralık enerjisi, Tauc plot yöntemi ile elde edildi. Kısacası, optik bant boşluğu yaklaşık 2.2 eV olduğunu söyleyebiliriz.

3.3. DFT Hesaplama, Kristal Kararlılığı, Bant Aralığı, Bant Türü:

Düzlem dalga esaslı setleri kullanarak yoğunluk fonksiyonel teori[27] hesaplamalarını yaptık[28-30]. Lokal yoğunluk(LDA=local density)[31] ve geliştirilmiş gradyan (GGA=generalized gradient)[32] yaklaşımlarıyla uygulanan projektör genişletilmiş dalga yöntemini[33] kullandık. XRD indirgenmiş kristal yapısını[25] hesaplamamızın başlangıç noktası olarak kullandık. Kristal sabitlerin LDA kullanılarak 5.2, 7.0, 9.9 ° Å ve GGA kullanılarak 5.3, 7.3, 10.5 ° olduğunu; deneysel kristal sabitleri ise 5.3, 7.2 ve 10.0 ° Å olduğunu bulduk. Hem LDA hem de GGA sonuçları, % 0-5 arasında değişen sapmayla deneylerle iyi bir uyum içindedir.



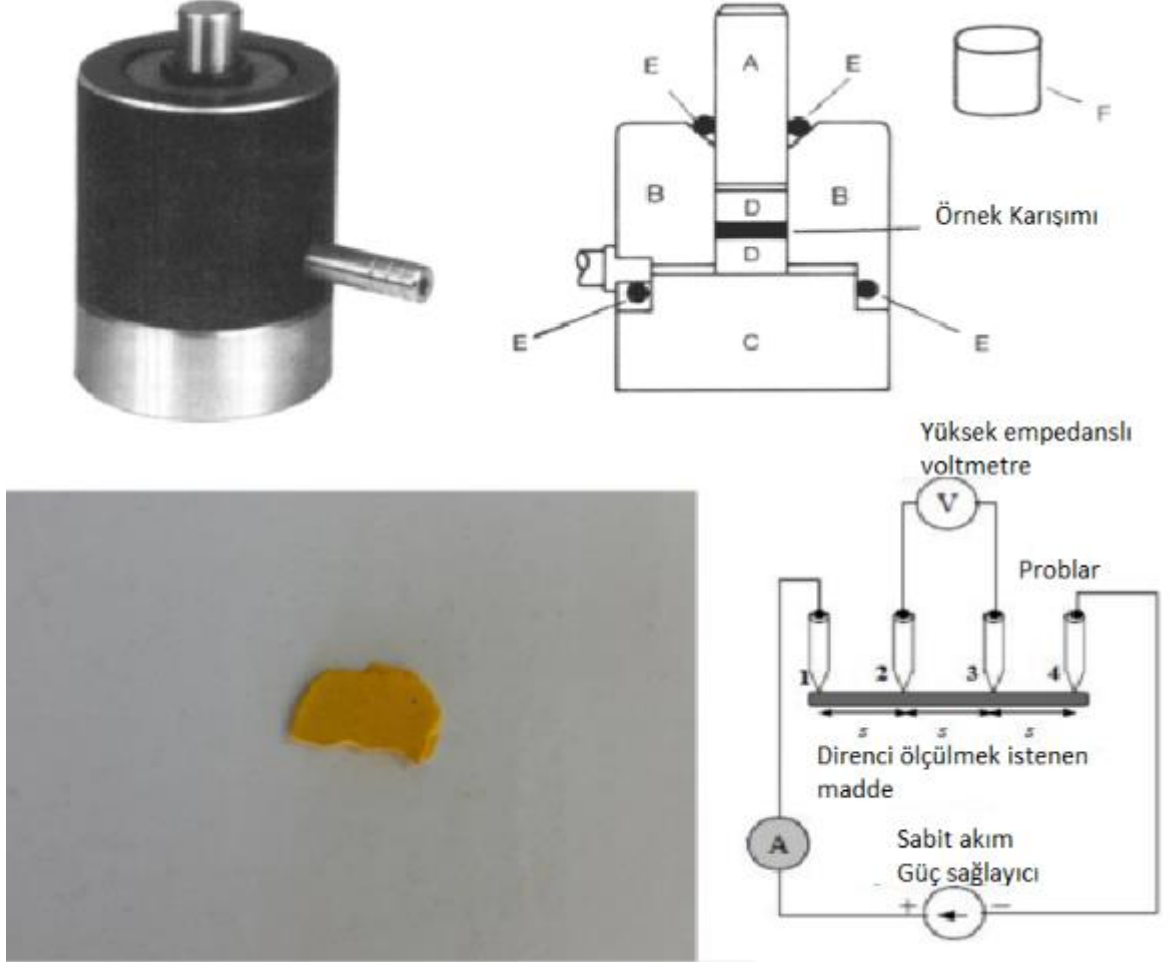
Şekil 25. Tauc plot hesaplamalarının dalga boylarına göre sonuç grafikleri



