

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Nb KATKILI BOYA DUYARLAŞTIRICILI GÜNEŞ GÖZELERİNİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nermin KUTLU

**Danışman
Prof. Dr. Nuri ÖZEK**

**II. Danışman
Doç. Dr. Ceylan ZAFER**

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2015**

© 2015 [Nermin KUTLU]

TEZ ONAYI

Nermin KUTLU tarafından hazırlanan "Nb Katkılı Boya Duyarlaştırıcı Güneş Gözelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Prof. Dr. Nuri ÖZEK**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ceylan ZAFER**
Ege Üniversitesi



Jüri Üyesi **Doç. Dr. Murat ÖZTÜRK**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ahmet TOKATLI**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR**
Süleyman Demirel Üniversitesi



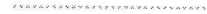
Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ekrem ARTUNÇ**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Yard. Doç. Dr. Murat KALELİ**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü **Prof. Dr. Ahmet ŞAHİNER**



TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Nermin KUTLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
3. BOYA DUYARLAŞTIRICILI GÜNEŞ GÖZELERİ (BDGG)	7
3.1. Güneş Enerjisi	7
3.1.1. Siyah Cisim Spektrumu	7
3.1.2. Elektromanyetik Spektrum	8
3.1.3. Fotonların Kuantum Mekanikliği	10
3.2. Güneş Pilleri	11
3.2.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi	11
3.2.2. Güneş Pillerinin Yapısı	13
3.2.2.1. Yarı İletken Teknolojisi	14
3.2.2.2. İdeal Diyot	18
3.2.2.3. PN Kavşak Diyotlar	20
3.2.3. Güneş Pillerinin Yapısı ve Çalışması	21
3.2.4. Güneş Pillerinin Çeşitleri	23
3.2.4.1. Birinci Nesil güneş Pilleri	24
3.2.4.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri	24
3.2.4.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri	24
3.3. BDGG Yapısı ve Çalışma Prensibi	24
3.3.3. Titanyum dioksit (TiO_2)	27
3.3.3.1. Sol-Jel Sentez Yöntemi	29
3.3.3.2. Mezoporoz- TiO_2 (mp- TiO_2)	29
3.3.3.3. Nb Katkılanan TiO_2	30
3.3.4. Boya Duyarlayıcılar	34
3.3.5. Elektrolit	38
3.3.6. Karşıt Elektrot	38
3.4. Deney Düzenekleri	39
3.4.1. mp- TiO_2 ve Nb: TiO_2 Sentezi	39
3.4.2. Karakterizasyon	40
3.4.2.1. Mor ötesi-Görünür (UV-Vis) Işık Spektroskopisi	40
3.4.2.2. Döngüsel Voltammetri (CV)	41
3.4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	44
3.4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)-Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX)	45
3.4.2.6. X-Işın Kırınımı (XRD)	47
3.4.2.7. X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	49
3.4.3. Boya Duyarlaştırıcı Güneş Gözeleri (BDGG) Üretimi	51
3.4.3.1. Çalışan Elektrot Hazırlanması	51
3.4.3.2. Karşıt Elektrot	52
3.4.3.3. Katmanların Bütünleştirilmesi	52

3.4.4. BDGG'in Analizi.....	52
3.4.4.1. Fotovoltaik Performansı.....	52
3.4.4.2. Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi (IPCE).....	53
3.4.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	55
3.5. Deneyin Yapılışı.....	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	61
4.1. UV-Vis Spektroskopisi.....	61
4.2. Döngüsel Voltammetri (CV).....	65
4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	68
4.4. SEM - EDX.....	73
4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	73
4.4.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX).....	74
4.5. X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	78
4.6. X-Işını Kırınımı (XRD).....	86
4.7. BDGG'nin Elektrik Karakteristiği.....	90
4.7.1. Fotovoltaik Performansı.....	90
4.7.2. Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi (IPCE).....	93
4.7.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	96
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	98
KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	122

ÖZET

Doktora Tezi

Nb KATKILI BOYA DUYARLAŞTIRICILI GÜNEŞ GÖZELERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nermin KUTLU

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuri ÖZEK

II. Danışman: Doç. Dr. Ceylan ZAFER

Boya Duyarlaştırıcı Güneş Gözeleri (BDGG)'nin üretiminde kullanılacak fotoanotların iletkenliğinin yüksek olması istenir. Bu tezde fotoanotların iletkenliğini arttırmak için NbCl_5 ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ gibi iki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak Titanyum dioksit (TiO_2) kristal örgüsüne Niyobiyum (Nb) katkılanmıştır. Nb katkılanan TiO_2 ($\text{Nb}:\text{TiO}_2$) ve mezoporoz TiO_2 (mp- TiO_2) nano malzemeler sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir.

NbCl_5 ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 'den sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemeler Mor Ötesi - Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis), Döngüsel Voltametri (CV), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu - Enerji Dağılımlı X-Işını (SEM-EDX), X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve X-Işın Kırınımı (XRD) ile karakterizasyon edildi. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarında farklılıklar ve benzerlikler gözlenmiştir.

mp- TiO_2 ve $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ fotoanotlar Z907 ile duyarlaştırıldıktan sonra BDGG üretilmiştir. BDGG'nin akım-gerilim (I-V) karakteristiğine göre fotovoltaiik performans değerleri incelenmiş ve optimum Nb katkılama kadar I_{sc} değerlerinde artma gözlenmiştir. Gelen fotonun akıma dönüşüm verimi (%IPCE), monokromatik ışık altında DC modda hesaplanmıştır. TiO_2 /boya/elektrolit arayüzeyindeki empedans (Z'_2) direncini incelemek için karanlıkta ve BDGG'in V_{oc} değerinde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizi yapıldı. EIS'nin sonuçlarında, Nb katkılama miktarı arttırıldığı zaman Z'_2 artmıştır. Düşük Nb katkılama spektrumun kırmızıya kayması yüzünden optik band boşluk enerjisini (E_{OBB}) daraltırken, yüksek Nb katkılama Burstein-Moss etkisi (maviye kayma) yüzünden E_{OBB} 'yi genişletir. E_{OBB} , Z'_2 ve I_{sc} değerleri arasında birbirleriyle bağlantılı iyi bir korelasyon bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: BDGG, Burstein-Moss etkisi (maviye kayma), İletkenlik, Kırmızıya kayma, LUMO, Rekombinasyon, Sol-jel

2015, 124 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF THE Nb DOPED DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Nermin KUTLU

**Suleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Nuri ÖZEK

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ceylan ZAFER

The conductivity of photoanodes, which is to be used in fabrication of DSSCs, is requested to be high. In this thesis, to increase the conductivity of photoanodes was doped with Nb into crystal lattice of Titanium dioxide (TiO_2) by using two difference precursors such as NbCl_5 and $\text{Nb}(\text{OEt})_5$. Nb doped TiO_2 ($\text{Nb}:\text{TiO}_2$) and mesoporous TiO_2 (mp- TiO_2) nanomaterials were synthesized via sol-gel method.

$\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano materials synthesized from NbCl_5 ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ were characterized by Ultraviole-Visible (UV-Vis) Region Spectroscopy, Cyclic Voltammetry (CV), Atomic Force Microscopy (AFM), Scannig Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ve X-Ray Diffraction (XRD). In the characterization results, differences and similarities were observed.

DSSCs were fabricated after mp- TiO_2 ve $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ photoanodes were sensitized with Z907. According to current-voltage (I-V) characteristic of DSSCs photovoltaic performans values were examined and optimum Nb doped up was observed increasing at I_{sc} values. Incident photon-to-current efficiency (%IPCE) of DSSCs was calculated under monochromatic light at DC mode. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analyse was done to investigate recombination resistance (Z'_2) at interface $\text{TiO}_2/\text{dye}/\text{electrolyte}$ at dark and V_{oc} value of DSSCs. In results of EIS, Z'_2 increased when Nb doping amount was increased. While low Nb doping narrows the optic band gap (E_{OBB}) due to red shift of spectrum, high Nb doping enlarges E_{OBB} due to Burstein-Moss effect (blue shift). It's found that there has been a good correlation between interconnection E_{OBB} , Z'_2 and I_{sc} values.

Keywords: DSSCs, Burstein-Moss effect (Blue shift), Conductivity, Red shift, LUMO, Recombination, Sol-Gel.

2015, 124 pages

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamı hazırlarken bana her konuda yardımcı olan Danışman Hocam Prof. Dr. Nuri ÖZEK'e teşekkürlerimi sunarım. Tezimin yazımı aşamasında yardımını esirgemeyen S.D.Ü. Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Murat KALELİ hocamıza teşekkürlerimi sunarım.

Ege Üniversitesi Güneş Enerji Enstitüsü'nün Enerji Anabilim Dalının laboratuvarlarındaki cihazlar kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu laboratuvarların kurulmasında emeği olan Prof. Dr. Sıddık İÇLİ'ye teşekkür ederim. Bu deneysel çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen İkinci Danışman Hocam Doç. Dr. Ceylan ZAFER'e ve grubundaki Araş. Gör. Dr. Burak GÜLTEKİN, Dr. Cihan ÖZSOY, Deniz Aykut KIYMAZ ve Araş. Gör. İlker ÖNER'e teşekkür ederim. Ayrıca Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Günnur KOÇAR ile Enerji ve Enerji Teknolojisi Anabilim Dalı öğretim üyeleri ve öğrencilerine teşekkür ederim.

İzmir Katip Çelebi öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Mustafa CAN'a tezimdeki deneysel çalışmalar esnasında yardımından dolayı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan aileme minnettarım.

Nermin KUTLU
Isparta 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Güneş Işığı Spektrumu	8
Şekil 3.2. Elektromanyetik Spektrum	9
Şekil 3.3. Fotoelektrik olay	11
Şekil 3.4. Katılarda elektronik bandların tanımı.....	15
Şekil 3.5. Saf (E_s) , n- ve p-tipi yarı iletkenlerin fermi enerji seviyeleri (E_f).....	16
Şekil 3.6. p- tip yarı iletken.....	18
Şekil 3.7. n- tip yarı iletken.....	18
Şekil 3.8. İdeal diyot (a) sembol (b) karakteristik.....	19
Şekil 3.9. Uygulanan öngerilimlemeye göre ideal diyotun iletmesi	19
Şekil 3.10. Ters öngerilimlemeye göre ideal diyotun iletmemesi	20
Şekil 3.11. pn birleşimi anında yapının durumu	20
Şekil 3.12. pn birleşimi sonunda yapının durumu.....	21
Şekil 3.13. İleri öngerilim uygulanmış pn-diyodu.....	21
Şekil 3.14. En basit güneş pilinin yapısı.....	22
Şekil 3.15. Bir güneş pilinin elektrik eş devresi.....	22
Şekil 3.16. BDGG'nin şekli.....	25
Şekil 3.17. BDGG'deki rekombinasyon durumları	26
Şekil 3.18. TiO_2 'ye ait üç farklı kristal yapısı	27
Şekil 3.19. TiO_2 kristaline metal iyonlarının bağlanmasının enerji diyagramı...31	
Şekil 3.20. TiO_2 ve Nb_2O_5 yarıiletkenlerin enerji seviyeleri	33
Şekil 3.21. BDGG'de fotouyarılan elektronların TiO_2 -boya duyarlayıcı arasında hareketi	35
Şekil 3.22. Boya Duyarlayıcının yapısı ve yarı iletkene elektron transferi.....	36
Şekil 2.23. Boya duyarlayıcı Z907'nin moleküler yapısı.....	37
Şekil 3.24. Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre	40
Şekil 3.25. Optik band boşluk enerjisine ait dalga boyunun UV-Vis grafığından bulunması.....	40
Şekil 3.26. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	41
Şekil 3.27. CH Instruments 660 B model CV kompleksi.....	41
Şekil 3.28. CV grafiklerinde indirgenme başlangıç potansiyel değerlerinin bulunması	42
Şekil 3.29. AFM mikroskobunun çalışma prensibi	44
Şekil 3.30. Ambios Q1 Profilometre.....	45
Şekil 3.31. SEM cihazı.....	46
Şekil 3.32. EDX dedektör geometrisi	47
Şekil 3.33. XRD cihazı.....	47
Şekil 3.34. Bragg açısının görselleştirilmesi.....	48
Şekil 3.35. Al X-Işınlarının nanomalzeme ile etkileşmesi.....	50
Şekil 3.36. XPS cihazı.....	50
Şekil 3.37. IPCE cihazı.....	54
Şekil 3.38. EIS cihazı.....	55
Şekil 3.39. Sol-jel sentez yöntemi ile mp- TiO_2 ve Nb: TiO_2 sentezinin şematik gösterimi	56
Şekil 4.1. $Ti(OiPr)_4$ ve $NbCl_5$ ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb: TiO_2 soğurma grafiği	61

Şekil 4.2. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO ₂ soğurma grafiği	63
Şekil 4.3. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO ₂ CV grafiği	66
Şekil 4.4. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO ₂ CV grafiği.....	67
Şekil 4.5. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ile sentezlenen mp-TiO ₂ 'nin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri	69
Şekil 4.6. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.43 Nb:TiO ₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri	69
Şekil 4.7. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.46 Nb:TiO ₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri	69
Şekil 4.8. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.48 Nb:TiO ₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri	70
Şekil 4.9. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %2.2 Nb:TiO ₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri.....	70
Şekil 4.10. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %3.07 Nb:TiO ₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri.....	71
Şekil 4.11. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %3.85 Nb:TiO ₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri.....	71
Şekil 4.12. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen (a) mp-TiO ₂ , (b) %0.43 Nb:TiO ₂ , (c) %0.46Nb:TiO ₂ , (d) %0.48 Nb:TiO ₂ SEM görüntüsü	73
Şekil 4.13. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen (a) mp-TiO ₂ , (b) %2.2 Nb:TiO ₂ , (c) %3.07Nb:TiO ₂ , (d) %3.85Nb:TiO ₂ SEM görüntüsü	73
Şekil 4.14. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.43 Nb katkılanan TiO ₂ EDX spektrumu	75
Şekil 4.15. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.46 Nb katkılanan TiO ₂ EDX spektrumu	75
Şekil 4.16. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.48 Nb katkılanan TiO ₂ EDX spektrumu	75
Şekil 4.17. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %2.2Nb katkılanan TiO ₂ EDX spektrumu	76
Şekil 4.18. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %3.07Nb katkılanan TiO ₂ EDX spektrumu	77
Şekil 4.19. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 3.85Nb katkılanan TiO ₂ EDX spektrumu	77
Şekil 4.20. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb:TiO ₂ pastaların Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	79
Şekil 4.21. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb:TiO ₂ pastaların O 1s XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	79
Şekil 4.22. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb:TiO ₂ pastaların Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları	81
Şekil 4.23. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb:TiO ₂ pastaların Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	82
Şekil 4.24. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb:TiO ₂ pastaların O 1s XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları.....	83
Şekil 4.25. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb:TiO ₂ pastaların Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları	84

Şekil 4.26. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen 450°C 'de sinterlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb: TiO_2 pastalarının XRD grafiği.....	85
Şekil 4.27. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen 450°C 'de sinterlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb: TiO_2 pastalarının XRD grafiği	86
Şekil 4.28. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen 500°C ' de sinterlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb: TiO_2 pastalarının XRD grafiği.....	86
Şekil 4.29. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen 500°C ' de sinterlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb: TiO_2 pastalarının XRD grafiği	87
Şekil 4.30. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in I-V grafiği	89
Şekil 4.31. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in I-V grafiği	91
Şekil 4.32. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in IPCE grafiği.....	93
Şekil 4.33. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in IPCE grafiği.....	94
Şekil 4.34. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen % 0, % 0.43, % 0.46 ve % 0.48 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in EIS grafiği.....	95
Şekil 4.35. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen % 0, % 2.2, % 3.07 ve % 3.85 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in EIS grafiği.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Kuantum sayısı, XPS ve X-Işını arasındaki ilişki	49
Çizelge 4.1. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen mp- TiO_2 ve %Nb: TiO_2 'nin E_{OBB} (eV) değerleri	64
Çizelge 4.2. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen mp- TiO_2 ve %Nb: TiO_2 'nin fermi enerji seviyelerinin karşılaştırılması.....	68
Çizelge 4.3. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen mp- TiO_2 ve %Nb: TiO_2 film yüzeylerine ait RMS (nm) ve D (nm) karşılaştırması.....	72
Çizelge 4.4. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.43, %0.46 ve %0.48Nb: TiO_2 pastaların EDX ölçümündeki %at. ve %ağ. oranları...76	
Çizelge 4.5. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %2.2, %3.07 ve %3.85Nb: TiO_2 pastaların EDX ölçümündeki %at ve %ağ. oranları..78	
Çizelge 4.6. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb: TiO_2 pastaların XPS ölçümündeki %at. oranları	81
Çizelge 4.7. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb: TiO_2 pastaların XPS ölçümündeki %at. oranları.....	84
Çizelge 4.8. 450°C ve 500°C' de TiO_2 kristaline Nb katkılanmayla kristal boyutunun değişimi.....	88
Çizelge 4.9. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in fotovoltaiik performans değerleri.....	90
Çizelge 4.10. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb: TiO_2 'den üretilen BDGG'in fotovoltaiik performans değerleri	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Soğurma
Å	Angstrom
BDGG	Boya Duyarlastırcılı Güneş Gözesi
BE	Bağlanma enerjisi
c	Işık hızı
°C	Santigrad derece
CBM	İletkenlik Band Minimum
CV	Döngüsel voltammetri
E	Enerji
E _c	İletkenlik band enerjisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını
E _f	Fermi enerjisi
E _k	Kinetik enerji
E _{ORB}	Optik band boşluk enerjisi
E _v	Değerlik band enerjisi
eV	Elektro volt
f	Frekans
FF	Dolum Faktörü
h	Planck sabiti
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IPCE	Gelen fotonun akıma dönüşüm verimi
I _{sc}	Kısa devre akımı
J	Joule
k	Boltzman sabiti
K	Kelvin
km	Kilometre
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mp-TiO ₂	Mezoporoz titanyum dioksit
MW	Megawatt
Nb	Niyobiyum
Nb:TiO ₂	Niyobiyum Katkılı Titanyum dioksit
Nb ₂ O ₅	Niyobiyum(V) Oksit
NHE	Normal Hidrojen Elektrodu
nm	Nanometre
O _v	Oksijen boşlukları
R	Direnç
R _{sh}	Şönt Direnci
s	Saniye
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
t	Zaman
T	Sıcaklık
TCO	Transparan İletken oksit
TiO ₂	Titanyum dioksit

UV	Mor ötesi
V	Gerilim
VBM	Değerlik Band Maksimum
Vis	Görünür
V _{oc}	Açık devre gerilimi
W	Watt
XPS	X-ışın fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışın kırınımı
i(ω)	Alternatif akım
v(ω)	Alternatif Gerilim
Z(ω)	Kompleks Empedans
μ l	Mikrolitre
ϵ	Molar soğurgalık
η	Verim
λ	Dalga boyu
Ω	Ohm
σ	İletkenlik
ρ	Özdirenç
ω	Açısal frekans
°	Derece

1.GİRİŞ

Güneş, bütün bir yıl boyunca insanlığın kullandığı toplam enerjinin çok daha fazlasını dünyaya gönderir. Enerji, siyasal ve ekonomik olarak baş etken olduğu için ülkelerin tümünü etkileyen önemli bir unsurdur. Ülkelerin hızla artan nüfusunun ihtiyacıyla birlikte teknolojik ve ekonomik gelişim, küresel enerji tüketimini günden güne arttırmaktadır. Bu artan enerji talebine karşılık doğal kaynaklardan farklı yöntemlerle enerji eldesi üzerine süregelen çalışmalar yapılmaktadır.