Şekil 26. DFT ölçüm grafikleri

3.4. Dört Prob Ölçümü

4 prob ölçümünde, ölçümlerde $PbVO_3Cl$ filmi veya paleti kullanılır. $PbVO_3Cl$, palet yapmak için daha elverişlidir. İlk olarak, numune bir havan içinde öğütülür. Daha sonra öğütülmüş $PbVO_3Cl$, pelet makinesine konur (Şekil 27) ve 5000 bar, KNF-N-022-AN-18 vakum pompasıyla 10 dakika boyunca uygulanır. Bundan sonra nazıkçe tutucudan çıkarılır. Üretilen palet yaklaşık 850 mikron kalınlığa sahiptir. (Şekil 27)



Şekil 27. Palet makinasının şeması(sol üst ve sağ üst köşeler), $PbVO_3Cl$ Paleti(sol alt köşe), 4 probun çalışma mekanizması(sağ alt köşe)

4 prob,dört adet probu olan ve maddelerin (yarı iletkenlerin) direncini ölçen bir ölçüm cihazıdır. Her bir prob, diğer yan probun yanında eşit bir mesafeye sahiptir. 4 probun çalışma mekanizması Şek.27'de gösterilmektedir. 1. ve 4. arasında; Voltaj değişiminin ölçülebilmesi için sabit bir akım vardır. Daha sonra direnç bu bilgiler ışığında hesaplanır.

Dört prob ölçümleri Lucas-Signatone Pro4-440N kullanılarak yapıldı. Başlangıçta ; 0,1, 0,2, 0,5 ve 0,8 mA sabit akımlar, farklı denemelerde palete verildi ve 5 farklı XY konumundan 5 ölçüm alındı ancak bu dirençleri hesaplamak için yeterince iyi değildi. Son olarak, 1mA sabit akım verildi ve yine 5 farklı XY konumundan 5 ölçüm alındı. Öz direnç hesaplamak için iyi sonuçlar alındı. Sonuçlar tablo 3'de gösterilmektedir.

$$\text{İletkenlik} = 1 / R * \text{Kalınlık} \quad (\text{Denklem 1.})$$

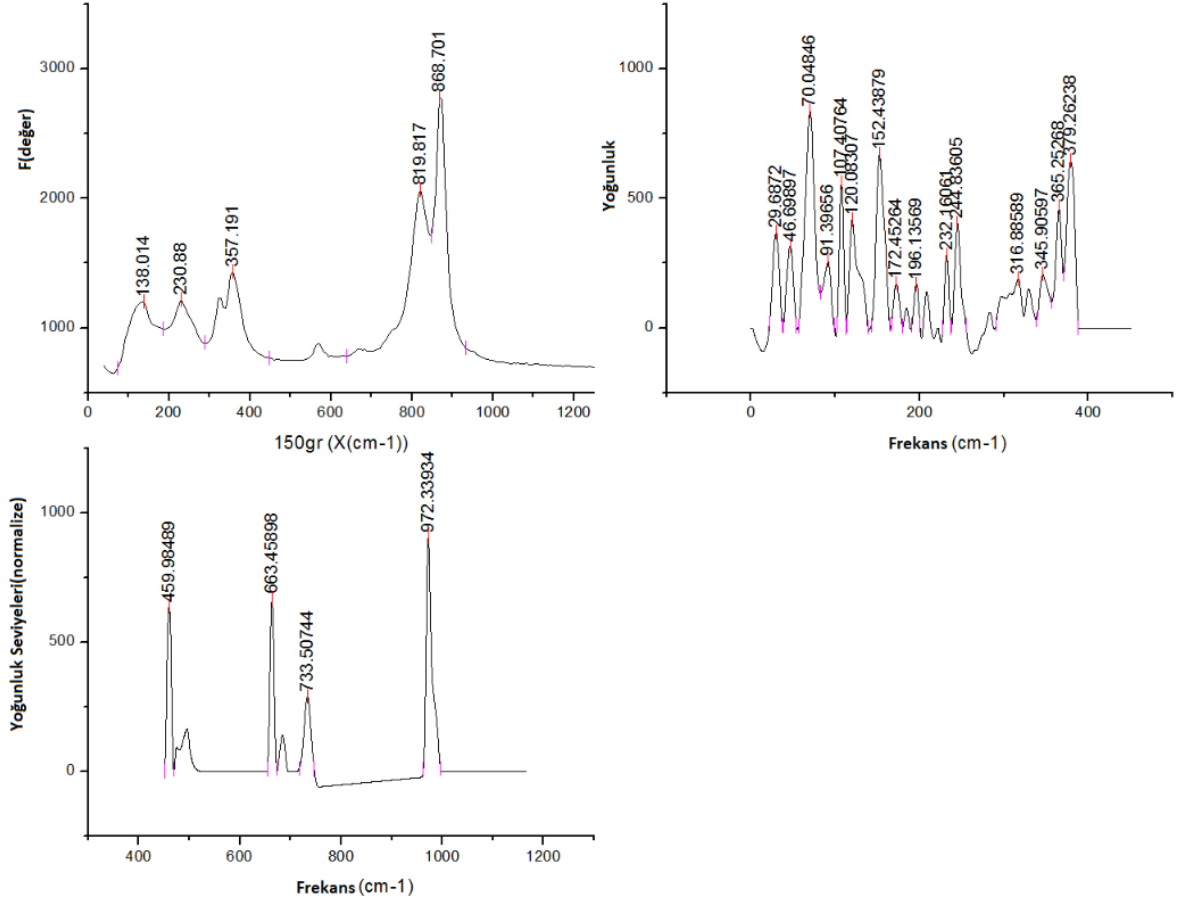
Tablo 3. 850 mikron PbVO₃Cl palet dört prob ölçüm sonuçları