Dünyada petrol, kömür, doğal gaz ve odun gibi enerji türlerinin kaynağı güneştir. Enerji elde edilebilmesi kaynak bakımından fosil ve yenilenebilir olmak üzere iki kısımdan oluşur. Çok geçmiş yüzyıllardır, fosil yakıtları kullandığımız enerjinin büyük bir kısmını sağlar çünkü bu yakıtlar diğer alternatif (yenilenebilir) enerji kaynaklarına kıyasla enerji eldesinde daha ucuz ve elverişlidir. Fosil yakıtlarının elektrik üretiminde sınırlı miktarlarda rezervlerinin olması, onların çevre kirliliğinde büyük bir neden ve fiyatlarının artması gibi sorunlar teşkil etsede eski yüzyıla göre çok olmasada halen tercih edilmektedir.

Belirtilen enerji kaynaklarından hangisinin neye göre kullanılmasında verilecek karar ekonomik, çevresel ve güven düşüncelerine göre yapılmalı. Güneş enerjisi, güneşin dünyada doğrudan veya dolaylı etkilerinden oluşan güneş radyasyonu, rüzgâr, suyun düşmesi ve çeşitli bitkilerden meydana gelen biyokütle, yerçekimi kuvvetleriyle oluşan gelgitler ve dünyanın merkezinin ısısı olan jeotermaller gibi doğa olaylarını alternatif enerji teknolojileri ile kullanışlı enerji biçimlerine dönüştürerek pazarlanabilen yenilenebilir enerji üretilir. Dünyaçapında yenilenebilir enerji kaynaklarının ve sistemlerinin alanında gelişme ve araştırma son 20 yıldır başarıya ulaşmıştır. Yenilenebilir enerji stratejisi uygulanarak, 2050'ye kadar yenilenebilir kaynakların küresel enerji tüketimine desteği 318 exajoules'e eşit bir seviyeye ulaşabilir (Kumar vd., 2012).

Enerji üretiminde çevre dostu ve güvenli durumlarının istenmesi yüzünden, genellikle maliyetleri daha yüksek olan diğer alternatif enerji kaynaklarının yerine sınırsız kaynak olan güneş enerjisinin kullanılması gerektiğine inanılmaktadır. Enerjinin diğer biçimleri ile mukayese edildiği takdirde güneş enerjisinin en büyük avantajı şudur; temiz ve hiç çevre kirliliği olmaksızın tedarik edilmesidir.

Aydınlatma, pasif ve aktif ısıtma, konsantreli güneş termali ve fotovoltaikler güneş teknolojilerindendir. Bu teknolojiler, doğal kaynaklardan enerji üretilebilmesi için kullanılır. Bu kaynaklardan güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi için fotovoltaik (FV) sistemler kullanılmaktadır.

Yeşil bitkiler fotosentez ile güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürebilirler. Boya Duyarlılaştırıcı Güneş Gözelleri (BDGG) bahsedilen fotosentez mekanizmasının mantığıyla çalışmaktadır. Üçüncü nesil pilleri olan BDGG, düşük maliyette yüksek verimleriyle güneş pili teknolojisinde büyük avantaj sağlar. Bu pillere ait olumlu durumlar göz önünde bulundurularak tez çalışmasının BDGG'nin FV performansının artırılması üzerine tercih edilmiştir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

O'Regan ve Grätzel (1991), çalışan elektrotta mezoporoz TiO_2 (mp- TiO_2) film kullanarak yüksek verimde ve düşük maliyette Boya Duyarlastırıcılı Güneş Gözeleri (BDGG) geliştirdiler ve dönüşüm verimini de %7.1-%7.9'a kadar yükseltmeyi başardılar. Bu başarıyla üçüncü nesil güneş pilleri olan BDGG'yi bulmuşlardır. Çalışmalarında ruthenium kompleksli boya ile duyarlastırılmış mp- TiO_2 olan çalışan elektrot ile karşıt elektrotta platin (Pt) kullanılarak BDGG geliştirmişlerdir.

Aslında öncesinde de BDGG için buna benzer çalışmalar yapılmış ama açıklanabilir verimlerde bir sonuç alınamamıştı. 1967'de geliştirilen düz elektrot ile ilk BDGG %0.1'lik küçük bir dönüşüm verimliliğine sahip olduğu gözlenilmiştir. 1976'da Tsubomura %2.5'luk verim ile mezoporoz ZnO (mp- ZnO) elektrotlu BDGG'nin çalışmasını yayınlamıştır. Bunun sebebidе daha önceki çalışmalarda boya duyarlayıcı kullanmamalarıydı. Başarılı sonuçlar Gratzel tarafından yapıldığı için "Gratzel Pilleri" denilmektedir. BDGG çalışan elektrot, elektrolit ve karşıt elektrot olmak üzere üç ana katmandan oluşmaktadır. Bu üç katman BDGG'nin verimini önemli derecede etkilemesinden dolayı literatürde verimin geliştirilmesi üzerine çok çeşitli çalışmalara rastlanmaktadır.

Çeşitli boyalar BDGG için sentezlenilmiş ve BDGG'nin uygulama alanlarında kullanılmışlardır. Ru kompleks boyalarından iyi bir cihaz performansı rapor edildiği için BDGG uygulamalarında yoğun olarak Ru temelli boyalar incelenmiştir. N3, N719, Z907 ve "siyah boya" gibi rutenyum temelli boyaların yapıları Gratzel grubu tarafından geliştirilmiştir. Nazeeruddin vd. (1992), siyah boya adlı N749 boya duyarlayıcı BDGG uygulamasında %10'dan daha fazla verim ilk kez başarıldı. Nazeeruddin vd. (1993), tarafından keşfedilen N_3 boya duyarlayıcının fotovoltaiik performansı daha sonra sentezlenilmiş ve test edilmiş diğer yüzlerce kompleksler ile 8 yıl boyunca eşleştirilememiştir. N_3 boya duyarlayıcının *cis*-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (II) kompleksi AM1.5 (100 mW/cm²) güneş koşulları altında %10'a yakın verim gösterir. BDGG'in yük-transfer duyarlayıcısı olarak geniş bir yelpazede kullanılır. Hou vd. (1999), BDGG'de duyarlayıcı olarak N_3 'ü kullanarak gelen

fotonun akıma dönüşüm verimini (IPCE) %80-%85 değerlerinde elde edilmiştir. Ama bu duyarlayıcının görünür spektrumunun kırmızı bölgesinde absorpsiyon yetersizliği vardır. BDGGlerde boya duyarlayıcıların görevi elektron kaynağı olmasından dolayı verim üzerine negatif veya pozitif olarak etkisi olan birinci etkendir.

Schmidt-Mende vd. (2005), standard AM 1.5 spektrum altında %4'lük bir verimle katı hal BDGG'yi rapor etmiştir. Bu hidrofobik ara parçaya sahip amfilik bir boya kullanılarak mümkün yapıldı. Bağlayıcı olarak iki karboksil grupları ile TiO_2 yüzeyine yoğun bir şekilde tutunarak FV performansa katkı sağlamıştır. Ayrıca TiO_2 ve elektrolit arasında rekombinasyonu önleyecek veya bloke edecek özelliğe sahip hidrofobik izolasyon zincirlerine sahip Z907 duyarlayıcıyı kullanarak FV performansa ikinci bir katkı sağlanmıştır. Z907, hidrofobik bir duyarlayıcıdır. Geniş band boşluğuna sahip TiO_2 'yi çok verimli bir şekilde 750 nm'ye kadar duyarlayabilmektedir.

Jungsuttiwong vd. (2011), boya duyarlayıcının HOMO enerji seviyesi iodine/iodide redoks potansiyelinden daha düşük ayrıca LUMO enerji seviyesinin de TiO_2 'nin iletkenlik bandından daha yüksek olması gerektiğini açıklamışlardır. Bir yarı iletkenin örneğin titanyum dioksitin (TiO_2) değerlik ve iletkenlik band enerji seviyeleri vardır. Boya duyarlayıcıyı tanımlayacak olursak HOMO ve LUMO elektronların bulunduğu iki enerji seviyeleri vardır. HOMO, bir boyanın temel haldeki elektronların yerleştiği en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalidir. LUMO, bir boyanın uyarılmış elektronlarının yerleşeceği en düşük enerjili boş moleküler orbitalleridir. Elde edilen elektrolitin kullanıldığı malzemelerinin içeriğine göre redoks potansiyeli vardır.

Lü vd. (2010), çalışmasında bahsedildiği gibi yarı iletken grubunda olan metal oksitler BDGG yapısında elektron transfer katmanları olarak kullanılmaktadırlar. Bu yüzden BDGG performansında önemli ikinci etkendir. Günümüze kadar BDGG uygulamalarında çeşitli fotoanotlar kullanılmıştır. ZnO boya duyarlı güneş pillerinde fotoelektrotlar için düşük maliyetle porozlu yarı iletken malzeme olarak kullanımı umut vericidir ama daha düşük enerji

dönüşüm verimlerine sahiptir. TiO_2 , ZnO ve SnO_2 benzer band aralıkları ve band pozisyonlarına sahiptir. Boyadan TiO_2 'ye ve TiO_2 partikülleri arasında iyi bir elektron transferi için sıkı bir kimyasal bağlanma arayüzeyi, zorunludur. Nanoyapılı poroz TiO_2 polikristal filmler bu gereksinimleri karşılamak için en iyi malzeme olacağı bulunmuş. Ti(IV) oksidasyon hali ZnO temelli elektrotlara karşın organik türlerle daha sıkı bağlanması genellikle daha yüksektir. Çeşitli metotlarla sentezlenen fotoanot tercihen mükemmel elektron iletkenliğine sahip olmalıdır. Katkılama tekniği yarı iletken malzemelerinin elektriksel iletkenliğinin arttırılması için geliştirilen popüler metotlardan birisidir. Metal iyon olarak Zn , Al , Zr ve Nb kullanılarak TiO_2 örgüsüne katkılanmışlardır. Son zamanlarda bu katkılı nanomalzemeler BDGG'in elektrot kısımları için kullanılmışlardır.

Emeline vd. (2005), fotovoltaiik cihazlarda elektron transfer aracı olarak kullanmışlardır. Nb katkılı TiO_2 nanopartiküller BDGGlerde fotoanot malzemesi olarak başarılı bir şekilde uygulanılarak elektron enjesiyonu ve transferini kolaylaştırdığı böylece BDGG'nin enerji dönüşüm veriminin önemli derecede geliştiği bulunmuştur.

Trenczek ve Zakas (2006), TiO_2 örgüsüne %10Nb ve daha az miktarlarda katkılандığı zaman homojenik ve rutil fazında kristal yapıya rastlanılmıştır. Aynı çalışmada %15Nb katkılандığı zaman TiNb_2O_7 izlerine rastlanılmıştır.

Lü vd. (2010), TiO_2 örgüsüne %2.5'den %10'a kadar Nb katkılanmışlardır. Nb katkılı TiO_2 toz numuneler 2MPa basınç altında izole edilmiş bir kalıp içinde soğuk pres yapıldı. Bu basınç altında Nb katkılı TiO_2 disklerin rengi Nb katkılama miktarının artmasıyla koyulaşarak yeşile yakın mavi rengine değişti ama katkılanmamış olanın rengi ise değişmedi. Nb katkılı TiO_2 nanomalzemelerinin direnci Nb katkılama oranının artmasıyla keskin bir şekilde düşer ama katkılama oranı %5.0 mol sınırını geçtikten sonra az miktarlarda değişiklik göstermiştir.

Nikolay vd. (2010), TiO_2 örgüsüne Nb katkılanan nanokristallerin iletkenliğinde önemli bir artış olduğunu üretilen BDGG'nin fotovoltaiik performans

değerleriyle göstermişlerdir. Bu iletkenliğin artmasıyla fotovoltaiik performanslarından I_{sc} 'de artış gözlenmiştir. Ama bu artış Nb katkılamanın optimum değerine kadar fotovoltaiik performans üzerine pozitif bir etkisi olurken Nb katkılama optimum değerini geçince tekrar I_{sc} ve diğer fotovoltaiik performans değerlerinde azalma gözlenmektedir.

Musa vd. (2012), Nb katkılanan TiO_2 ince filmlerde partiküllerin katkılanmamış TiO_2 'dekilere kıyasla daha topaklanmış yapı sergilediği ve birbirlerine daha yakın bağlı olduklarını göstermişlerdir. Katkılama kaynağı olarak $NbCl_5$ kullanılarak Nb: TiO_2 fotoanot katmanlar hazırlanılmıştır. En düşük elektriksel direnç yani tersi en yüksek iletkenlik BDGG fotovoltaiik performans değerlerinden I_{sc} artması ile kanıtlamışlardır.

Manole vd. (2013), XPS çalışmasında Nb konsantrasyonunun artmasıyla Nb 3d piklerinin alanı/yoğunluğu artmıştır. Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumda Nb^{+5} yükseltgenme halinin $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ bileşenlerine karşılık gelen 207.01 ± 0.2 eV ve 209.9 ± 0.9 eV bağlanma enerjili (BE) iki pik belirtir. Bu pikler Nb katkılamanın başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumu Ti^{+4} haline ait $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ bileşenlerinin 458.6 ± 0.2 eV ve 464.3 ± 0.2 eV bağlanma enerjilerini gösterdi. Ti^{+3}/Ti^{+2} gözlenilmediği sadece stokiyometrik TiO_2 yüzey (Ti^{+4}) oluştuğunu ifade etmektedir.

3.BOYA DUYARLAŞTIRICILI GÜNEŞ GÖZELERİ (BDGG)

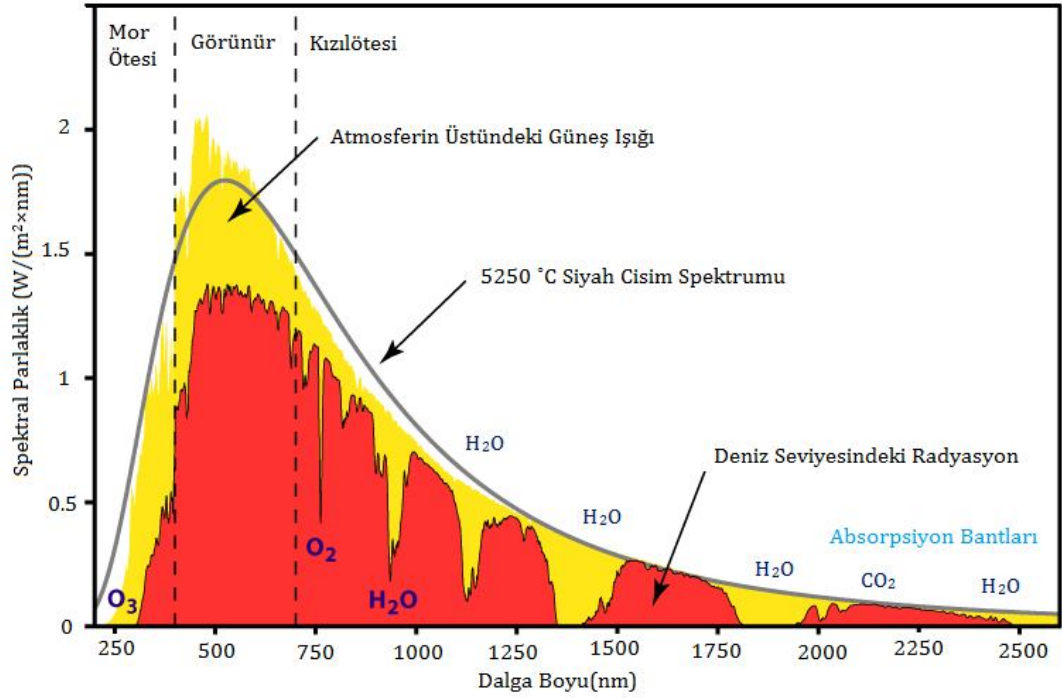
3.1.Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, tüm yenilenebilir enerjilerin (rüzgar, biyo kütle, su vb.) temel kaynağıdır. Güneş radyasyonu, güneş tarafından yayılan özellikle de elektromanyetik enerji olarak adlandırılan radyant enerjidir.

3.1.1. Siyah Cisim Spektrumu

Güneş, 1.39×10^9 çapında yoğun sıcak gaz içeren bir küredir. Güneş, yaklaşık olarak 5525 K (5250 °C) değerinde yüzeyinin sıcaklığı ile bir karacisimden benzer bir dağılmayla ışık üretir (Kreith ve Kreider, 1978). Bu sıcaklık derecesi güneşin merkez bölgesinde daha yüksek olduğu ve 8×10^6 'dan 40×10^6 K'e kadar olduğu tahmin edilir. Sonuçta güneş, hidrojenin helyuma dönüştüğü sürekli bir füzyon reaktörüdür. Güneşin toplam enerji üretimi güneş yüzeyinin 63 MW/m^2 'ye eşit alanda $3.8 \times 10^{20} \text{ MW}$ 'dır. Bu enerji bütün yönlerde aynı değerde dışarıya ısı olarak yayılır. Emilen toplam radyasyonun sadece küçük bir kısmı $1.7 \times 10^{14} \text{ kW}$ dünya tarafından durdurulur (Kreith ve Kreider, 1978). Ama bu küçük kısım bile, karaya düşen güneş radyasyonun 30 dakikası bir yıllık gerekli dünya enerjisine eşit olduğu tahmin edilmektedir. Güneş enerjisi, $1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ uzaklığındaki güneşten ayrıldıktan sonra ışık hızıyla yol olarak sadece 8 dakika 20 saniyede gezegenimize çarpar. Bu güneş ışığı gezegene çarpınca hem dünyanın atmosferi hem de deniz seviyesinin üstünde güneş radyasyon spektrumunu oluşturur. Işık atmosferden geçerken bazıları özel absorpsiyon bandları olan gazlar tarafından soğrulur.

Şekil 3.1'de görülen güneş ışığı spektrumu eğrileri, fotovoltaiik endüstrisi ile tutarlı fotovoltaiik performans test koşullarını sağlamak için "American Society for Testing and Materials (ASTM)" tarafından referans AM 1.5 spektra (American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra) ile uyumlaştırılan standartlara dayalıdır ve dünya genelinde yapılan çalışmalarda referan olarak alınır (Yang, 2012).