Pt	X(mm)	Y(mm)	R(Ohm/sq)	Direnç(Ohm-cm)	V/I	Kalınlık
1	0	0	44690.640625	3646.438477	18203.363281	850
2	7.5	0	33771.128906	2755.483887	18238.765625	850
3	0	7.5	45259.648438	3692.865479	18252.322266	850
4	-7.5	0	43413.261719	3542.213623	18255.423828	850
5	0	-7.5	0	0	0	0

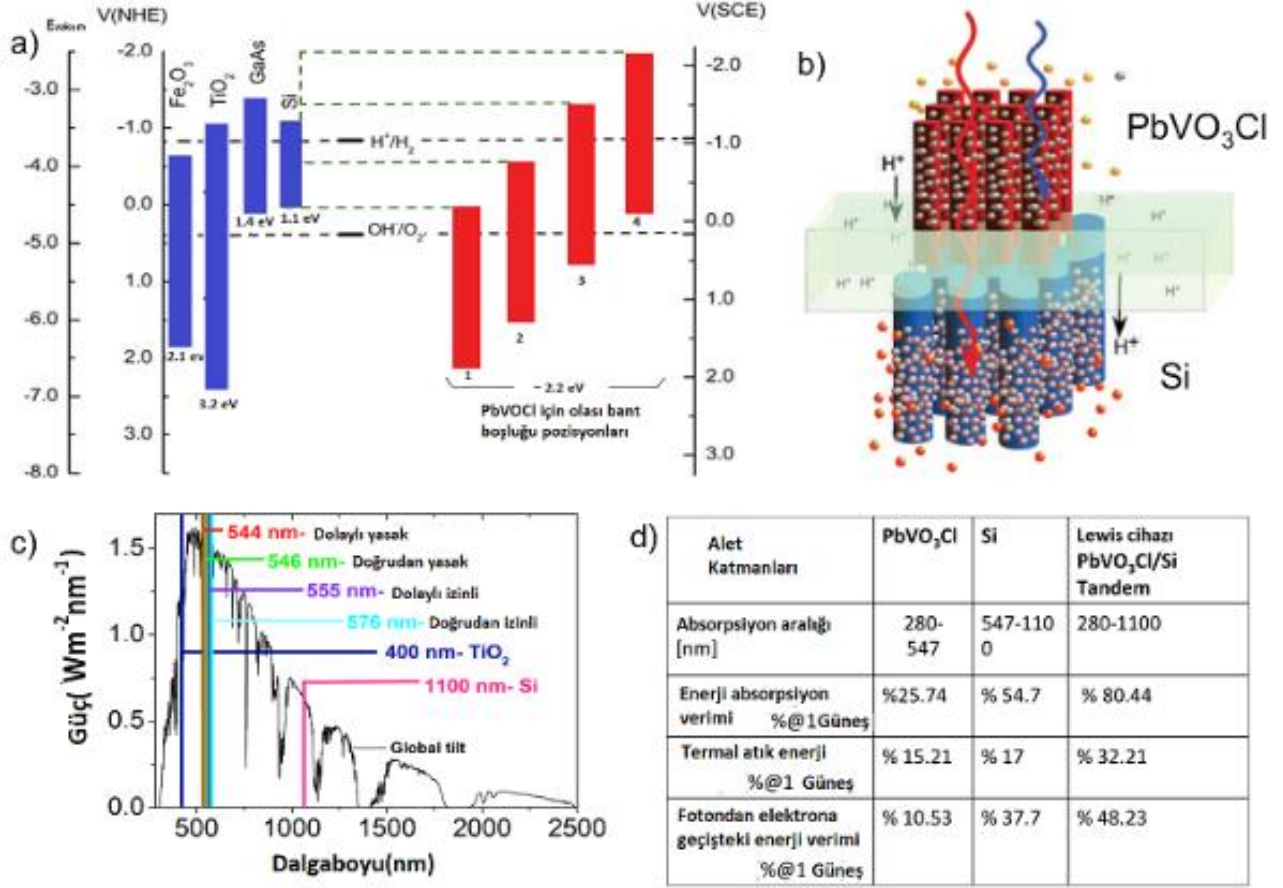
3.5. Doğrudan / Dolaylı DFT Hesaplama:

Bant boşluğu tahminini değiştirmek için korunmuş bir hibrit fonksiyonel (HSE06) kullandık.[25, 34] Elektronik durum yoğunluğunu inceledik. DFT biçimciliğinin bilinen bir dezavantajı, enerji bandı boşluklarının standart LDA ve GGA çerçeveleri altında hafife alınmasıdır. Bununla birlikte, Hartree-Fock yaklaşımıyla GGA sonuçlarını oluşturan hibrid yaklaşımlarla daha iyi tahminler yapmak mümkündür. Bu çalışmada HSE06 yaklaşımını takip ettik. Şekil 28'de, elektronik durum yoğunluğu LDA, GGA ve HSE06 kullanılarak çizilmiştir. Karşılık gelen teorik enerji bant aralığı tahminleri sırasıyla 1.65 eV, 2.05 ve 3.18 eV idi. Hibrit yaklaşımı kullanarak tahmini enerji aralığında belirgin bir artış gözlemliyor.

Ayrıca, Şekil 28'da HSE06 yaklaşımından elde edilen elektronik bant yapısını çizdik. Ortorombik (ORC) kristal yüksek simetri noktaları $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z | Y-T | U-X | S-R$ 'dir.[35]



Şekil 28. LDA, GGA ve HSE06 şemalarından elde edilen elektronik durum yoğunluğu (sırasıyla kırmızı, yeşil, mavi). Enerjinin sıfır değeri valans bandı kenarına ayarlanır.



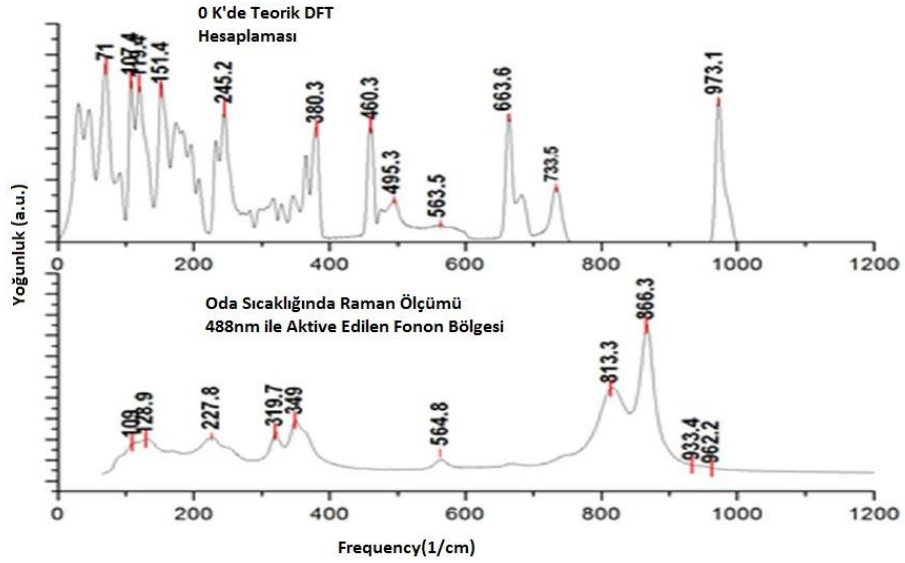
Şekil 29. a) PbVO₃Cl Bant boşluklarının enerji grafiği b) PbVO₃Cl Enerji değişimine göre hidrojen geçiş grafiği c) Çeşitli moleküllerin dalga boylarına göre enerji verdiği tauc noktaları grafiği d) Alet katmanlarına göre PbVO₃Cl ve Si tepkilerinin tablosu

3.6. Fonon Hesaplamaları:

PbVO₃Cl'nin fonon hesaplamaları için DFT yöntemi ve Raman Spektroskopisi uygulanmıştır. Durumların fonon yoğunluğu elektronik yapı hesaplamaları ile aynı çerçevede DFT kullanılarak hesaplanır. Kuvvet sabitlerini elde etmek için, bir atomun denge konumundan belirli bir yönde 0,01 Ang ile yer değiştirdiği bir hesaplama yaparız. Hellmann-Feynman kuvvetlerini yerinden olmaya bağlı olarak her bir atom üzerinde elde ettikten ve bu prosedürü her bir atom için ve her bir yön için gerçekleştirdikten sonra, kuvvet sabit matrisi oluşturabilir. Uygulamada, sistemlerin simetrisi dahil edilmiş ve dinamik matrisler Phonopy paketi (Togo ve Tanaka 2015) kullanılarak elde edilmiştir. Kuvvet sabitlerinin hesaplanmasında 3x3x1 süper hücre kullanılır ve durumların fonon yoğunluğunu elde etmek için q-alanı 50x50x50 ağ ile örneklenir.

Şekil 30, sırasıyla DFT ve Raman Spektroskopisi ile ölçülen teorik dorukların ve deneysel tepe noktalarının karşılaştırmasını gösterir. Başka bir deyişle, teorik DFT yönteminin gözlemlenebilir tepe noktaları Raman aktif olabilir ya da olmayabilir. Dolayısıyla, tepelerin bazıları Raman Spektroskopisinde görülemez. Her iki yöntemin tepe noktaları karşılaştırıldığında, sırasıyla 564.8 ve 563.5 cm⁻¹ olarak okunan Raman ve DFT'nin tepe noktaları arasındaki benzerliği farkedebiliriz. Buna ek olarak, Raman sonuçları, aynı frekans aralığında DFT tepe noktalarından daha geniş olan diğer dikkat çekici tepe noktalarına sahiptir. Raman ve DFT tepe noktaları arasındaki bu genişlik farkı sıcaklık farkıyla ortaya çıkabilir. DFT, 0 K'de gerçekleştirildi ve Raman Spektroskopisi oda sıcaklığında yapıldı. Bu

nedenle, sıcaklık artışının tepe noktaları daha geniş olarak gözlemlenmesi sağlandığı bilinmektedir. Örneğin, DFT spektrumuna ait 107.4, 119.4, 245.2, 380.3 ve 973.1 cm^{-1} dorukları, aynı frekans aralığında sırasıyla geniş şekle sahip Raman Spektrumunda 109, 128.9, 227.8, 349 ve 962.2 cm^{-1} olarak gözlemlenir. Bu sayısal farklılığın sıcaklık değişimi, tepe noktası örtüşmesi veya tepe noktası kayması nedeniyle önemli olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, sayısal gözlemlere göre, 151.4, 460.3, 495.3, 663.6 ve 733.5 cm^{-1} gibi DFT'nin tepe noktaları, raman spektrumunda bulunmadığından ramanın aktif olmadığı veya tepe noktası örtüşen ve tepe noktası kaymasının etkisinde bulunduğu frekans ölçeği ile ilgili olarak söylenebilir. Raman spektrumuna bakarsanız, DFT spektrumunda yer almayan 813.3 ve 866.3 cm^{-1} olarak iki önemli tepe noktasına rastlarsınız. Bu tepeler, diğer uyarılmaların overtonu olması ihtimalinin bulunduğu gösterir.



Şekil 30. PbVO_3Cl 'ün Fonon Hesaplamaları Teorik DFT Analizi ve Raman Spektroskopi Grafikleri