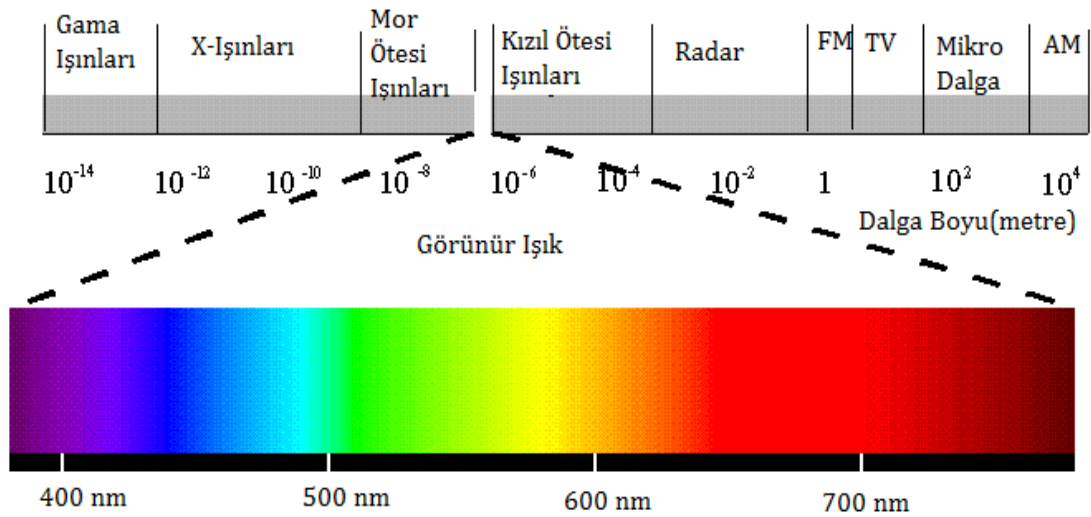
Şekil 3.1. Güneş Işığı Spektrumu (Yang, 2012)

Şekil 3.1'de mor ötesi, görünür ve kızılötesi gösterilmektedir. Güneş tarafından gelen güneş ışığı özellikle mor ötesi, görünür ve kızılötesini kapsayan elektromanyetik radyasyonun bir kısmını kapsarken hepsinin olduğu toplam elektromanyetik radyasyon ise elektromanyetik spektrumda gösterilir.

3.1.2. Elektromanyetik Spektrum

Bu spektrum gama ışınlarından radyo dalgalarına kadar elektromagnetik dalgalar biçiminde yayılan sürekli bir elektromagnetik ışıma dizisidir. Spektrumun çeşitli kısımlarına verilen isimler tarihseldirler. Bunlar sadece radyasyon kaynağına göre yapılan bir sınıflandırmayı gösterirler. Radyasyonun fiziksel mahiyeti bütün dizide aynıdır. Bütün kısımlardaki radyasyonlar aynı hız ve elektromagnetik tabiata sahiptir. Tüm cisimler elektromagnetik radyasyon yayarlar ve her dalga boyunda yayılan toplam radyasyon o cismin sıcaklığını belirler. Aralarındaki tek fark, frekanslarının ve dalga boylarının farklı oluşudur. Tarihsel adlarla anılan bölgeler birbirinin içine girmişlerdir. Fakat gene de bu isimler radyasyonların ortak kaynağını gösterir: Radyo dalgaları ve mikro dalgalar, iletkenlerin içinde hareket eden elektronlardan; kızılötesi

radyasyonlar, sıcak cisimlerden; görünür ışık, çok sıcak cisimlerden; mor ötesi radyasyonlar, elektrik arklarından ve gaz boşalmalarından; x-ışınları, elektronların bir hedefe çarpmasından; gama ışınları ise, radyoaktif atomların çekirdeklerinden çıkarlar. Soğuk cisimler uzun boylu dalgalarda ışıyım yayarken sıcak cisimler ışıklarını daha çok kısa dalga boylarında yayarlar. Elektromagnetik ışımanın en çok karşılaşılan türleri, görünür ışık ve ısı şeklinde gözümüzle algıladığımız infrared ışınlarıdır. Görünür bölgedeki her renge karşılık belirli bir dalgaboyu karşılık gelir. Bir nanometre (10^{-9} m) görünür ışığın dalgaboyunu karakterize etmek için kullanılan en temel birimdir. Elektromanyetik spektrumun görünür kısmı 380 nm-780 nm arasındadır ve görünür spektrum bölgesi: kırmızı (780-640 nm), turuncu (640-595 nm), sarı (595-570 nm), yeşil (570-500 nm), mavi (500-450 nm), mor (450-380 nm). Elektromanyetik ışımanın (yani foton) enerjisi dalgaboyuyla ters orantılıdır. Kırmızı ışığın (dalgaboyu en uzun) enerjisi en düşüktür. Dalgaboyları elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinin mavi kısmının sonuna doğru kısalırken renklerin frekansları ve enerjileri kararlı bir şekilde artar. Elektromanyetik ışıınların hepsinin bulunduğu elektromanyetik spektrum Şekil 3.2 ile ifade edilir (MTA, 2012).



Şekil 3.2. Elektromanyetik Spektrumu (MTA, 2012)

Elektromagnetik ışıma, ışık hızında hareket eden bir enerji türüdür. Elektromagnetik dalgaların boşluktaki yayılması ışık hızı olup evrensel bir sabittir ve değeri saniyede 300 000 km'ye eşittir.

3.1.3. Fotonların Kuantum Mekaniği

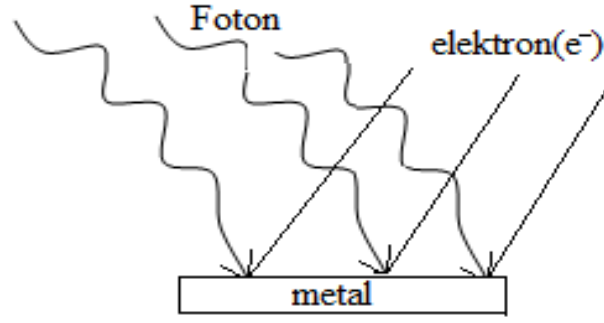
Işık bir elektromagnetik dalgadır. Foton bir elektromagnetik alanın kuantumu, ışığın temel "birimi" ve tüm elektromagnetik ışınların temel parçacığıdır. Bir fotonun kütlesi sıfır, elektrik yükü yoktur ve foton sınırsız/uzun ömre sahip bir parçacıktır. Işık enerjisinin kuantumu olan foton, bir karacismin yaydığı elektromagnetik dalgaların spektral dağılımını açıklamak için 1900 yılında Max Planck tarafından ilk olarak tanıtıldı. Ayrıca fotonları önce dalga sonra da tanecik özelliğiyle tanımladı ve "Planck Sabiti (h)" olarak isimlendirilen bir sabit sayıyı keşfetti. Bu buluş, birçok yeni fikirlerin ortaya çıkmasına öncü oldu.

Planck, ışığı enerji paketçikleri olarak tanımladı ve bu paketçiklerin her birinin enerjisini şu şekilde tanımladı:

$$E = h f \quad (3.1)$$

Denklem 3.1'de E fotonun enerjisi, f ışığın frekansı ve h ise Planck sabitidir. Planck sabiti, 6.63×10^{-34} J.s değerindedir.

1905 yılında Albert Einstein, fotoelektrik olayını açıklamak için hem madde ile etkileşen ışığı hem de boş alanlarda hareket eden ışığın parçacık yapısını önerdi. Işığın dalgaya ait olan yalnız absorplanma ve emisyon olayları için değil, ışığın parçacık özellikleri için de geçerli olduğu ispatlanarak foton modeli ile bütün elektromagnetik dalgaların fotonlar halinde yayıldığı söylenmiştir. Einstein, fotoelektrik olayını foton modeli ile açıklayabilmiştir (Wichmann, 1965). Bir metal yüzeyine düşen ışınların, yüzeyden elektron koparması olayına fotoelektrik olayı denir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Fotoelektrik olay

Planck'ın foton modelini uygulayan Einstein deney sonuçlarını şu bağıntı ile açıklayabilmiştir:

$$h\nu = h\nu_0 + (E_k)_e \quad (3.2)$$

Burada ν gelen ışığın frekansı, $h\nu$ gelen ışın fotonlarının enerjisi, $h\nu_0$ elektronu yüzeyden koparmak için gereken enerji (eşik enerjisi), $(E_k)_e$ ise kopan elektronların kinetik enerjisidir (Erten ve Tunalı, 1977). Elektromanyetik dalga teorisine göre yüzeyden kopan elektronların kinetik enerjisi gelen ışığın şiddetine bağlı olmalıdır. Ama denel sonuçlar elektronların kinetik enerjisinin ışığın şiddetine değil frekansına bağlı olduğu foton modelini göstermektedir.

3.2. Güneş Pilleri

Güneş enerjisinin doğrudan elektrik üretimi için fotoelektrik olayın etkin olduğu güneş pilleri veya fotovoltaiik piller kullanılmaktadır.

3.2.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi

1839 yılında Becquerèl tarafından fotovoltaiik olayı ilk kez elektrolitik pil deneyi ile açıklanmıştır (Becquerèl, 1839; 1841). Sonraki önemli fotovoltaiik gelişme 1877'de Selenyum (Se)'daki fotovoltaiik etki Adams ve Day tarafından araştırılmıştır (Adams ve Day, 1877).

Çok önceleri güneş pilleri, verimleri düşük olan metal/yarıiletken ara yüzeyinden meydana gelmekteydi. 1883'de Charles Fritts tarafından çok ince

altın katmanı ile Se kaplanarak kavşak (junction) oluşturulmuştur (Fritts, 1883). Audobert ve Stora tarafından 1932 yılında Kadmiyum Selenür (CdSe) malzemesinde fotovoltaiik etki keşfedilmiştir. Bugün hala fotovoltaiik malzeme olarak ileri araştırmalar da kullanılmaktadır.

Metal/yarı iletken arayüzeyleri yerine alternatif olan yarı iletken/yarı iletken ara yüzeylerinin daha iyi verimlilikte olduğu gözlenildi. 1941'de p-n eklemine sahip silikon güneş pilleri ilk olarak Russell Ohl tarafından icat edildi (Ohl, 1941). 1948'de Gordon Teal ve John Little tarafından tek kristalli germanyum üretilmiş ve daha sonra silikon temelli fotovoltaiik malzemeler yapılmıştır. 1954'de üç Amerikan araştırmacı Gerald Pearson, Calvin Fuller ve Daryl Chapin tarafından direk güneş ışığını % 6 enerji dönüşüm verimli ilk silikon güneş pilleri Bell laboratuvarında dizayn edildi (Chapin, vd., 1954). 1960'ların başlarında, Hoffman elektronik tarafından bu verimi % 15'e kadar bulunmuştur (Ben-Menahem, 2009)

Deneyler yapılmasına rağmen, fotovoltaiik etki ve güneş pilleri hakkında teoriksel açıklamalar 1950'lere kadar anlaşılabilir değildi. 1950'lerde fotoelektrokimyasal sistemlerin ortaya çıkmasıyla ilerleme kaydedildi. Bu zamanda, pillerin çalışan elektrotu olarak çoğunlukla dar band boşluğuna sahip IVA (silikon gibi) veya IIIB - VB yarıiletkenler etkin biçimde görünür ışığı absorbe edebildiği için kullanılmıştır (Eisenberg ve Silverman, 1961; Memming, 1980; Nozik, 1980). Ama bu gruptaki yarı iletkenler, ışık aydınlatma altında çalışan elektrotta kullanıldığı zaman dar band boşluğu yüzünden birkaç korozyon problemine sebep olmaktadır (Alonso, vd., 1981). 1960'ların başında, çalışan elektrot materyali olarak kullanmak amacıyla geniş band boşluğuna sahip TiO_2 , ZnO ve SnO_2 gibi oksit yarı iletkenler üzerine çalışmaların yapılması bilimsel araştırmacıları teşvik etmiştir (Danzmann ve Hauffe, 1975; Rajeshwar, vd., 1978; Anderson, vd., 1979; Hamnett, vd., 1979). 1967'de geliştirilen düz elektrot ile ilk BDGG %0.1'lik küçük bir dönüşüm verimliliğine sahip olduğu gözlenilmiştir. 1976'da Tsubomura %2.5'luk verim ile mezoporozlu ZnO elektrotlu BDGG çalışmasını yapmıştır. TiO_2 , ZnO ve SnO_2 benzer band aralıkları ve band pozisyonlarına sahiptir. N3 boyası, *cis*-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridyl-

4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) ile duyarlaştırılan ZnO ve SnO₂ elektrotlarına dayalı pillerin en yüksek verimleri sırasıyla %5 ve %1 iken ZnO ve SnO₂'nin yüzeyine diğer materyaller ile bariyer katmanları depozit edilmedikçe bu verimlerden daha yüksek verimli BDGG üretilemez (Tennakone vd., 2001; 2002; Keis et vd., 2002). 1990'larda BDGG veriminde büyük ölçüde ilerlemeler olmasına rağmen bu ilerleme son on yılda çok yavaşladı. 1991'de O'Regan ve Grätzel çalışan elektrot için mezoporoz TiO₂ film kullanarak yüksek verim ve düşük maliyetli BDGG'yi geliştirdi ve dönüşüm verimini %7.1-%7.9'a kadar yükseltmeyi başardılar (O'Regan ve Grätzel, 1991). Sıvı elektrolitlere dayalı BDGG'de %11'lik fotoelektrik dönüşüm verimine ulaşıldı (Gratzel, 2004). Daha sonraki çalışmalarda çalışan elektrot olarak kullanılan yarı iletken ile üretilen BDGG'nin verimini yükseltmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. BDGG veriminde sürekli bir gelişim için TiO₂/boya/elektrolit arayüzeyinde birleştirme (junction) karakteristiklerinin iyi bilinmesi gereklidir. Birkaç laboratuvar çalışmalarında bu karakteristik üzerine niyobyum (Nb) katkılı TiO₂ filmler incelenmiştir. TiO₂ örgüsüne Nb katkılama mol miktarı %20'ye kadar arttırılmıştır. %mol olarak yüksek miktarlarda Nb katkılanan anataz TiO₂, elektriksel karakteristiğinin metal özelliğinde olduğu gözlenilmiştir (Furubayashi, vd., 2005; Xu vd, 2012).

Düşük maliyetli BDGG'nin verimlerinde halen çelişkili sonuçlar olduğu için bu alanda deneysel çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. BDGG'nin fotoelektrik dönüşüm verimini geliştirebilmek için detaylı olarak TiO₂/boya/elektrolit arayüzeyinin elektronik yapısının anlaşılması gereklidir. TiO₂ örgüsüne metal iyon katkılama yaparak TiO₂'nin elektronik yapısı modifiye edilerek TiO₂/boya arayüzeyinde güçlü bir birleştirme sağlanılabilir (Chandiran, vd., 2010).

3.2.2. Güneş Pillerinin Yapısı

Günümüze kadar çeşitli güneş pilleri üretilmiştir. Güneş pilleri yarıiletkenlerden üretilir. Bu nedenle yarı iletkenlerin özellikleri üzerine çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

3.2.2.1. Yarı İletken Teknolojisi

Maddeler iletkenlik özelliğine göre yalıtkan, yarı iletken ve iletken olarak 3 grupta adlandırılırlar. Bir yarı iletkenin yalıtkan (çok düşük iletkenlik) ile bakır gibi yüksek bir iletkenliğe sahip iletkenin sınırları arasında iletkenliği vardır. Şöyle de özetlenebilir: yarı iletkenlerin iletkenlikleri, yalıtkan ve iletkenler arasındadır. İletken terimi sınırlı miktarda dış basınç uygulanması sonucu yük akışına izin veren maddeler için kullanılır. Bir maddenin yük akışına veya akıma karşı direnci iletkenliği ile ters orantılıdır. İletkenlik düzeyi ne kadar yüksekse, direnç düzeyi o kadar düşüktür. İletken bir kabloya ait öz direnci Denklem 3.3 ile hesaplanır.

$$\rho = \frac{R \times A}{l} \quad (3.3)$$

Denklem 3.3'de ρ ($\Omega \times \text{cm}$), kablonun yapıldığı malzemeye ait öz direncidir. R (Ω) kablonun direnci, A (cm^2) kablonun kesit alanı ve l (cm) kablonun uzunluğudur. Öz direnç ve iletkenlik arasındaki bağıntı Denklem 3.4 ile verilmektedir.

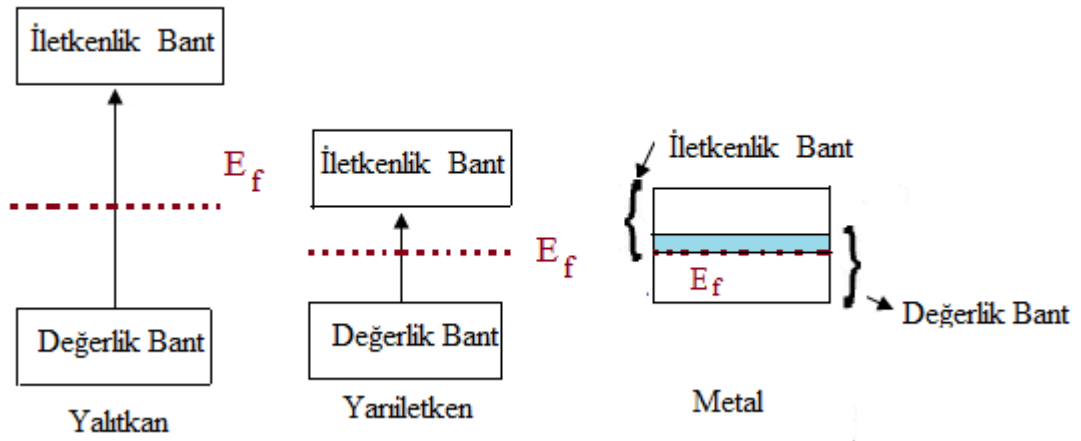
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.4)$$

Denklem 3.4'de σ , iletken bir kablonun iletkenliğini verir. Öz direnç veya direnç arttıkça iletkenlik azalır. Öz direnç ve iletkenlik arasında ters bir orantı vardır. Maddelerin iletkenliği yapılarındaki elektronların bulunduğu enerji seviyeleri ile ilgilidir.

Hayatımızda yer alan maddeler atomlardan oluşmaktadır. Atomun yapısı, ortada atomun kütesinin toplandığı pozitif yüklü çekirdek ile onun etrafındaki yörüngelerde dönen negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadır. Bir atomda çok sayıda birbirlerinden ayrılmış, fakat birbirlerine yakın yerleşmiş elektronlara ait enerji seviyeleri bulunur ve bu seviyelere enerji bandları denir. Bu bandlar, bir elektronun işgal edebileceği muhtemel enerji seviyeleridir. Atomun dıştaki yörüngesinde bulunan elektronlara “değerlik (valans) elektronları” ve bu

elektronların yerleştiği en yüksek enerji seviyesinde değerlik (valans) bandı denir. Aynı atomda en düşük seviyede olan değerlik bandından ayrı iletkenlik bandı vardır. Yarı iletken, atomik yapısında dolu bir değerlik bandı ve boş bir iletkenlik bandına sahip malzemedir. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki boşluğa band boşluğu (yasak band aralığı) denir. Band boşluğu aralığında yarı iletken yapının fermi seviyesi (E_f), vardır. 0 Kelvin (K)'de E_f iletkenlik bandının altında ve elektron ileten (donor) enerji seviyeleri arasındadır.