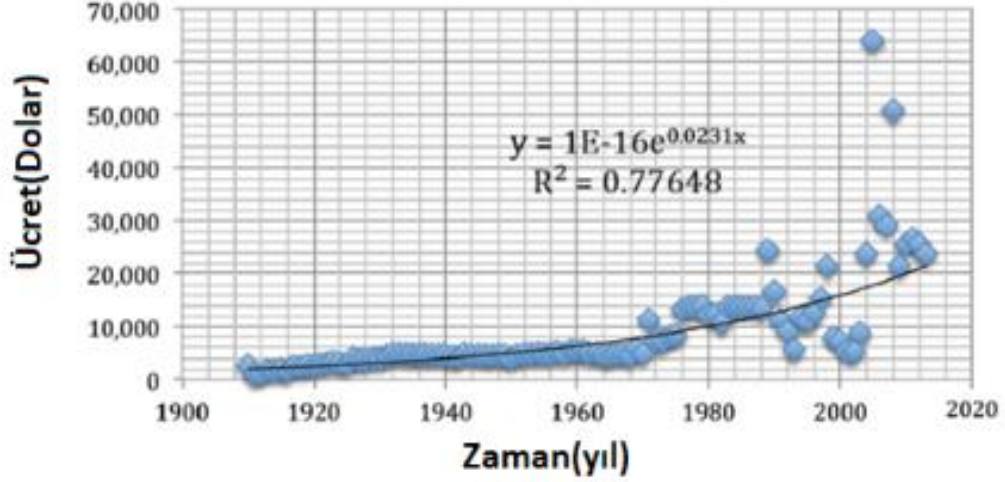
4. Gelecek Perspektifi

4.1. $\mu\text{Si-ATR-IR}$ Gelecek Perspektifleri

Araştırmanın sonucu olan mikroakışkan mikroşekillenmiş ATR-IR düzeneğinin gelecekte bir çok alanda kullanmaya elverişlidir. Bu düzenekte kristaller kolayca değiştirilebilir. Ticari kristallerle karşılaştırıldığında daha ucuzdur. Mikroakışkan çip olarak tasarlanmaya elverişlidir. Mikroakışkan çip olarak tasarlanıp, çok düşük konsantrasyon veya yüksek basınçta deneyler çipin mikro kanalları yardımıyla yapılabilir ve ATR-IR sayesinde özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu kullan-at ATR-IR çip düzeneği taşınabilir minyatür ATR düzeneğine uyarlanabilir. Bu sayede istenilen yerde ölçüm yapılabilir. Kliniklerde örnek analizinde, kriminal vakalarda olay yerinde ölçüm yapmada, bahçelerde toplanan meyve ve sebzelerin incelenmesinde, gıda mühendislerinin restoran gibi yerlerdeki gıda kontrollerinde vb. bir çok alanda kullanılabilir.

4.2. PbVO₃Cl için Gelecek Perspektifleri

PbVO₃Cl için gelecek tahminleri;



Şekil 31. PbVO₃Cl üretiminin zamana göre değişen tahmini üretim maliyet grafiği

Doğrudan izin verilen geçiş, doğrudan yasak geçiş, dolaylı izin verilen geçiş ve doğrudan yasaklanmış geçiş için verimlilik sırasıyla sırasıyla% 30.1,% 25.6,% 26.9 ve% 25.3 olarak hesaplandı. Elde edilen verimlilik değerlerini göz önüne alan PbVO₃Cl, Si ve TiO₂ ile karşılaştırıldığında gelecek çalışmalar için büyük bir fırsat vaat ediyor.

Burada unutulmamalıdır ki, PbVO₃Cl ve Si'nin bant aralık enerjileri, sırasıyla, foton enerjisinin yalnızca% 10.53'ünü ve% 37.7'sini elektron enerjisine nakletmeye izin verir. Bu nedenle, genel tandem etkinliği (elektron enerjisinin etkinliği)% 48.23'e düşer. Bununla birlikte,% 48.23'ü, termalizasyon işleminin neden olduğu% 30'luk enerji kayıplarının varlığına rağmen, literatürde bulunan diğer önerilen PEC hücreleriyle karşılaştırıldığında önemli bir verimliliğidir.

PbVO₃Cl'nin bir tekno-ekonomik analizi yapıldı, (bkz. Destekleyici bilgi) 1 kg PbVO₃Cl, 2020'de ~ 25 USD'ye mal olacak. Sonuç olarak, gelecekteki uygulamalar için PbVO₃Cl / Si cihazını kullanarak yeni güneş enerjisi yakıtlı cihazların nihai fiyat hedefi (160 \$ m⁻²) ulaşılabilir bir hedef olabilir.

PbVO₃Cl pelletlerini imal edildi ve dört prob ölçümü ile iletkenliğini ölçüldü. Bu çalışmada, deneysel analiz ile 4 optik bant aralığı enerjisi belirlenmiş ve PbVO₃Cl için hesaplama analizi ile 3 teorik bant aralık enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplamalı yöntem hesaplamalarında belirtildiği gibi teorik sonuçlar tam değildir ve en güvenilir sonuç HSE06 yöntemine aittir. Bu nedenle, teorik olarak PbVO₃Cl band aralığını 3.18 eV olarak kabul ettik. Buna ek olarak, PbVO₃Cl için 4 muhtemel optik bant aralığı enerjisi hesapladık ve bu 4 değerden 2'si, PbVO₃Cl'deki "dolaylı geçiş" özelliğinin belirlenmesi nedeniyle GGA çerçevesinde elendi. Teorik bant aralığı sonuçlarının aksine, dolaylı geçişe ait 2 optik bant aralığı sonucu kesin sonuçlar vermiştir. Optik sonuç hassasiyetinden dolayı, PbVO₃Cl'nin optik bant aralığı ~ 2.2 eV olarak kabul edildi. Bununla birlikte, doğru bant aralığı hangisinin olduğu konusunda karar vermenin kanıtı yoktur. Ayrıca, 2 bant aralığı tahminleri birbirine yakın değildir. Muhtemelen, bu dikkate değer fark materyalin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Maddeye katkıda bulunulabileceğini veya arızalanabileceğini düşünüyoruz. Bu, gerçek bant

aralığı ~ 3 eV olabilir, ancak optik deneysel sonuçlar doping faktör tarafından yanıltılmış olabilir anlamına gelir. $PbVO_3Cl$ katkılıysa, deney sonuçları alt bant aralığı enerjisini doğru bant aralığına göre işaret etmiş olmalıdır. Öte yandan, teorik yöntemler bant aralığı enerjisinin yaklaşık olarak yanıltılabilir. Bu belirsizliği ortadan kaldırmak için, $PbVO_3Cl$ sonuçları diğer eşsiz deneysel sentezlerle ve analizlerle desteklenmelidir. Biliminsanlarını olguyu anlamak için daha ileri çalışmalar yapmaya teşvik ediyoruz.