Bir malzemenin değerlik ve iletkenlik band arasındaki mesafe ne kadar fazlaysa o malzemenin yalıtkanlığı o kadar fazladır. Şekil 3.4'de yalıtkan, yarı iletken ve iletkenin enerji-band diyagramları gösterilmiştir (Kittel, 1996; Turton; 2000).

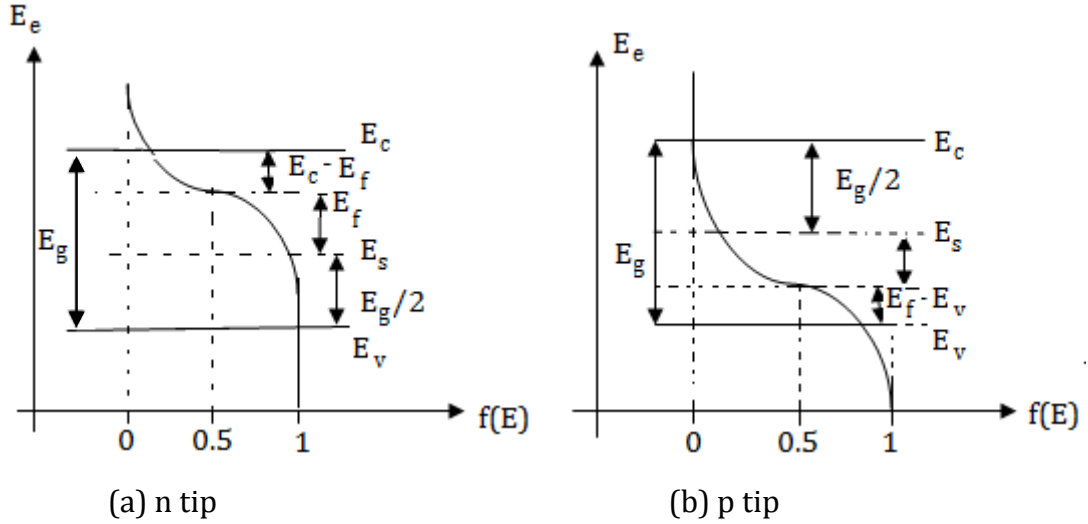


Şekil 3.4. Katılarda elektronik bandların tanımı (Kittel, 1996; Turton; 2000)

Saf yarı iletken malzemeler, doğal yarı iletken malzemelerdir. Katkılama, yarı iletkenlere küçük miktarlarda değerlik elektronu farklı katkı atomlarından katılarak yarı iletkenin iletkenlik özelliğinin değiştirildiği işlemdir. Bu işlem ile saf yarı iletkenlerden saf olmayan n- ve p- tip yarı iletkenler elde edilir. Bu yarı iletkenlerin bu katkılama işlemi ile değişen fermi seviyeleri Şekil 3.5'de gösterilmektedir (Dikici, 1993).

Yarı iletkenler, fermi seviyelerinin (E_f) yasak band aralığındaki (E_g) konumlarına bağlı olarak üçe ayrılırlar:

- a) E_f , yasak band aralığının ortasında (E_s) bulunan saf yarı iletkenler (Şekil 3.5),
b) E_f , iletkenlik bandının (E_c) yakınında ise bu tip yarı iletkenlere n-tipi yarı iletkenler (Şekil 3.5 a),
c) E_f , değerlik bandına (E_v) yakın ise p-tipi yarı iletkenler (Şekil 3.5 b) adı verilir.



Şekil 3.5. Saf (E_s), n- ve p-tipi yarı iletkenlerin fermi seviyelerinin (E_f) konumları (Dikici, 1993)

Şekil 3.5'de E_e , E_s , E_f , $E_g/2$, E_v , E_c , E_g bir yarı iletken malzemedeki enerji seviyelerini ifade eden terimlerdir. E_v , değerlik band, E_c , iletkenlik band, E_f , fermi enerji seviyeleridir. E_s , yasak band aralığının tam ortasında yer alan saf yarıiletkenlerin fermi enerji seviyesidir. E_g , yarı iletken malzemelerin yasak band aralığı ve $E_g/2$ ise yasak band aralığının yarısını ifade eder. Olasılık dağılım fonksiyonu olan fermi fonksiyonu $f(E)$, basit bir matematiksel fonksiyondur ve $0 < f(E) < 1$ arasında değer alır (Kittel, 1996). Fermi fonksiyonu Denklem 3.5 ile hesaplanır.

$$f(E) = 1 / (e^{(E-E_f)/kT} + 1) \quad (3.5)$$

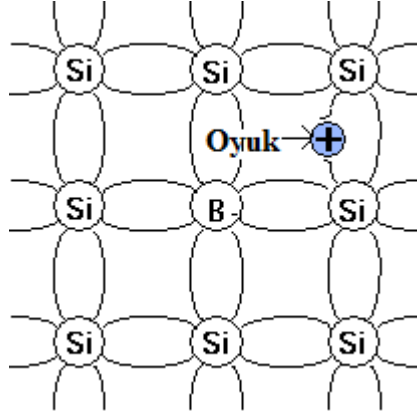
Denklem 3.5 Fermi-Dirak istatistiğinden gelir. Denklem 3.5'de k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklıktır (Neamen, 2007).

Örneğin TiO_2 gibi n-tipi olan yarı iletkenlerin fermi seviyeleri iletkenlik bandına daha yakındır. Bunun anlamı değerlik bandındaki elektron iletkenlik bandına

daha kolaylıkla geçebilecektir. Bu yüzden n-tip yarıiletken için, iletkenlik bandındaki elektronlar değerlik bandındaki oyuklardan daha fazladır.

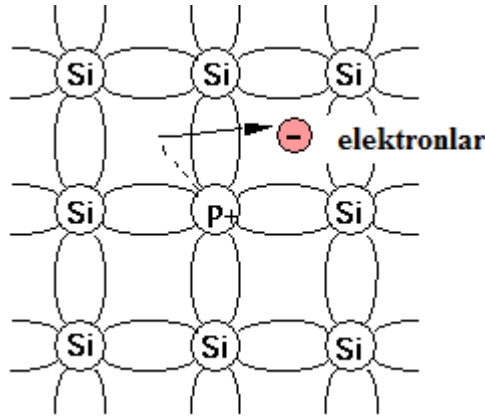
Elektronik alanda en çok kullanılan yarı iletkenler germanyum (Ge) ve Silisyum (Si)'dur. Ge ve Si atomlarında değerlik elektron sayısı 4'tür. Aslında Ge ve Si diğer yarı iletkenler gibi düşük sıcaklıklarda yalıtkana yakındır ama çeşitli katkı maddeleri katkılanarak iletkenlikleri arttırılır ve çoğunlukla yarı iletken özellikler gösterirler. Bir p- ve n- tipi yarıiletken malzemeler saf olmayan yarı iletkenlerdir.

IIIA grubuna ait elementlerden 3 değerlik elektronlarına sahip Bor (B) elementi, 4 değerlikli Si atomuna katkılanarak p-tip yarı iletken elde edilir. Bir Si atomunun kristal yapısına belli miktarlarda B atomu katkılандığı zaman, Si ile B atomları herbiri 3 değerlik elektronlarını aralarında ortaklaşa kullanarak kovalent bağ yapar. Ama B atomunun 3 değerlikli elektrona sahip olmasından dolayı Si atomuna ait dördüncü değerlik elektronunu eşleştiremez ve böylece kovalent bağ oluşmaz. Bu kovalent bağ yapmak için Si bir elektron gereksinimini Si-B arasında oluşmuş komşu bağın eşleşmiş elektronlarından çeker. Oda sıcaklığında, eşleşemeyen elektron çifti yüzünden bağ oluşmamıştır. Bu bağ oluşturmak için komşu bağdan bir elektron zıplayacaktır, zıplayan elektronun yerinde de bir oyuk (hole) oluşur. Oluşan bu oyuk tekrardan bağ yapmak için diğer komşu bağda eşleşen elektron çiftinden birini çekmeyi kazanacaktır. Bu zincir işlem kristal çevresinde hareket eden oyuklar ile sonuçlanır ve bir yük taşıyıcı olarak davranması sebebiyle akım taşıyabilirler (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. p-tip yarı iletken

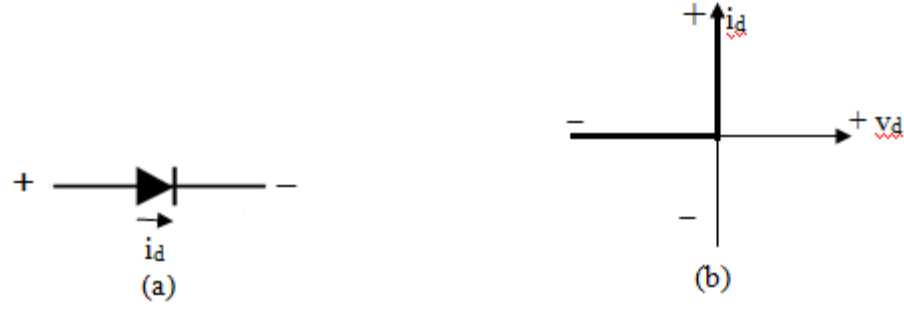
N-tip yarı iletken, 4 değerlikli Si atomuna VA grubuna ait elementlerden 5 değerlikli Fosfor (P) elementi katkılanarak elde edilir. Bir Si atomunun kristal yapısına belli miktarlarda P atomu katkılандığı zaman, Si ile P atomları herbiri 4 değerlik elektronlarını aralarında ortaklaşa kullanarak kovalent bağ yapar. Ama Si 4 değerlik elektrona sahip olduğu için P atomunun beşinci elektronu zayıf bağlarla bağlı kalır. Oda sıcaklığında, tüm bu beşinci elektronlar Si kristali çevresinde serbest kalıp hareket ettiklerinden yük taşıyıcıları olarak davranabilirler ve böylece akımı iletebilirler (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. n-tip yarı iletken

3.2.2.2. İdeal Diyot

Yarı iletken elemanlarının en basiti diyotlardır. Gerçek bir diyodun yapısını ve karakteristiğini incelemeyden önce ideal diyotlar ele alınmalıdır. İdeal diyot Şekil 3.8(a) ve (b)'deki sembol ve karakteristiğe sahip "artı" ve "eksi" olmak üzere iki uçlu bir elemandır (Brophy, 1998).

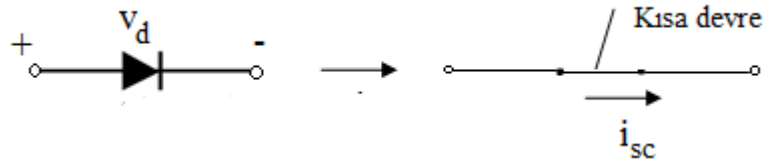


Şekil 3.8. İdeal diyot (a) sembol (b) karakteristik

Şekil 3.8(b)'deki diyot karakteristiğinin ordinatı akım eksen, apsis ise gerilim eksenidir. Diyoda ait önemli parametrelerden bir tanesi çalışma bölgesi veya noktasındaki dirençtir. Şekil 3.8(b)'de i_d 'nin yönü ve V_d 'nin polaritesiyle tanımlanan bölgede yani sağ üst bölgesi dikkate alınacak olursa Ohm kanunu ile hesaplanan ileri yön direnci:

$$R_f = V_f / I_f \quad (3.6)$$

Denklem 3.6'da diyotun ileri yön gerilim (V_f) değeri sıfır ise ve diyottan geçen ileri yön akımı (I_f) pozitif değere sahip olduğunda ideal diyot ileri yönde iletim bölgesi için kısa devre elemanı Şekil 3.9'da gösterildiği gibidir ($i_d \neq 0$).

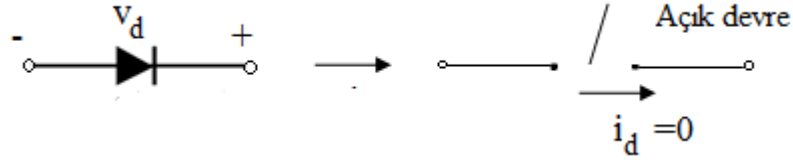


Şekil 3.9. Uygulanan öngerilimlemeye göre ideal diyotun iletmesi

Şekil 3.8(b)'de ters yönde uygulanan potansiyelin olduğu bölge üçüncü çeyrek için;

$$R_r = V_r / I_r \quad (3.7)$$

Denklem 3.7 'de diyot üzerindeki ters yönde herhangi bir potansiyel değeri V_r ve I_r ise diyottan ters yönde akan akımdır. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi ideal diyot iletimin olmadığı bölgede bir açık devre elemanıdır ($i_d = 0$).



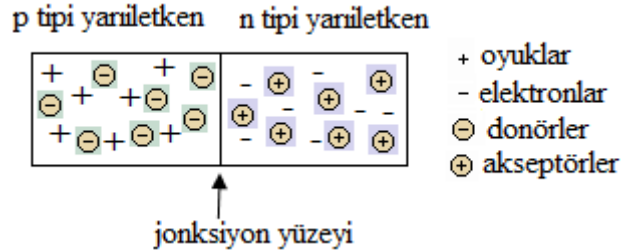
Şekil 3.10. Ters öngerilimlemeye göre ideal diyotun iletmemesi

İdeal diyot, bir elektrik devresinde doğru polarize edildiğinde kapalı anahtar, ters polarize edildiğinde açık anahtar gibi düşünülebilir.

Diyot yapımında kullanılan maddelerin elektronları kolayca hareket edebilseydi diyot doğru polarizede iken hemen iletimi olmalıdır. Ama bu pratikte mümkün değildir. Örneğin uygulamada kullanılan pn kavşak diyotların doğru ve ters polarma karakteristik eğrileri ideal diyota ait eğrilerinden farklıdır.

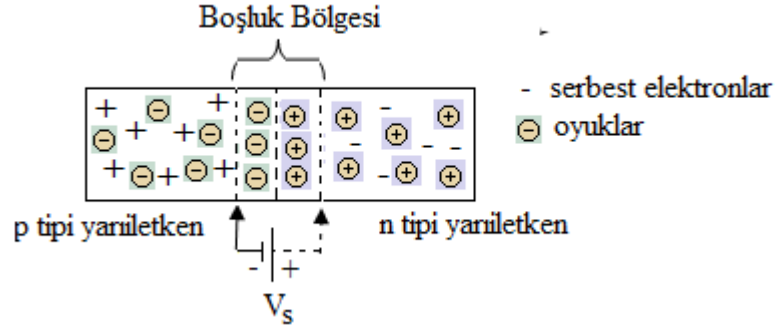
3.2.2.3. PN Kavşak Diyotlar

p-n diyod, p-n kavşağına dayalı yarıiletken diyodun bir türüdür. p- ve n-tip yarı iletken malzemelerin çeşitli tekniklerle "birleştirildiği" bölgeye jonksiyon yüzeyi adı verilir (Şekil 3.11).



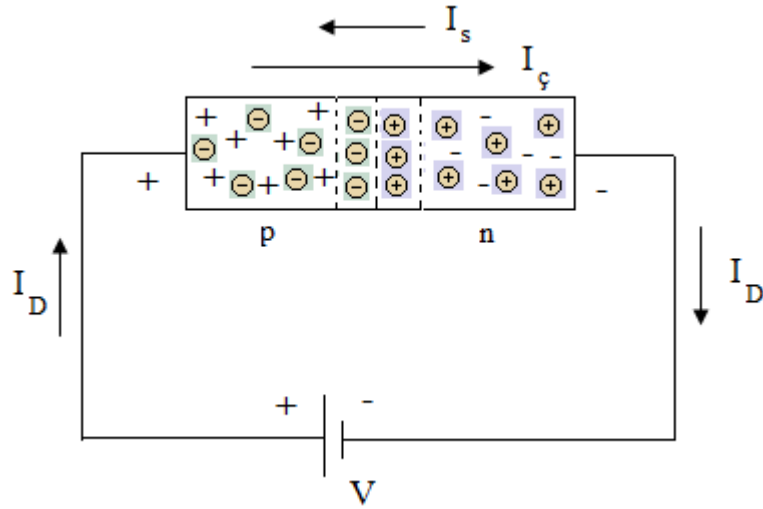
Şekil 3.11. pn birleşimi anında yapının durumu

Birleştirildikten sonra jonksiyon bölgesi oluşmaktadır. p-tip bölgede akseptör katkılamaadan dolayı oluşan oyuklar ve n-tip bölgede donör katkılamaadan oluşan ekstra elektronlar birleştirildikten sonra jonksiyon bölgeye hareket edecektir. Negatif ve pozitif iyonlardan oluşan bu bölgeye boşluk bölgesi denir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. pn birleşimi sonunda yapının durumu

Bu bölgeye karşı elektron ve oyukların difüzyonu bir potansiyel bariyerini (V_s) oluşturur. Artık bu oluşan gerilim daha fazla yük değişimine izin vermez ve boşluk bölgesinde herhangi bir yöne olan net yük akışı sıfırdır. Potansiyel bariyerini azaltacak dışarıdan ileri öngerilim olmadığı sürece sadece boşluk bölgede elektron ve oyuklar birleşir. Bu pn-diyodunda iletiminde akımın devrede akması için ileri öngerilim uygulanması gerekir (Şekil 3.13).



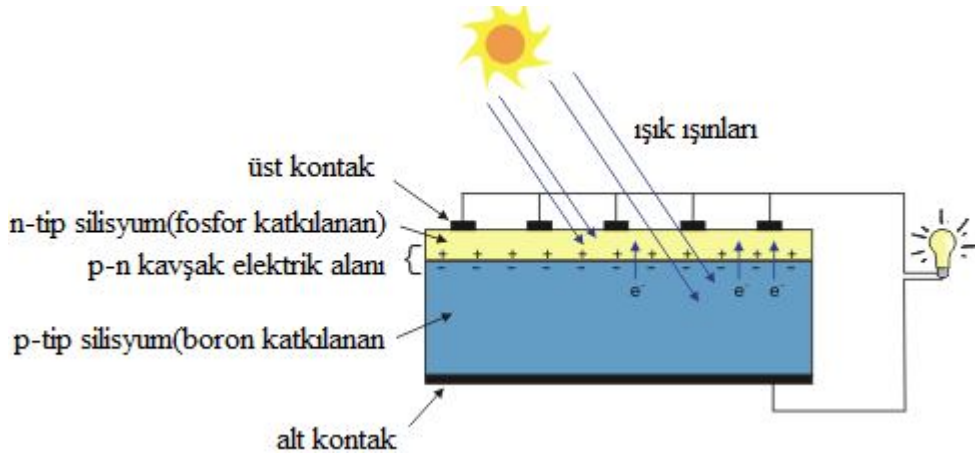
Şekil 3.13. İleri öngerilim uygulanmış pn-diyodu

Şekil 3.13'de I_D , $I_ç$ ve I_s ileri öngerilimlenmiş pn-diyoduna ait devredeki akımlardır. I_D , çoğunluk taşıyıcısının akışı ($I_ç$) ile azınlık taşıyıcısının akışı (I_s) arasındaki farktır.

3.2.3. Güneş Pillerinin Yapısı ve Çalışması

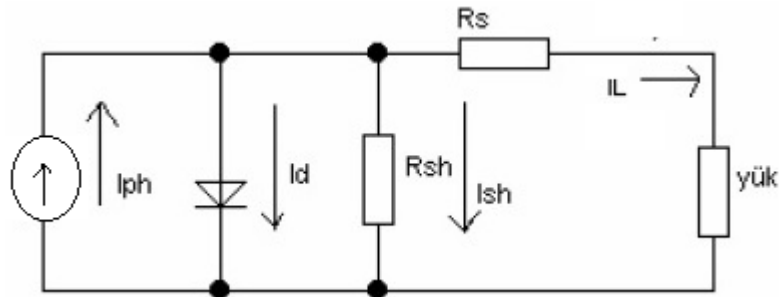
En basit güneş pilleri, üstte transparan kontak (ya transparan iletken oksit ya da ızgara gibi metal yapı), ortada sandviçlenen pn-kavşaklı dairesel silisyum wafer

ve altta metalik kontak örneğinin alüminyum kısımlarından oluşmaktadır. Şekil 3.14'de güneş pilinin yapısı gösterilmektedir (NLPIP, 2006).



Şekil 3.14. En basit güneş pilinin yapısı (NLPIP, 2006)

Güneş pillerinin çalışma prensibinin temelinde fotovoltajik olay olduğunu belirtmiştik. Fotovoltajik dönüşümün temel basamaklarını sırasıyla ışık soğurulması, yük ayrışması, yük taşınması ve yüklerin toplanması olarak adlandırılabilir. Fotovoltajik hücreler yarıiletken malzemelerden yapılır. Güneş ışınları fotovoltajik hücreler tarafından tutulur. Bu absorplanan fotonlar yük taşıyıcılarını oluşturur ve üretilen yük taşıyıcılarının ayrışması yarıiletken malzemelerde meydana gelir ve böylece p-n kavşak bölgesinde de serbest elektronlar oluşur. Oluşan bu elektronlar pil içinde var olan elektrik devresinde hareket ederek elektrik üretirler. Şekil 3.15'de bir güneş piline ait elektrik eş devre modellemesi gösterilmektedir (Altaş, 1998).



Şekil 3.15. Bir güneş pilinin elektrik eş devresi (Altaş, 1998)

Bu devre modelinin elektronik elemanları akım kaynağı, diyot, direnç ve dış yüküdür. Bir güneş pilinin elektriksel eşdeğer devredeki akım ve direnç değerleri I_{ph} , I_d , I_{sh} , I_L , R_s ve R_{sh} 'dir. I_{ph} güneş ışığı tarafından üretilen elektrik akımıdır.

I_d , diyot akımıdır. I_{sh} , paralel direnç akımıdır. I_L , yük akımıdır. R_s , seri dirençtir. R_{sh} , paralel dirençtir. R_s pilin ön yüzeyindeki omik kayıpları sunarken R_{sh} ise diyot sızıntı akımlar yüzünden olan kayıpları sunmaktadır. Böyle bir güneş piline ait enerji dönüşüm verimi, η 'dir.

$$\eta = \frac{P_{mak}}{P_{gel.}} \quad (3.8)$$

Denklem 3.6'da P_{mak} . güneş pilinin maksimum çıkış gücüdür. $P_{gel.}$ güneş piline gelen ışığın gücüdür. Bir pilin FF, Denklem 3.7 ile ifade edilmektedir.

$$FF = \frac{P_{mak.}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (3.9)$$

Denklem 3.7'de I_m , elde edilen maksimum akım ve V_m , maksimum gerilimdir. FF'in farklılığı pillerin seri direncinin bir sonucudur.

$$P_{mak.} = J_{sc} \times V_{oc} \times FF \quad (3.10)$$

Denklem 3.10'daki ifade Denklem 3.8'de yerine konulursa;

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{gel.}} \quad (3.11)$$

Denklem 3.11 elde edilir. η , üç parça (J_{sc} , V_{oc} ve FF) arasındaki değerlere bağlıdır. η , bir pile ait fotovoltaik performansı hakkında bilgi verir.

3.2.4. Güneş Pillerinin Çeşitleri

Fotovoltaik, atomik seviyede ışık kaynağından, çoğu zaman güneş ışığından, elektrik enerjisi elde etme teknolojisidir. Güneşten enerji elde edilebilmesi noktasında en iyi bilinen sistem, güneş hücrelerinden yararlanmaktır. Güneş hücreleri için kullanılacak malzemenin şu üç koşulu yerine getirmesi

gerekmektedir. Bunlar; zehirli olmayan malzemelerden üretilmesi, maliyetlerinin ucuz olması ve hızlı üretim yapılabilmesidir. Güneş pilleri yapıldığı malzeme ve üretim tekniğine göre sınıflandırılırlar.

3.2.4.1. Birinci Nesil güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pilleri, silisyumdan üretilen tek ve çok kristalli silisyum güneş pilleridir. Tek kristalli silisyum güneş pilleri çok kristalli güneş pillerine kıyasla daha yüksek verimli ve üretimi daha pahalıdır. Güneş pili maliyetini ucuzlatmak için çok kristalli silisyum güneş pilleri üretilmiştir ve üretimi de kolaydır. Tek kristallilerin verimi %25'e kadar yükselirken çok kristallilerde ise bu verim araştırma boyutunda %20'ye kadar yükselirken üretimde %13-%15'te kalmıştır (Molter, 2006).

3.2.4.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pillerinin maliyetinin yarısı silikondan ve verimlerde yaklaşık % 20 civarında kısıtlı kaldı (Boreland ve Bagnall, 2015). Silikon kullanmak yerine, bu ikinci nesil güneş pillerinde daha ucuz maliyette çeşitli altlıklar üzerine kaplanılan yarıiletken ince filmler kullanıldı. İnce film teknolojisi ile güneş pillerinde %12- %20 kadarlık bir verim aralığı elde edilmiştir (Green vd, 2011).

3.2.4.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Boya Duyarlaştırıcı Güneş Gözeleri (BDGG), en belirgin özelliklerinden birisi düşük maliyette üretimi ve diğerinde yüksek verimli üçüncü nesil güneş pilleri sınıfına dahildir.

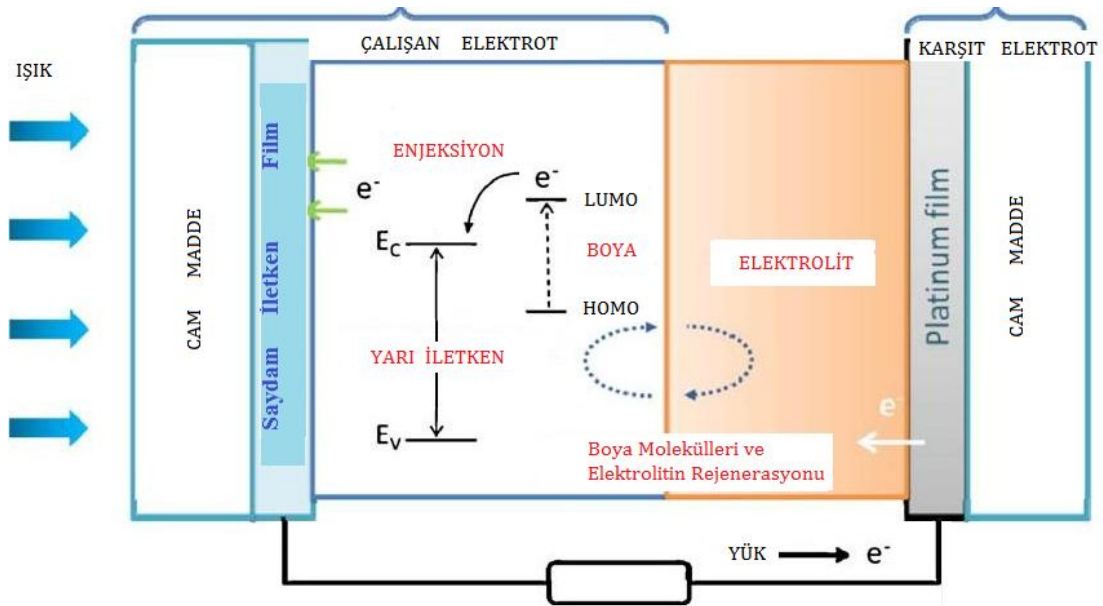
3.3. BDGG Yapısı ve Çalışma Prensibi

Son teknoloji güneş pilleri olarak görülen BDGG, 1991 yılında Grätzel ve O'Regan tarafından bulunmuştur (Oregon ve Grätzel, 1991). Bu nedenle bu tür

pillere Gratzel pili denmektedir. Grätzelin buluşundan sonra BDGG üzerine araştırma konusu olarak ilgi artmıştır.

Yaygın olarak kullanılan konvensiyonel Si-güneş pilleri ile BDGG karşılaştırıldığında güneş pilleri teknolojisinde BDGG'in düşük maliyeti çok önemli avantaj sağlamaktadır. Ayrıca BDGG'nin en önemli özelliği düşük maliyette yüksek verimler elde edilmesidir.

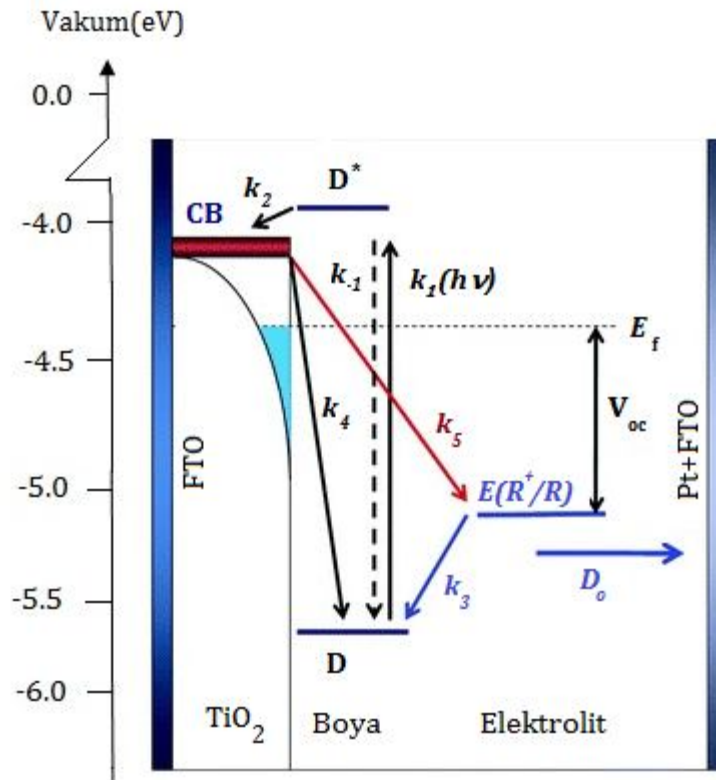
BDGG, hem organik hem de inorganik bileşiklerin eşsiz özelliklerini kombine etmesinden dolayı bilim adamlarının dikkatini çeken çalışma alanlarından birisi olmuştur. BDGG, ince film güneş pillerinin arasında düşük maliyet grubundadır (Oregan ve Gratzel, 1991). BDGG yapısı bir sandviç gibi düşünülebilir. BDGG, üç ana kısımdan oluşmaktadır. Çalışan ve karşıt elektrotlar arasına katı veya sıvı elektrolitin yerleştirilmesi ile bütünleştirilen nanoyapılı malzemelerdir. Şekil 3.16'da BDGG yapısı gösterilmektedir (Zhang ve Cao, 2011).



Şekil 3.16. BDGG'nin şekli (Zhang ve Cao, 2011)

BDGG, çalışan elektrot üç kısımdan oluşmaktadır. Bu üç kısım çalışan elektrot, elektrolit ve karşıt elektrottur. BDGG'in ana kısmı olan çalışan elektrot, yarı iletken nanomalzemeler transparan iletken camlar (TCO) üzerine kaplanılarak elde edilmektedir. Bu nanofilmler, yüzeyine adsorplanan boya duyarlayıcıların tek tabakalı nanopartiküllerden oluşmuş porozlu oksit yarı iletkenlerdir

(Grätzel, 2001; 2003; 2005). İkinci kısım çalışan ve karşıt elektrotlar arasında yerleştirilen katı veya sıvı elektrolittir. Üçüncü kısım karşıt elektrot olarak kullanılan Pt kaplı iletken camdır. Işık kaynağından gelen fotonlar önce yarı iletken katmanından geçerek boyaya ulaştığında boya tarafından absorbe edilir ve boya duyarlayıcı moleküllerinin Uyarılan elektronlar yarı iletken nanokristal ağ örgüsünden TCO' ya taşınır. Dış devreye elektronu taşıyabilecek TCO olarak kullanılan FTO veya ITO tarafından toplanılan elektronlar dış devreden karşıt elektrota gelir. Karşıt elektrotun görevi elektrolitteki iyodür/triiyodür döngüsünü katalizlemektir. Elektrolitteki iyodür/triiyodür döngüsünde boya duyarlayıcı molekülleri rejenerasyon (D^+/D) ile yenilenir. BDGG'nin çalışma mekanizması bitkilerin fotosentezine benzetilmektedir (Koyama vd., 2009). Bu çalışma döngüsünde BDGG'nin fotovoltaiik performansını etkileyen içinde rekombinasyonlar meydana gelmektedir (Wang vd., 2011). Şekil 3.17'de bir BDGG içinde meydana gelen rekombinasyon durumları belirtilmiştir (Hamann ve Ondersma, 2011).



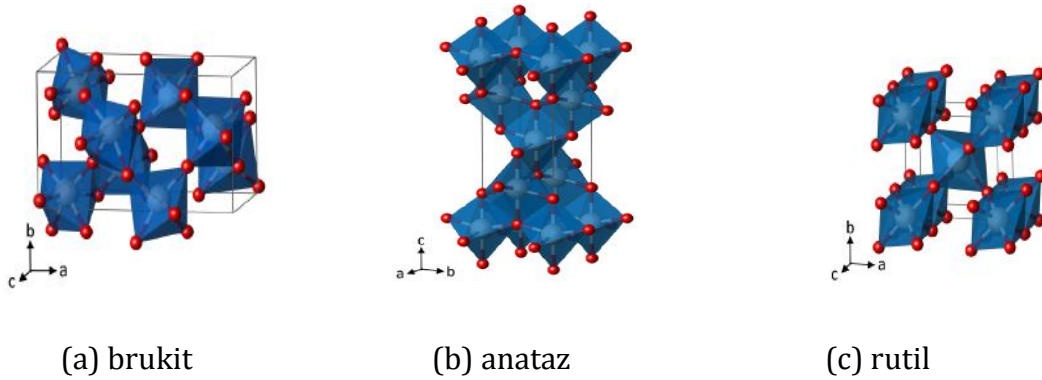
Şekil 3.17. BDGG'deki rekombinasyon durumları (Hamann ve Ondersma, 2011)

k_{-1} , boya duyarlayıcıya ulaşan ışık ile LUMO enerji seviyesine uyarılan elektronların temel hale geri dönmesi (HOMO) boya duyarlayıcının kendi enerji

seviyelerindeki rekombinasyondur. k_4 , yarı iletkenin iletkenlik bandına transfer olan elektronların boyanın HOMO enerji seviyesine geri dönmesi, yarı iletken/boya arasındaki rekombinasyondur. k_5 , yarı iletken ve elektrolit arasındaki rekombinasyondur (Ning vd., 2010).

3.3.3. Titanyum dioksit (TiO_2)

Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe, boya absorbe etmek için geniş yüzey alanına, geniş enerji band aralığından dolayı görünür bölgede aktif olmama gibi özelliklere sahiptir. Titanyum dioksit (TiO_2)'in enerji band aralığının geniş olması, daha az maliyette temin edilebilmesi, fotokorozyona karşı daha sağlam olması BDGG'de kullanımı için avantajlı özelliklerdir. TiO_2 brukit, anataz ve rutil olmak üzere üç farklı kristal yapısına sahiptir. Brukit faz, eldesi zor olduğu için BDGG yapımında tercih edilmemektedir. Anataz faz piramit yapısındadır. Rutil kristalleri iğne yapıda olan üçüncü fazıdır. TiO_2 'ye ait üç farklı kristal yapı Şekil 3.18'de gösterilmektedir (Landmann vd., 2012).



Şekil 3.18. TiO_2 'ye ait üç farklı kristal yapısı (Landmann vd., 2012)

Isıtıldıklarında rutil faza dönüşen anataz ve brukit fazları yarı karalı iken, rutil en kararlı fazıdır. Anataz yapı, 550°C ve 1000°C sıcaklıkları arasında rutile dönüşür. Çoğunlukla spektrumun mor ötesi (UV) bölgesindeki ışıkla aktif olan TiO_2 'nin yarı iletkenine ait band aralığı enerjisi brukit fazda 3.26 eV, anataz faz için 3.2 eV iken rutil faz ise 3.03 eV'dir (Lee vd., 2011; Scanlon vd., 2013).

Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO_2 filmler, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı metotla elde edilmektedir. Fiziksel metotta ticari cihazlar kullanılır. Ultrasonik spreylendirme (Blesic vd., 2002), manyetik alanda sıçratma (Heo vd., 2005), atma lazerli kaplama (Lee vd., 2006) metotları fiziksel kaplama metotlarına örnek verilebilir. Bu metotta metal oksitlerin özelliğini etkileyen sıcaklık, basınç, kaplama süresi gibi parametreler her cihaza özgü farklılık göstermektedir (Gómez vd., 2000). Ticari olarak elde edilen hedef TiO_2 pelet/diskler ile farklı cihazların kendisine özgü çeşitli fiziksel kaplama koşulları altında istenilen kalınlıklarda iletken cam veya plastik altlık üzerine biriktirerek TiO_2 elektrotlar hazırlanır (Thaidun vd., 2013). Kimyasal metot, sentezlenecek nanomalzemelere ait başlangıç malzemelerinin uygun reaktantlarla belirli oranlarda farklı kimyasal reaksiyonlarla sentezlenilmesidir. Sentez sırasında uygulanan sıcaklık, basınç (Ida vd., 2010) ve pH (İbrahim ve Sreekantan, 2010) koşulları nano malzemelerin özelliklerini etkiler. Hazırlanan çeşitli kimyasal solüsyonlarının cam altlıklara kaplanması için spin, daldırma, spreylendirme ve doktor-blade gibi metotlardan istenilen kalınlıklarda elektrotlar üretilir. Kimyasal kaplama metotlarına kimyasal spreylendirme (Hateef vd., 2012), kimyasal buhar biriktirme (Sun vd., 2008) ve sol-jel (Guo vd., 2005; 2005; Mechiack ve Rashana, 2006; Zaharescu vd., 1997; 1998) örnekleri verilebilir.

TiO_2 kaplamada cam altlık olarak Transparan İletken Oksit (TCO) kullanılmaktadır. Opto-elektriksel cihazlarda kullanılan TCO'nun ışığı geçirgenliği (transparan) ve aynı zamanda iletkenliği önemli rol oynamaktadır. BDGG'de TCO, TiO_2 fotoanodunun kısmi sinterleme işlemi yüzünden stabil yüksek sıcaklık ve korozyon elektrolite dayanıklılığıyla kimyasal olarak stabil olması istenilir. Kalay katkılı İndiyum Oksit (ITO), 300°C sıcaklığın üstünde ısıtma işlemi sonrası önemli derecede performansının düşmesinden dolayı BDGG için kullanımı uygun değildir. Flor katkılı Kalay Oksit (FTO), termik ve kimyasal stabilinin iyi olmasından dolayı yaygın olarak kullanılır (Yang, 2012).

3.3.3.1. Sol-Jel Sentez Yöntemi

Sol-Jel, yaygın olarak nanomalzemeleri geniş bir yelpazede sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir. Filmlerin yüzey özellikleri (nanopartiküllerin boyutu, yüzey pürüzlülüğü, morfolojisi, tanecik boyutu, partikül ve kısım analizi gibi parametreler) son derece alkoksit ve hazırlanışına bağlıdır. Film partiküllerinin geniş çoklu dağılımıyla daha pürüzlü ve dokulu filmlere neden olurken az dağılımıyla ise nisbeten düz filmlere neden olur. Sol-jel pastalar hazırlanırken filmin yüzeyini arttırmak ve daha transparan olması için PEG 20000 (Calderon-Moreno vd., 2014) pasta çözeltisine katılmaktadır.

3.3.3.2. Mezoporoz-TiO₂ (mp-TiO₂)

Nano partikülün boyutu gelen ışığın dalga boyundan daha küçük olmak zorundadır; bu yüzden, güneş ışığın tüm spektrumu porozun içine girdikten sonra yansımaları önlemek için poroz boyutlarına ihtiyaç duyuldu (Pacholski vd., 2005). Nanoporoz materyaller düzenli bir poroz yapısını destekleyen organik ve inorganik yapılardan meydana gelir. Porozlar yaklaşık 1×10^{-7} ve 0.2×10^{-9} m arasında nanometre aralığında tanımlanılır. Nanoporoz materyaller poroz büyüklüklerine göre üç kategoriye ayrılmıştır. Bunlar mikroporoz (0.2-2 nm), mezoporoz (2-50 nm) ve makroporozdur (50-1000 nm). Mezoporoz malzemeler güneş pillerinde geniş çapta kullanılır. Mezoporoz TiO₂ (mp-TiO₂), deneysel çalışmalarda hidrotermal ve sol-jel yöntemlerin birbirini takip ettiği kimyasal reaksiyon ile sentezlenir. Sol-jel sentez yöntemiyle mp-TiO₂ molekülünün tanecik boyutu, taneciklerin homojen dağılıp dağılmaması gibi özellikleri kontrol edilmesi amaçlanmaktadır. Morfolojisi, faz bileşimi, tanecik boyutu, tanecik dağılımı ve taneciklerinin arasındaki poroz büyüklüğü mp-TiO₂'nin özelliklerini belirlemektedir. En iyi özellikteki mp-TiO₂'yi sentezlemek için sıcaklık, soğutma süresi, yüzey belirleyicisinin katılması, faz üzerinde HCl asitin etkisi, morfolojisi ve çevresel koşullar gibi özellikler taneciklerin büyüklüğünü etkilemektedir.

Boya ile duyarlaştırılmış nanokristal yarı iletken elektrotlar BDGG'nin ana parçasıdır ve BDGG performansını belirlemede önemli bir rol oynar. Verimli bir BDGG için, bazı karakteristikler yarı iletken elektrot için gerekli olanlar (Liu vd., 2013):

- 1) yeterli fotosensitif boya adsorpsiyonu sağlamak için yeterli yüzey alanı
- 2) fotosensitif boyanın LUMO seviyesine uygun yeterlikte iletkenlik band enerji seviyesi
- 3) yüksek yük toplama verimini garanti eden hızlı elektron taşınması veya elektronların ortalama ömrünün uzun olmasıdır.

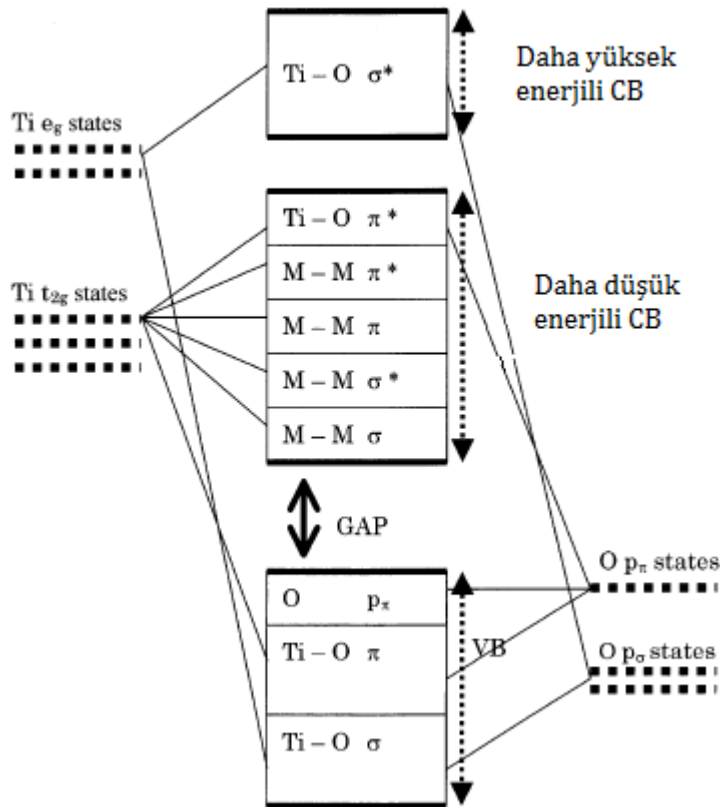
En verimli BDGG'nin tasarlanmasında mp-TiO₂'nin kristal yapısı önemli bir faktördür. Anataz ve rutilin iletkenlik band enerji seviyelerindeki fark yüzünden BDGG'de bir dereceye kadar kullanım için kristal yapısı tercih konusu olmuştur. Eğer anataz ve rutilden üretilen BDGG'de aynı redoks aracı kullanılırsa, anataz ile üretilen BDGG'de daha büyük fotovoltaj elde edilebilir çünkü anataz iletkenlik bandı rutilinkinden 0.2 V daha negatiftir (Kavan vd., 1996; Cahen, 2000).

Yüksek performanslı BDGG'yi geliştirmek için, çoğu bilimadamı bu alanda büyük çabalar vermiştir. Şimdiye kadar, ZnO (Law vd., 2006), SnO₂ (Kay ve Gratzel, 2002) ve Nb₂O₅ (Thavasi vd., 2009) gibi diğer yarı iletkenlere kıyasla nanokristal TiO₂ mükemmel performans göstermektedir.

3.3.3.3. Nb Katkılanan TiO₂

TiO₂ nanomalzemelerin katkılanması on yıldan daha fazla süredir incelenilmiştir (Choi vd., 1994; Asahi vd., 2001; Ishii vd., 2004; Zheng vd., 2011). Metal iyon katkılanan TiO₂ ile üretilen BDGG'nin karakteristikleri katkılanmamış TiO₂ ile üretilenlerden daha iyi olduğu bulunmuştur (Musa vd., 2012). Katkılamayla modifiye edilen yarı iletkenin elektronik yapısı, katkılananın cinsi, katkılama metodu, katkılama yapılacak metalin türü ve katkılama konsantrasyonuna göre farklılıklar meydana gelir. Katkılama işlemi ile

bu nanomalzemelerin değişen olguları, uygulama alanında kullanıldıkları güneş pilleri üzerine etkileri vardır. Bu olgu, metal iyon katkılarla indüklenmiş elektriksel yüzey-hal modifikasyonlarıyla ilgilidir. Bu modifikasyonlar boya adsorpsiyon karakteristikleri, yük transfer kinetikleri ve toz agregasyonu gibi önemli değişikliklere yol açtığı bulunmuştur (Ko vd., 2005). TiO_2 kristali ile katkılanan metalin bağ yapacağı enerji seviyelerinin diyagramı Şekil 3.19'daki gibi önerilmiştir (Soratin ve Schwarz, 1992).



Şekil 3.19. TiO_2 kristaline metal iyonlarının bağlanmasının enerji diyagramı (Soratin ve Schwarz, 1992)

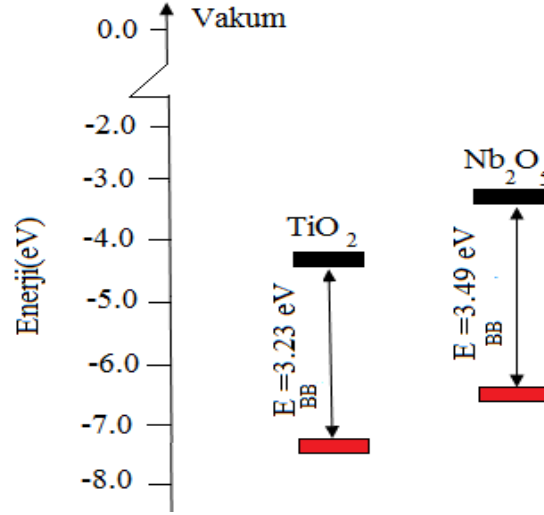
Metal iyon katkılama TiO_2 iletkenlik bandının konumunu etkileyebilir (Imahori vd., 2006). Bunun sonucunda TiO_2 /boya arayüzündeki boya duyarlayıcının LUMO seviyesinden TiO_2 iletkenlik bandına elektron enjeksiyonunu etkiler. Bu etkiler BDGG'in performansında önemli rol oynayabilir. TiO_2 örgüsüne Nb katkılандığı zaman fermi seviyesinde pozitif veya negatif değerce yer değiştirme gözlemlendiği açıklanmıştır (Lü vd., 2010; Nyugen vd., 2014).

BDGG'de elektrolitin ihtiva ettiği iyodür iyonlarında meydana gelen rekombinasyon fotoelektron kaybın çoğunluğunu oluşturur. BDGG'nin çalışma mekanizmasında olan rekombinasyonlara ilave katkılı TiO_2 'nin kendi içinde de rekombinasyonlar olmaktadır. Fonon gevşemesi gibi fotoelektronların termal saçılması metal oksitlerde meydana gelen tipik kayıptır (Jose vd., 2009). Ama bu meselede kusurlara ilave kristal yapıda dizilim kusurları yüzünden fotoelektronların saçılacağı ve/veya tuzaklanacağı beklenilir (Archana vd., 2010). Metal oksitlerde yük rekombinasyonun başka bir kaynağı, katkılama yüzünden yük nötrlüğünün ortaya çıkmasıdır. Katkılanan metal oksitlerden üretilen BDGG'nin FF ve V_{oc} fotovoltaiik performans değerlerindeki azalmaya sebep, bahsedilen katkılama ile artan yük rekombinasyonlarıdır (Archana vd., 2010; Lü vd., 2010).

Metal iyon katkılama bu çalışmada Nb metali tercih edilmiştir. Nb katkılı TiO_2 elektrotlar farklı metotlar ile üretilmektedir (Sato vd., 2010; Bae vd., 2012). Üretilen Nb: TiO_2 elektrotlar OLED, OGP, BDGG gibi elektronik cihazlarda farklı amaçlarla kullanılır.

TiO_2 'de Ti'nin oksidasyon hali Ti^{+4} 'dür. Ti^{+3} yüzey kusuru, iki farklı işlemin Ti^{+4} 'ü indirgemesiyle oluşur. Örneğin (i) ışık ile uyarılmış ve katkılama etkisi ile oksijen boşlukların (O_v) etkisi olmadan Ti^{+4} 'ü indirgeme, ve (ii) Ti^{+4} 'ü indirgemelere eşlik eden O_v 'dir. Birinci grubun işlemleri sadece Ti^{+3} yüzey kusurlarını oluştururken ikinci gruptaki işlemde ise O_v/Ti^{+3} ikiliyi birlikte oluşturur (Nguyen vd., 2012).

Ti^{+4} ve Nb^{+5} 'in yarıçapları sırasıyla 0.56 Å ve 0.62 Å değerindedir (Archana vd., 2010). Elektrik iletkenliğine katkıda bulunan ekstra serbest elektronlar Nb^{+5} iyonları Ti^{+4} iyonları ile yer değiştirdiği zaman oluşur. TiO_2 örgüsüne yüksek miktarda Nb doplanıldığı zaman daha fazla ekstra serbest elektron kazandırılmasıyla resistiviti azalarak iletkenlik artmış olacaktır. Şekil 3.19'da enerji seviyeleri literatürde çalışılmış referanslardan alınmıştır (Grätzel, 2001; Wei vd., 2008; Hod vd., 2010).



Şekil 3.20. TiO_2 ve Nb_2O_5 yarı iletkenlerin enerji seviyeleri (Grätzel, 2001; Wei vd., 2008; Hod vd., 2010)

TiO_2 ve Nb_2O_5 yarı iletkenlerin vakum skalasında değerlik ve iletkenlik band enerji seviyeleri Şekil 3.19'da verilmektedir. Bir yarı iletkenin fermi enerjisi seviyesinin konumu p-tip katkılamayla aşağıya değerlik bandına doğru değişirken n-tip katkılamayla ise yukarıya iletkenlik bandına doğru değişir (Zhang, 2007). TiO_2 örgüsüne Nb katkılanınca fermi seviyesinin konumu değişir (Liu, vd., 2013).

Nb: TiO_2 filmler görünür bölgeden kızılötesi (IR) bölgeye doğru transparan ama band boşluğu yaklaşık 3.5 eV olması yüzünden 354 nm altındaki mor ötesi spektrum bölgesinde ise ışığı daha çok soğurucudur (Lee vd., 2011). Daha kristal bir film, daha fazla elektron konsantrasyonu ve daha büyük enerjili band boşluğu gözlemlendiğinde daha büyük Burstein Moss (B-M) değişimi göstermektedir (Modayemzadeh, 2013). Nb katkılanan TiO_2 'ye ait B-M etkisinin soğurmada sebep olduğu maviye kayma, belirli spektral bölge içinde oyukların fotoüretilmesini önleyen pozitif bir rol oynamaktadır. Bu foton etkisi ile oyukların üretilmemesi iyi bir elektron transferi olacağını göstermektedir (Emeline vd., 2005).

TiO_2 örgüsüne düşük miktarlarda Nb katkılandığı zaman nano malzemelerin kristal büyüklüğü küçülür (Arbiol, vd., 2002). Kristal büyüklüğünün artması TiO_2 'de anataz kristal yapısına göre rutil kristal yapısının fazla olduğu yapılan

çalışmalarda bulunmuştur. Ayrıca bu kristal büyüklüğünde azalma aglomerik yapının oluşmasına sebep olduğu gözlenmektedir (Musa, vd., 2012).

Nb 3d yüksek çözünürlüklü spektrumu Nb⁺⁵ oksidasyon halinin 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} bileşenlerine ait 207.1±0.2 eV ve 209.9±0.2 eV değerlerindeki bağlanma enerjilerini belirtir. Ayrıca Nb 3d piklerinin alanı/yoğunluğu Nb katkılamanın artmasıyla artmaktadır (Manola vd., 2013). TiO₂'nin Ti 2p yüksek çözünürlüklü spektrumu Ti⁺⁴ oksidasyon halinin 2p_{3/2} bileşenine ait 458.6±0.2 eV ve 2p_{1/2} ise 464.3±0.2 eV bağlanma enerjilerine sahiptir (Moulder vd., 1995).

Nb katkılanan TiO₂ nanomalzemelerden üretilen BDGG'nin fotovoltaiik performansı Nb katkılama konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Düşük Nb konsantrasyonlarında fotovoltaiik performans üzerine olumlu yönde etki ederken yüksek konsantrasyonlarda olumsuz etkileri olmuştur (Chandiran vd., 2010; Yang vd., 2011). TiO₂ örgüsüne Nb katkılama konsantrasyonu arttırıldıkça rekombinasyon dirençleri de artmaktadır (Yang, vd., 2014). Artan empedans anlamı daha fazla yük rekombinasyon direncinin olduğunu ifade eder. Bu artma TiO₂/elektrolit arayüzeyindeki yük rekombinasyonunun baskılanması sebebiyle pil verimini olumlu yönde etkilemiştir (Lee vd., 2013).

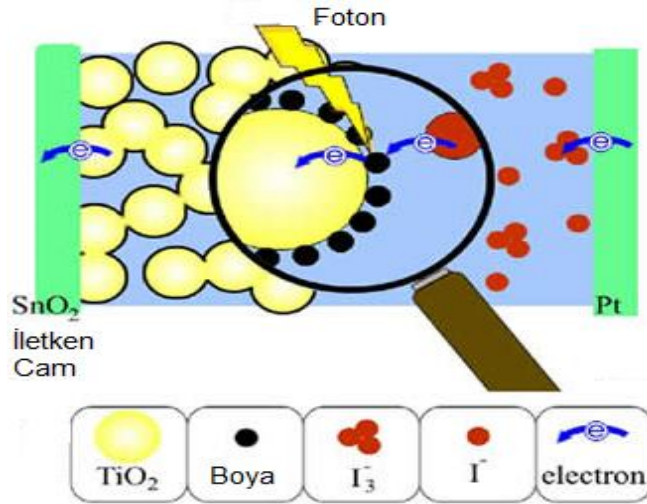
BDGG'in performansını etkileyen önemli bir başka faktör FTO ve fotoanot arasındaki geri kontakttır (Yoshida vd., 2008; Ruhle ve Cahen, 2004). Nb katkılanan TiO₂'nin ince bir katmanı daha iyi bir Omik kontakttı direnci ve daha az rekombinasyona sahip olduğu bulunmuştur (Lee vd., 2009).

3.3.4. Boya Duyarlayıcılar

Bir boya duyarlayıcı, elektron-hol çiftini oluşturan enerjideki güneş ışığını soğurabilen BDGG'nin önemli bir katmanıdır. Bir boya duyarlayıcı, verimli bir elektron enjeksiyonu için yarı iletkenin CBM ve boya rejenerasyonu için elektrolit ile uyumlu enerji seviyeleri, fotoanoda güçlü fiziksel bağlanması, yeterli güneş ışığını absorplayabilmesi ve uzun sürede stabil çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olması gereklidir.

BDGG'nin dış devrede dolaşan elektronun fazla olması için boya duyarlayıcılar kullanılmaktadır. Boya duyarlayıcılar, çalışan elektrotta elektronların fotoelektriğe dönüşümü ve taşınması fotovoltaiik performansda büyük etkiye sahip olmasıyla BDGG'de önemli rol oynar (Dittrich vd., 2007; Liu vd., 2007; Xia vd., 2007; Li vd., 2008). Boya moleküllerindeki En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbitali (HOMO) elektronları güneş ışığını absorbe eder ve En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbitali (LUMO)'ya geçtiği zaman BDGG çalışmaya başlar. BDGG'de enerji kayıplarını azaltmak ve fotovoltajı mümkün olduğu kadar en yüksek seviyede tutmak için boyanın uyarılmış hal enerjisi, TiO_2 'nin iletkenlik bandının çok az üzerinde ve enerji farkı da elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır (Zafer, 2006). BDGG'nin verimi boya moleküllerinden TiO_2 'nin iletkenlik bandına enjekte edilen elektronlara bağlıdır. Bu yüzden elektrot yüzeyinde nano parçacıkların boyutunun küçültülmesiyle yüzey alanı arttırılarak daha çok boya absorbe edilir böylece BDGG'de dış devreye daha fazla elektron akması sağlanır.

Şekil 3.21'de güneş ışığının iletken cam elektrod arasından boyaya kadar ulaştığı gösterilmektedir (Walker, 2014).

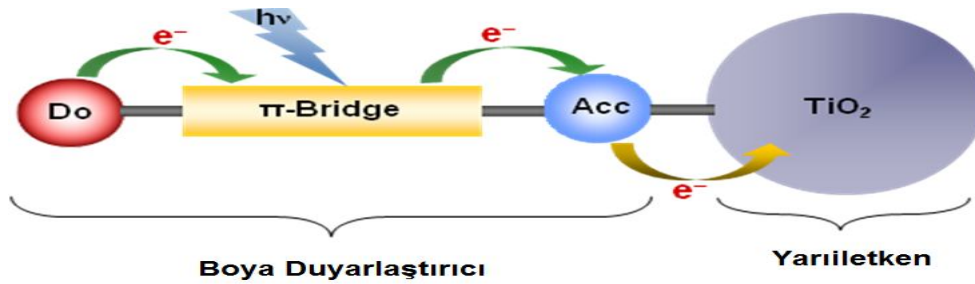


Şekil 3.21. BDGG'de boya duyarlayıcıda fotouyarılan elektronun hareketi (Walker, 2014)

Şekil 3.21'de boya, ışığı absorbe eder ve boyadaki elektronların birisi temel seviyeden (HOMO) uyarılmış seviyeye (LUMO) geçer. Bu duruma fotouyarılma

adı verilir. Uyarılan elektron TiO_2 katmanına akar ve film içinden yayılarak iletken cam ile dış devreye doğru hareket eder.

BDGG üretiminde kullanılacak organik boyanın yapısı, TiO_2 nanopartiküllerinin üzerine boyanın tutunabilmesi için bağlayıcı (anchoring) grup olarak karboksil grup ($-\text{COOH}$), molekül içi yük transferi için bir elektron verici (donör)-alıcı (akseptör) kısımları ve bu kısımlar arasında elektronların akışı için köprü görevinde π -konjuge yapıları Şekil 3.21'de gösterilmelidir (Mishra, 2014).



Şekil 3.22. Boya Duyarlayıcının yapısı ve yarı iletkene elektron transferi (Mishra, 2014)

Şekil 3.21'de gösterildiği gibi boya duyarlayıcılarda uyarılan elektronlar çabuk zamanda boyanın yapısında bulunan bağlayıcı grup aracılığıyla TiO_2 'nin iletkenlik bandına enjekte edilirler. TiO_2 'nin iletim bandı birçok boya maddesinin uyarılmış enerji seviyesinin altındadır. Bu yüzden boyar madde tarafından absorblanan güneş ışığı ($h\nu$) ile boyar maddenin temel haldeki elektronları (D), TiO_2 'nin iletim bandına direk gitmek yerine boya duyarlayıcının uyarılmış enerji düzeyine geçer (D^*) (Kay ve Graetzel, 1996).

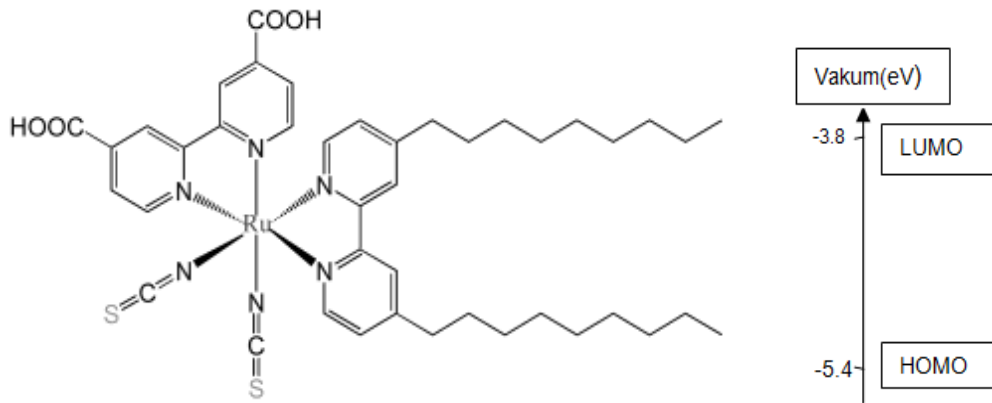


Uyarılan boya elektronları daha düşük enerji seviyesine sahip olan TiO_2 'nin iletim bandına atlar. Böylece uyarılan boya molekülü (D^*) bir elektronunu TiO_2 'nin iletkenlik bandına göndererek oksitlenmiş olur (D^+).



BDGG üretiminde kullanılan boyalar organik ve inorganik olmak üzere iki ana grupta incelenilmektedir. Şimdiye kadar, genellikle boya duyarlayıcıların bilinen iki türü olarak metal ve metalsiz organik boyalar geniş yelpazede çalışılmıştır. Metal kompleks (Sekar ve Gehlot, 2010), metalsiz organik boya (Demirak, 2013; Yiğit, 2013), doğal boya (Kushwaha vd., 2013) ve kuantum nokta nano malzemeler duyarlayıcı olarak kullanılmıştır (Özsoy, 2014). Geniş çapta kullanılan duyarlayıcılar, yüksek verimi ve uzun süre kararlılığı yüzünden rutheniyumun polipiridil kompleksidir. N3, N719 tipik örneklerdir, siyah boya yakın IR bölgesine kadar ışık absorpsiyonunu genişletir ve amfilik Z907 ise yüksek sıcaklık uygulamalarında daha yüksek kararlılık gösterir. Organik boyalar ayarlanabilen band boşluğu, büyük sönmüleme katsayısı ve oransal (bağıl) ucuz maliyeti yüzünden gelişmekte olan duyarlayıcılardır.

Şekil 3.22'de, bu çalışmada kullanılacak Z907 boya duyarlayıcının moleküler yapısı ve vakum skalasında HOMO ve LUMO enerji seviyeleri gösterilmektedir (Alet, 2009).



Şekil 3.23. Boya duyarlayıcı Z907'nin moleküler yapısı (Alet, 2009)

3.3.5. Elektrolit

Elektrolitte görünür ışık aralığında absorpsiyon istenilmeyen bir durumdur. I^- - I_3^- redoks çifti içeren elektrolit için, I_3^- renk gösterdiği için boya tarafından absorplanan görünür ışığı azaltır ve I_3^- iyonları enjekte edilen elektronlar ile reaksiyon girebilir ve karanlık akımı arttırır (Wu vd., 2008).

Soğurulan ışık nedeniyle bir elektronu TiO_2 'ye geçen boya katyonları (D^+) redoks çifti içeren elektrolit tarafından nötral hale getirilmek için indirgenmektedir. Boyanın indirgenmesi esnasında iyot molekülleri eksi haline geçerler (I^-) ve böylece okside olmuş boya nötral haline dönerken (I^-) elektrolit bu durumda yükseltgenmiş olur. Sonrasında I^- , platin tabakasına ulaşır. Dış devreye ulaştınca elektron tarafından indirgenmektedir.



İyot iyonunun (İodid) azalmasıyla sıvı elektrolitten elektron akışı gerçekleşir ve bu da boyanın yeniden boya maddenin temel haline (D) geçmesini sağlar. Bu olaya boyanın rejenerasyonu adı verilir. Bu elektronlar toplanırlar ve karşıt elektroda doğru dış yük aracılığıyla akarlar.

3.3.6. Karşıt Elektrot

Dış devrede dolaşan elektronlar karşıt elektrota gelir. Karşıt elektrot, elektronları katalizleyerek elektrolite elektronları aktarmaktadır.



Sonuçta boyanın HOMO enerji seviyesi iodine/iodide redoks potansiyelinden daha düşük ayrıca LUMO enerji seviyesi de TiO_2 'nin iletkenlik bandından daha yüksek olmak zorundadır (Jungsuttiwong vd., 2011).

3.4. Deney Düzenegi

3.4.1. mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ Sentezi

mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ sentezinde öncelikle başlangıç malzemeleri ve bazı çeşitli kimyasallara ihtiyaç vardır. mp-TiO₂ sentezlemek için Ti(OiPr)₄ ve mp-TiO₂ örgüsüne Nb katkılanmak için NbCl₅ ve Nb(OEt)₅ gibi iki farklı başlangıç malzemesi kullanılacaktır. Titanyum sol çözeltisi için gerekli diğer kimyasal malzemeleri asetik asit (HOAc), nitrik asit (HNO₃) ve etanolur. Hazırlanan titanyum sol çözeltisini pasta kıvamına getirebilmek için gerekli kimyasallar terpinol, etil selüloz (300 cps). Kimyasal malzemeler Sigma Aldrich'den temin edildiği gibi kullanılmıştır.

mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ nano malzemelerin sentezlenilmesi sırasında çeşitli cihazlar kullanılmıştır. Elma Transsonic T460H marka ultrasonik banyo ile ön temizlik işlemleri yapılmıştır. Sartorius BC BL 100 marka analitik terazi ile kullanılacak kimyasal malzemelerin miktarı tartılmıştır. Kullanılacak beher gibi kimyasal aparatlar Memmert 100-800 marka etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ nano malzemelerin kaplanıldığı fotoanotların sinterlenilmesi ve otoklavın yüksek sıcaklığı için Ref-San-Özel yapım fırın kullanılmıştır. Nano malzeme sentezinin yüksek basınçta olması için EgeGEE yapımı Otoklav kullanılmıştır. mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ sentezinde IKA RV06-ML 1-B modeli döner buharlaştırıcı ve santrifüj ile nano malzemelerdeki çözgen dengesi ayarlanılmıştır.

Filmlerin kaplanması doktor-blade(D-B) metodu yapılmıştır. Bu kaplama için Scotch Magic ve yuvarlak cam çubuk kullanılmıştır. Kaplanan filmlerin kalınlığı Ambios Q1 marka Profilometre ile tespit edilmiştir.

3.4.2. Karakterizasyon

Sentezlenen nanomalzemelerin optiksel, elektrokimyasal, yüzey morfolojisi, kristal yapıları ve elementsel kompozit içeriğinin tayini için yapılan analizlerin tümüne karakterizasyon denir.

3.4.2.1. Mor ötesi-Görünür (UV-Vis) Işık Spektroskopisi

Çoğu moleküller mor ötesi veya görünür ışığı soğurabilir.

$$A = \epsilon bc \quad (3.16)$$

Denklem 3.16 ile ϵ , molar soğurganlık hesaplanabilir. Bu denklemde A, ışığın soğurulmasını; c, ışığı soğuran malzemenin konsantrasyonu ve b, malzemede ışığın yol alacağı kalınlıktır. Malzemenin soğurganlık değeri doğrudan bu niteliklerle orantılıdır. Soğurma, temel halden uyarılmış hale geçişleri ölçer.

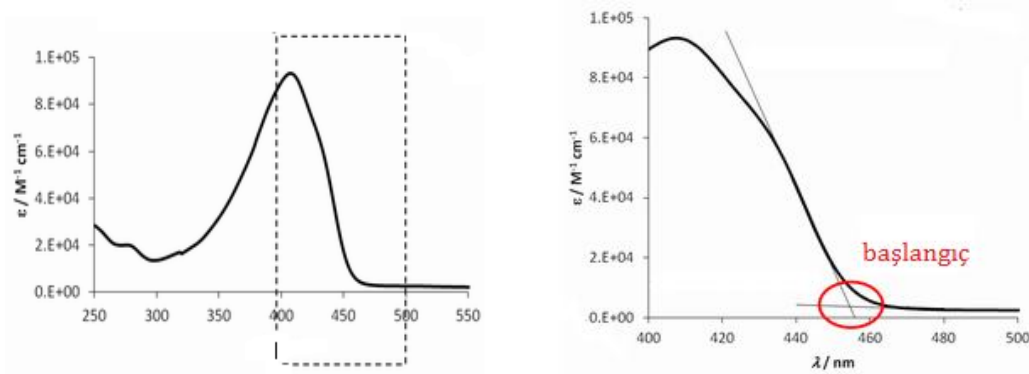


Şekil 3.24. Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre (Gültekin, 2013)

$$E = \frac{hC}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.17)$$

Denklem 3.17'de h, plank sabiti (6.626×10^{-34} J.s) ve C, ışık hızıdır (3.0×10^8 m/s). Nano malzemeye ait optik band boşluğunun enerjisi (E_{OBB}), 1241 (eV.m) değerinin dalga boyuna (λ) bölünmesiyle hesaplanır. Bu λ (nm), Şekil 3.25'de

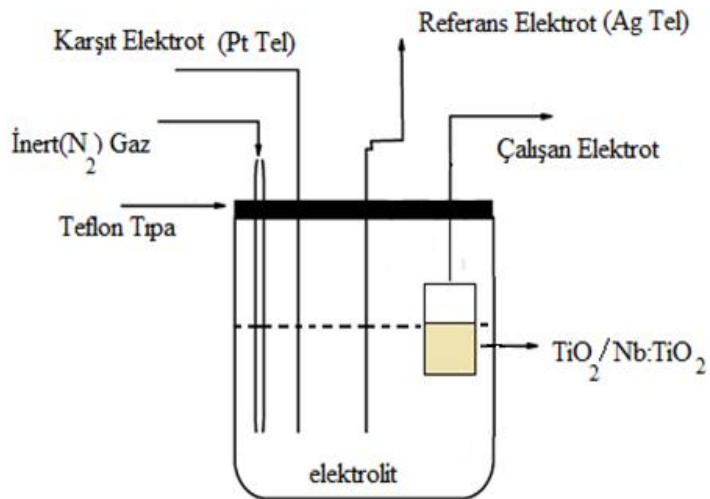
gösterildiği gibi UV-Vis ölçümlerinden elde edilen grafiğin absorpsiyon kenarına karşılık gelir (Chemistry beta, 2015).



Şekil 3.25. Optik band boşluk enerjisine ait dalga boyu tespiti (Chemistry beta, 2015)

3.4.2.2. Döngüsel Voltammetri (CV)

CV, bir elektrokimyasal hücreye Nernst eşitliği ile öngörülen potansiyelden fazlası uygulanarak meydana gelen akımın ölçüldüğü elektrokimyasal bir tekniktir.



Şekil 3.26. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

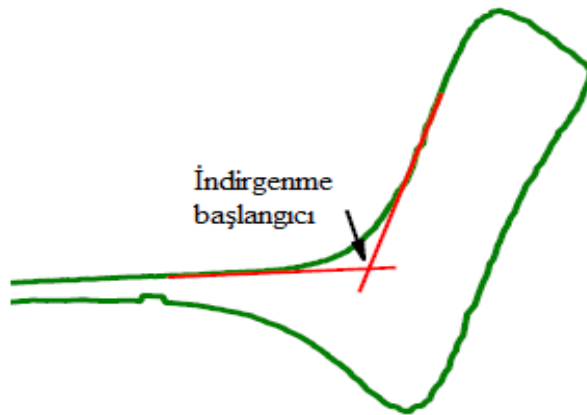
Şekil 3.26'da gösterildiği gibi CV ölçümleri için üç elektrotlu hücre kullanılır.

Şekil 3.27'de gösterilen CH Instruments firmasının CHI660B model döngüsel voltammetri aygıtı kullanılarak döngüsel voltammetri ölçümleri yapılır (Gültekin, 2013).



Şekil 3.27. CH Instruments 660 B model CV (Gültekin, 2013)

Bir voltammogram (akım-potansiyel eğrisi), uygulanan potansiyele karşı çalışan elektrotta meydana gelen akımın ölçülmesi sonucunda elde edilen verilere göre yatay eksenle potansiyel ve dikey eksenle akımın çizildiği CV'ye ait grafik türüdür. Bir malzemede indirgenme işlemi başlangıç potansiyelinden sınırlama potansiyeline kadar olan bölgede meydana gelir. Şekil 3.28'den görüldüğü gibi bu grafikten başlangıç potansiyelleri CV izlerinin artan akım ve temel yükleme akımına çizilen teğet kesişiminden belirlenilir (Myers, 2012).



Şekil 3.28. CV grafiklerinde indirgenme başlangıç potansiyel değerlerinin bulunması (Myers, 2012)

CV analizlerinde çeşitli destek elektrolit çözeltileri kullanılmaktadır. Bu çözeltilere örnek destek elektrolit olarak asetonitril içerisinde 0.1 M TBAPF₆ (tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat) verilebilir (Yu vd., 2010). Karşıt elektrotta Pt tel sayıcı elektrot olarak kullanılmaktadır (Tsai vd., 2010). Referans elektrotta, normal hidrojen elektrodu (NHE), doymuş kalomel elektrot (SCE), gümüş (Ag) gibi çeşitli elektrotlar kullanılır (Lu vd., 2012).

Yükseltgenme (oksidasyon) işlemi en yüksek değerlik bandının enerji seviyesinden elektronun kopmasına karşılık gelir. İndirgenme (redüktör) işlemi iletkenlik band minimum enerji seviyesine elektronun katılması anlamındadır. Redoks sistemi indirgenme ve yükseltgenme sistemlerini kapsar (Misra vd., 2005).

Redoks sisteminin $\bar{\mu}_{e,redoks}$, $E_{F,redoks}$ fermi seviyesine eşittir. $\bar{\mu}_{e,redoks}$ mutlak skala veya vakumda ifade eder.

$$E_{f,redoks} = \bar{\mu}_{e,redoks} \quad (3.18)$$

Mutlak bir skalada,

$$E_{F,redoks} = (E_{ref} - eU_{redoks})eV \quad (3.19)$$

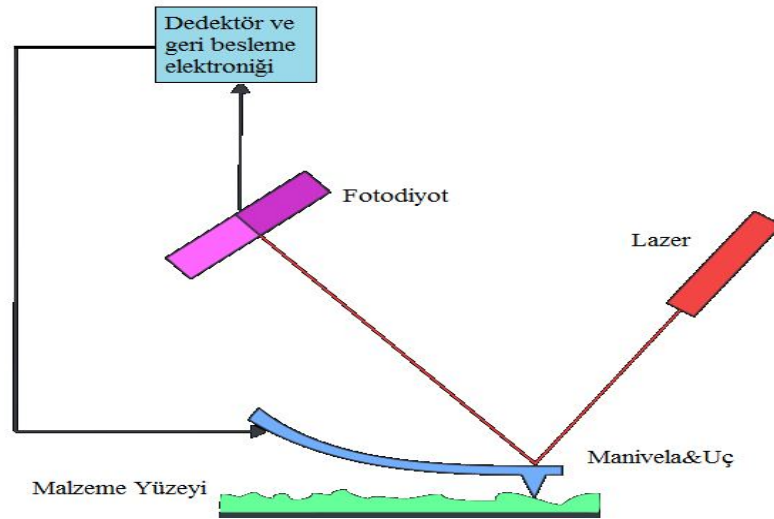
Denklem 3.19'da, U_{redoks} referans elektrod olan NHE'ye karşı redoks potansiyelidir (V). E_{ref} , NHE değerine karşılık mutlak skalaya göre enerjisidir. NHE'nin standart redoks potansiyeli (0.0 eV) mutlak skalada -4.5 eV. Referans elektrod olarak Ag tel kullanıldığı zaman 25 °C'de NHE değerine karşılık 0.197 eV değeri mutlak skalada -4.7 eV'dir. Ag/Ag⁺ referans elektrotuna ait redoks potansiyeli (E_{redoks}) veya fermi enerji (E_f) seviyesidir (Myers, 2012). Bu değerler, Denklem 3.19'da yerine koyulduğunda Denklem 3.20 elde edilir.

$$E_f = -(E_{ind.} + 4.7)eV \quad (3.20)$$

Denklem 3.20'de E_f , yarı iletkenine ait fermi enerji seviyesi, E_{ind} indirgenme başlangıç potansiyelidir (Myers, 2012).

3.4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), yüksek çözünürlükte görüntüleme yapan ve ilgili koşullarda uygun nicelikli işleyebilen daha büyük tarama uçlu mikroskop grubunun bir üyesidir. Şekil 3.29'da AFM mikroskobunun çalışma prensibi gösterilmektedir (Gaskell ve Ramsdell, 2013).



Şekil 3.29. AFM mikroskobunun çalışma prensibi (Gaskell ve Ramsdell, 2013)

Şekil 3.29'da görüldüğü gibi uç bir destek koluna bağlıdır. Ucu taşıyan kolun üstü bir metal kaplama yardımı ile ayna özelliği kazandırılır ve kol'a bir lazer kaynağından lazer demeti gönderilerek kol'a kuvvet uygulanır. Atomik kuvvet olarak bahsedilen, kullanılan ucun en uç atomu ile numune yüzeyindeki atom arasında oluşan kuvvettir. Uygulanan kuvvete göre kolda eğilme meydana gelir. Eğilme miktarına göre atomik kuvvet ölçülür. Uygulanan kuvvete göre kolda eğilme meydana gelir. Eğilme miktarına göre atomik kuvvet ölçülür. Koldan yansıyan demetler iki fotodiyottan oluşan bir sisteme çarpar. Daha sonra dedektör ve geri besleme elektronığına ulaşır ve burada uç ve yüzey arasında oluşan etkileşim kontrol edilir. Uç ile yüzey atomları arasında oluşan etkileşim

sonrası oluşan kuvvetlere göre yüzey hakkında görüntü verir (West, 2015). Bu çalışmada kullanılacak AFM cihazının modeli Ambios Q250'dir.

3.4.2.4. Profilometre

Profilometre, filmin yüzey pürüzlülüğünü ve profilini ölçmek için kullanılan bir ölçüm cihazıdır. Bu ölçümün sonucunda filme ait kalınlık tespit edilir. Çeşitli metotlar kullanılarak elde edilen farklı filmlerin kalınlığı Ambios Q1 marka profilometre ile tespit edilmektedir. Profilometrede, film kalınlığının ölçüm yapılması için tasarlanmış yüzeyinde hareket eden manivela-uç ile birlikte mikroskobun yer aldığı bir sistem bulunmaktadır. Bu sistemin çalışma prensibi Şekil 3.29'da gösterilen AFM mikroskobunun çalışma prensibi mantığıyla çalışmaktadır. Şekil 3.30'da Ambios Q1 marka profilometre gösterilmektedir (McGill, 2015).



Şekil 3.30. Ambios Q1 Profilometre (McGill, 2015)

3.4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)-Enerji Dağılımlı X-Işını(EDX)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), analiz edilecek malzemeye odaklanmış elektron demetiyle taranarak bu malzemeye ait yüzey morfolojisinin resimlerini mikro ve nano boyutlarda gösteren elektron mikroskop grubunun bir türüdür. Malzemedeki atomlar ile üzerine gönderilen elektronların etkileştiğinde meydana gelen çeşitli sinyaller dedektörlerle tespit edilir ve böylece

malzemenin yüzey topografisi ve yapısındaki elementel kompozisyonu hakkında bilgiler kaydedilir.

ETD (Everhart-Thornley dedector), ikincil elektron (SE) toplayan yüzey görüntüsü elde etmeye yarayan dedektördür. İkincil elektronlar, yüzey topoğrafik özelliklerinin en iyi çözünürlüğünü sağlar. Elektron demetiyle uyarılan atomlar tarafından yayılan ikincil elektronlar tespit edilerek yüzeyin topğrafyasını veren bir SEM görüntüsü oluşturulur. Elektron demeti Sinyalin parlaklığı dedektöre ulaşan ikincil elektronların sayısına bağlıdır. Eğer elektron demeti, örneğin yüzeyine dik gelirse elektron demetinin ekseninde aktif bölge aynı kalır ve örneğin içinden kaçan elektronlar belirli sayıda olur. Elektron demetinin geliş açısı arttığı zaman, elektron demetinin bir tarafına kaçış mesafesi azalacak ve ikincil elektronlar daha fazla yayılacaktır. Böylece dik yüzeyler ve kenarlar düz yüzeylerden daha parlak olma eğilimindedir. Sinyalin veya SEM görüntüsünün parlaklığı elektron demeti örneğin atomları ile etkileştikten sonra dedektöre ulaşan ikincil elektronların sayısına bağlıdır (Chen, 2008).

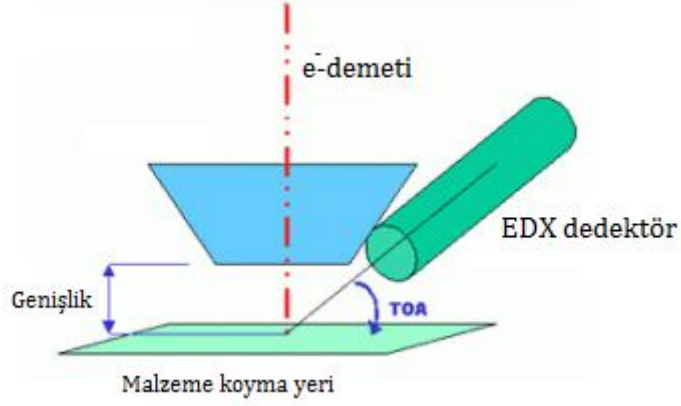
Nano skalada yüzey analizi performe edildi. SEM analizleri için FEI Quanta 250 FEG markalı cihaz kullanıldı. Şekil 3.31, SEM cihazının görünümünü göstermektedir



Şekil 3.31. SEM cihazı (MAM, 2015)

SEM analizinin amacına göre sinyallerin tespit edildiği kısımda çeşitli dedektörler kullanılır. SEM analizlerinde kullanılan ETD (SE) dedektörü ile

topografik 3 boyutlu görüntü, BSE dedektörü ile atomik kontrasta bağlı 2 boyutlu görüntü sağlanmaktadır. Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) dedektörü ile de nano yapıların elementel içeriği nicel ve nitel olarak tespit edilir (Şekil 3.32).



Şekil 3.32. EDX dedektör geometrisi (SGX Sensortech, 2015)

Şekil 3.32'de gösterildiği gibi EDX analizi için EDX dedektörü kullanılır. SEM cihazının içinde bulunan farklı dedektörlerle birden fazla değişik amaçlarla ölçümler yapılabilir. EDX dedektörü ile nano malzeme içindeki elementel analiz yapılabilir. Bu çalışmada EDX ölçümleri, Oxford Azteck marka EDX dedektörü ile yapıldı.

3.4.2.6. X-Işın Kırınımı (XRD)

Yüksek hızlı elektronlar bir metal hedefe çarptığı zaman X-ışınları meydana gelir. X-Işın Kırınım (XRD), kristallerin kendine ait atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri parmak izi gibi o kristali tanımlar. Şekil 3.33'de Rigaku marka XRD cihazı gösterilmektedir.

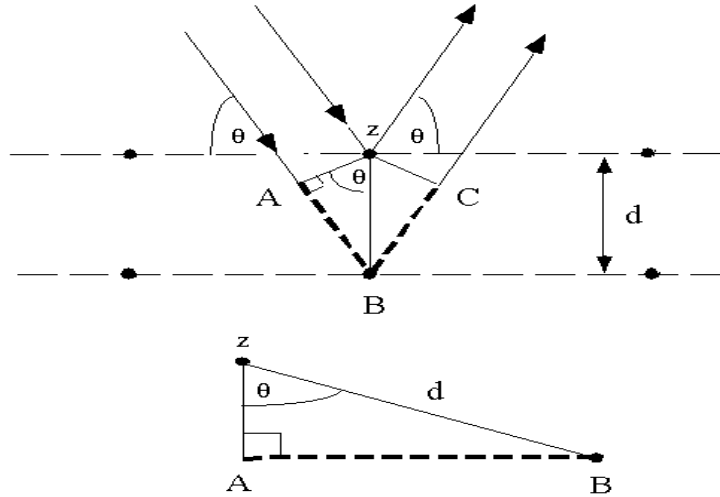


Şekil 3.33. XRD cihazı

Debye scherrer formülü:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (3.21)$$

Denklem 3.21'de λ , kullanılan X-ışınının dalgaboyudur. Bu tez çalışmasında XRD ölçümleri için metal hedefte Bakır (Cu) kullanılmıştır. Kullanılan metal hedefin dalga boyu, Cu $K\alpha$ λ , 1.54 Å'dur. $B_{1/2}$, kristal fazına ait Bragg açısındaki pikin tam genişliğin yarı maksimum (FWHM) değeridir. θ açısı, kristal fazına ait bragg açısıdır. Şekil 3.34'de bragg açısı görselleştirilmiştir (Richard ve Lukin, 2010).



Şekil 3.34. Bragg açısının görselleştirilmesi (Richard ve Lukin, 2010)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.22)$$

Denklem 3.22, Bragg yasasını vermektedir. Denklem 3.22'de d , düzlemler arası mesafe ve n , kırımın mertebesidir. θ , X-ışınlarının gelme veya yansıma açısıdır.

3.4.2.7. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, önemli bir yüzey karakterizasyon tekniğidir. XPS analizi, sentezlenen nanomalzemelerin bileşimini bilmek için önemlidir. XPS ile nano malzemelerin iç kabuklarındaki elektronların değişimi gözlenilebilmektedir. XPS, nano malzemelerin kantitatif analizlerinde de kullanılır. Kantitatif analizi ile nano yapıların içinde elementlerin %'sinin ne kadar olduğunu tespit edilmesidir. XPS, fotoemisyonun özel bir formuyla malzemelerin özelliklerini derinlemesine incelemek için hafif X-ışınını (normal olarak 1000~2000 eV'ye sahip Al K_{α} veya Mg K_{α}) kullanır. X-ışını ve XPS'de kullanılan notasyonlar Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi kuantum sayılarıyla bağlantılıdır (Watts vd., 2003).

Çizelge 3.1. Kuantum sayısı, XPS ve X-Işını arasındaki ilişki (Watts vd., 2003)

Kuantum Sayıları			Notasyon	
n	l	j	XPS	X-Işını
1	0	1/2	1s _{1/2}	K
2	0	1/2	2s _{1/2}	L ₁
2	1	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	1/2	3s _{1/2}	M ₁
3	1	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	5/2	3d _{5/2}	M ₅

Çizelge 3.1'de n , kuantum seviyesinin enerjisini belirleyen baş kuantum sayıdır. l , açısal momentum kuantum sayısıdır ve farklı kabuklar (s, p, d, f) farklı l numaralarını (0, 1, 2, 3) temsil eder. j , iç açısal momentum (spin) ve

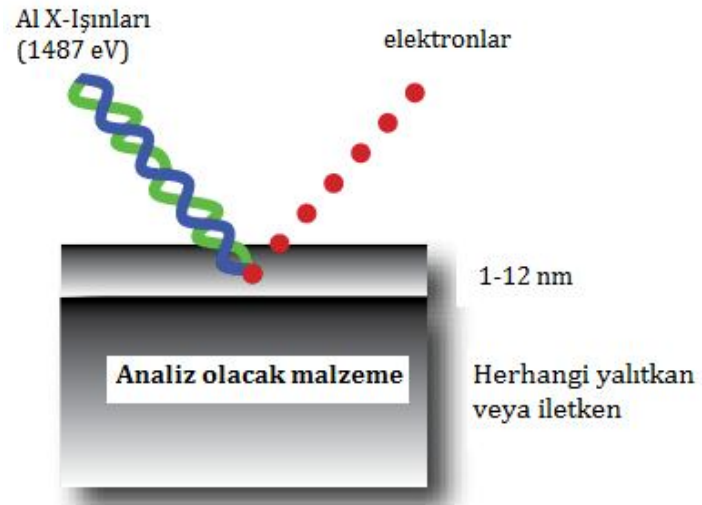
orbital açısai momentumun kombinasyonu olan toplam açısai momentum kuantum sayısıdır.

Çekirdek seviyesinden (örneğin en dış kabuk K durumu) bir elektron, gelen X-ışını ile karşılaşılır. X-ışını karşılaşığı elektronun saçılmasına sebep olur. Saçılan elektronun bağlanma enerjisi (BE) Denklem 3.23 ile verilmektedir.

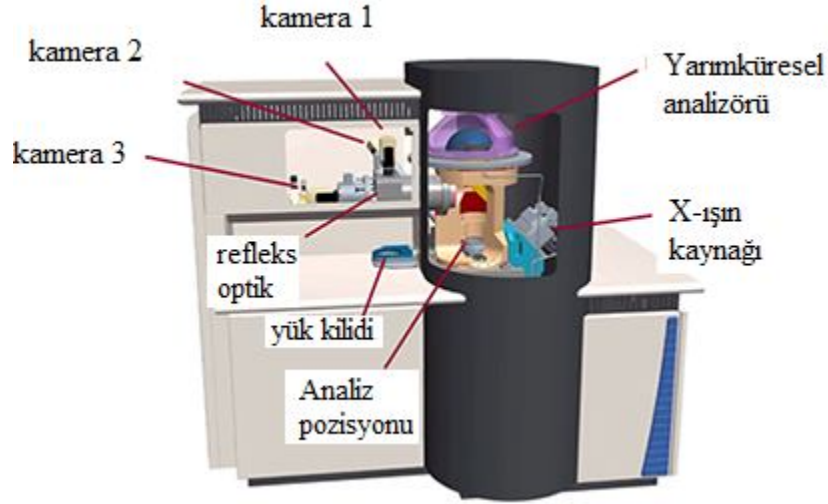
$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (3.23)$$

Denklem 3.23'de E_k , saçılan elektronun kinetik enerjisidir ve elektron enerji analizörü tarafından ölçülebilir. W , iş fonksiyonudur (Yang, 2012).

Şekil 3.35'de Al X-ışınlarının analiz edilecek nano malzeme ile etkileşmesi gösterilmektedir (Nanolab, 2015).



Şekil 3.35. Al X-ışınlarının nano malzeme ile etkileşmesi (Nanolab, 2015)



Şekil 3.36. XPS cihazı (ThermoScientific, 2015)

Şekil 3.36, XPS ölçümlerinin yapıldığı cihazın görünümüdür. XPS ölçümleri, Al K α X-ışın (1486.6 eV) kullanıldığı Thermo Scientific Marka cihazı ile yapıldı.

3.4.3. Boya Duyarlastırıcılı Güneş Gözeleri (BDGG) Üretimi

Önceden hazırlanılan BDGG'ye ait bütün katmanlar, sandviç şeklinde birleştirilerek BDGG aynı şartlarda üretilmiştir.

3.4.3.1.Çalışan Elektrot Hazırlanması

Önceden hazırlanan mp-TiO₂/Nb:TiO₂ filmlerdeki su buharı gibi atıkları mümkün olduğu kadar uzaklaştırmak için 450°C'de 10 dakika ısıtılmıştır ve ısıtma sonrasında (1:1) Asetonitril:t-Butanol çözgen içinde 0.5 mM konsantreli C₄₂H₅₂N₆O₄S₂Ru kimyasal formüle sahip Z907 ticari boya kompleksinin içine daldırmadan önce 80°C'ye kadar soğutulmuştur. Boya içine alınan elektrotlar 1 gün boyunca organik boyayı adsorplamıştır ve bir gün sonrası elektrotlardaki boya kalıntılarını temizlemek için Z907 boyasının çözgeni asetonitril içinde 10 dakika bekletilmiştir.

3.4.3.2. Karşıt Elektrot

Karşıt elektrot için 1.5×2.5 cm ebatlarda FTO cam kesilmiştir. İletken cam platinize edilmeden önce ultrasonik temizleyicide sırasıyla 15'er dakika aseton, isopropil alkol ve saf su ile temizlenmiştir. FTO iletken cam madde üzerine Pr-OH içinde 5 mM'lik H_2PtCl_6 çözeltisi, $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 'lik aktif alana yayarak 400°C 'de 15 dakika termal indirgeme yoluyla platinize edilmiştir (Li vd., 2009).

3.4.3.3. Katmanların Bütünleştirilmesi

Suryin kullanılarak karşıt ve çalışan elektrotların iletken yüzeyleri birbirine bakacak şekilde birleştirilerek sandviçlenilmiştir. Hazırlanan (0.6 M BMII, 0.1 M LiI, 0.05 M I_2 , (1:1) ACCN: Valeronitril içinde 0.5 M TBP) elektrolit, karşıt elektrot üzerinde açılan küçük bir alandan vakum altında BDGG içine nüfuz ettikten sonra bu alan, surynin üzerine koyulan cam ısıtılarak kapatılmıştır.

3.4.4. BDGG'in Analizi

Aynı şartlarda üretilen BDGG'nin fotovoltaiik performans, IPCE ve EIS analizleri yapılarak BDGG hakkında bilgiler kaydedilmiştir.

3.4.4.1. Fotovoltaiik Performansı

Fotovoltaiik performansın elde edilmesi için akım-gerilim (I-V) karakteristiğinin çıkarılması şarttır. Bunun için Keithley 2400 DC model güç kaynağı kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında hazırlanan bu standart şartlar altında (100 mW/cm^2 , AM 1.5 güneş ışığı yoğunluğunda) Keithley 2400 dijital ölçer ile labview programı kullanılarak hücrelerin fotovoltaiik performansları kaydedilmiştir.

Güneş simülatörü olarak 575 W MHG tür lamba kullanılmıştır. Işık yoğunluğu, Franhofer