Dolaylı materyallerin direkt materyallerden ziyade fotonu uyarma yeteneği düşüktür. Bunun nedeni, ivme ile ilgili dolaylı ve doğrudan malzemeler arasındaki uyarı zorluğundaki temel farklılıktır. Doğrudan geçişin aksine, fotonu uyarmak için dolaylı geçiş momentumuna ihtiyaç duyar. Dolaylı materyallerin emilim katsayılarının doğrudan materyalden daha küçük olduğu anlamına gelir. Bu nedenle absorpsiyon katsayısının azalması cihazın tasarımında malzemenin kalınlığında artışa neden olur. Bunun nedeni, bu materyallerin tüm olaydaki ışığı absorbe etmek için geniş bir kalınlığa ihtiyaç duymasındadır. Bu, fotojenleştirilmiş elektronların ve deliklerin ara yüzeye ulaşmadan önce geniş mesafeler taşıması gerektiği anlamına gelir.[36] Amorf Si veya $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS) gibi direkt yarı iletkenlerin tüm olaydaki ışığı sadece birkaç mikrometre emebilmesinin nedeni budur; ancak kristal (dolaylı) Si güneş pilleri tipik olarak ~ 300 mm kalınlığa sahiptir.[36] Öyle görünüyor ki, $PbVO_3Cl$ dolaylı bir materyal ve $PbVO_3Cl$ ile yapılan diğer cihaz tasarım çalışmaları, $PbVO_3Cl$ 'nin bir cihaz için kalın katman-tek kristali ile tasarımılanması gerektiği düşünülmelidir. (Ters çevirme ve birikim tabakalarının kalınlığına ilişkin tüm ifadeler, fotoelektrokimyasal suyun bölünmesinde nadiren gereklidir. Bunlar literatürde bulunabilir).[37, 38]

REFERANSLAR

1. Mei, B., et al., *Crystalline TiO₂: A generic and effective electron-conducting protection layer for photoanodes and-cathodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(27): p. 15019-15027.
2. Lehmann, V., *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation*. Science, Materials and Applications (Wiley, Weinheim, 2002), 2002.
3. Warner, M., et al., *Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor*. Nature, 2013. **503**(7477): p. 504.
4. Cheng, X., et al., *Enhanced photocathodic behaviors of Pb (Zr_{0.20}Ti_{0.80}) O₃ films on Si substrates for hydrogen production*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(24): p. 243901.
5. Sim, U., et al., *N-doped graphene quantum sheets on silicon nanowire photocathodes for hydrogen production*. Energy Environ. Sci., 2015. **8**(4): p. 1329-1338.
6. Zhao, Y., et al., *Oxidatively stable nanoporous silicon photocathodes with enhanced onset voltage for photoelectrochemical proton reduction*. Nano letters, 2015. **15**(4): p. 2517-2525.
7. Zhang, X.G., *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. 2001: Springer.
8. Serpone, N. and E. Pelizzetti, *Photocatalysis: fundamentals and applications*. 1989: Wiley-Interscience.
9. Hernández-Ramírez, A. and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications*. 2014: Springer.
10. Cody, G., B. Brooks, and B. Abeles, *Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride*. Solar Energy Materials, 1982. **8**(1): p. 231-240.
11. Tauc, J. *The optical properties of solids*. in *The Optical Properties of Solids*. 1966.
12. Spitzer, W., et al., *Optical absorption in n-type gallium phosphide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1959. **11**(3-4): p. 339-341.

13. Giribabu, K., et al., *Cadmium sulphide nanorods: synthesis, characterization and their photocatalytic activity*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012. **33**(9): p. 2910-2916.
14. Yu, Y., et al., *Photocatalytic activity of nanosized cadmium sulfides synthesized by complex compound thermolysis*. International Journal of Photoenergy, 2010. **2011**.
15. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 331-349.
16. Rehman, S., et al., *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active*. Journal of hazardous materials, 2009. **170**(2): p. 560-569.
17. Bamwenda, G.R. and H. Arakawa, *The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders*. Applied Catalysis A: General, 2001. **210**(1): p. 181-191.
18. Phuruangrat, A., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic properties of Ho doped ZnO nanostructures synthesized by sonochemical method*. Superlattices and Microstructures, 2014. **67**: p. 118-126.
19. Takeuchi, M., et al., *Preparation of the visible light responsive N³⁻-doped WO₃ photocatalyst by a thermal decomposition of ammonium paratungstate*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **110**: p. 1-5.
20. Tang, J., et al. *Modification of photophysical properties of WO₃ by doping different metals*. in *Materials Science Forum*. 2003. Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland.
21. Shang, M., et al., *Bi₂WO₆ with significantly enhanced photocatalytic activities by nitrogen doping*. Materials chemistry and physics, 2010. **120**(1): p. 155-159.
22. Borel, M., et al., *Chlorovanadates with Original Chain and Layered Structures: AVO₃Cl (A= Ba, Sr, Cd)*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **145**(2): p. 634-638.
23. Jo, V.-N., et al., *Synthesis, structure, and characterization of a layered mixed metal oxychloride, PbVO₃Cl*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009. **30**(9): p. 2145-2148.
24. Mentré, O., M. Huvé, and F. Abraham, *Bidimensional Cationic Ordering and Thermal Dependence in β -Pb_xV₂O₅ Bronzes*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **145**(1): p. 186-196.
25. Sahin, A. and M. Emirdag-Eanes, *Crystal structure of lead (II) trioxovanadate (V) chloride, Pb [VO₃] Cl*. Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures, 2007. **222**(3): p. 159-160.
26. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. physica status solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
27. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
28. Furthmüller, J., J. Hafner, and G. Kresse, *Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces*. Physical Review B, 1996. **53**(11): p. 7334.
29. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical review B, 1996. **54**(16): p. 11169.
30. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium*. Physical Review B, 1994. **49**(20): p. 14251.
31. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048.
32. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
33. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953-17979.
34. Monkhorst, H. and J. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. 2005.



35. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational Materials Science, 2010. **49**(2): p. 299-312.
36. Van de Krol, R. and M. Grätzel, *Photoelectrochemical hydrogen production*. Vol. 90. 2012: Springer.
37. Morrison, S.R., *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. 1980.
38. Sze, S., *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley, New York NY, 1981: p. 122-129.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. ENGİN KARABUDAK
Proje No:	114Z795
Proje Başlığı:	Mikrofluidics (Mikroakışkan) Mikroşekillenmiş Mikroşekillenmiş Atr-İr Tekniği ile Yapay Fotosentez ve Si Foto-Katot Çalışmaları
Proje Türü:	3501 - Kariyer
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2015 - 01/05/2017
Onaylanan Bütçe:	337500.0
Harcanan Bütçe:	263935.17
Öz:	<p>Projemiz 3501 Kariyer geliştirme projesidir. Bu projede çıkan çıktıları kısaca burada özetliyoruz. Ayrıntılar iş paketlerinin altında anlatılmıştır.</p> <p>?Bu proje kapsamında daha önce Türkiye?de bulunmayan sadece güneş yakıtları konusunda uzmanlaşmış düzenekler kurulmuştur.</p> <p>?Projemizde ayrıca Türkiye?de ilk defa mikro şekillenmiş Si ATR-İR düzeneği üretilmiş ve başarı ile kullanılmıştır. Bu cihazın ayrıntıları gelişim raporu-2?de ayrıntılı olarak anlatıldığı için sonuç raporunda anlatılmamıştır.</p> <p>?Projemizden İpek Harmanlı isimli öğrencimiz yüksek lisans tezini başarı ile sunmuştur. Bir yüksek lisans tezi proje çıktısı olarak çıkmıştır.</p> <p>?Çalıştığımız konuların nadirliği ve projenin bilimsel derinliğinden dolayı mezun olan öğrencimiz İpek Harmanlı, dünyanın önemli enstitülerinden Almanya?daki Max Planck Kolloid Enstitüsü?ne tam burslu olarak bu proje dolayısı ile kabul almıştır. Tüm masrafları Max Planck Enstitüsü tarafından karşılan İpek Harmanlı, Max Planck Enstitüsü?nde doktorasına başlamıştır.</p> <p>?Projemiz çalışmaları kapsamında daha önce dünyada örneği olmayan bir güneş yakıtları sensör sistemi geliştirilmiştir. Bu cihazın kendisini bir uluslararası bilimsel makale haline getirmek için çalışmaktayız.</p> <p>?Projemizde Türkiye?de bizim bildiğimiz ilk defa olacak şekilde yeni bir yarı iletken keşfedilmiştir. Bu yarı iletken PbVO3Cl?dir. Bu malzeme daha önce tamamen yerli imkanlarla Prof. Dr. Mehtap Eanes tarafından İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya bölümünde sentezlenmiştir. Fakat malzemenin ne özellikle olduğu yarı iletken olup olmadığı ve daha bir çok özelliği bu proje kapsamında araştırılmış ve bulunmuştur. PbVO3Cl?in özelliksel analizleri de bu projenin bir çıktısı olarak uluslararası bir bilimsel bir yayın haline getirilmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Yap Fotosentez, Mikrosensör, Analytic Kimya, Fotokimya, Yarı iletken
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır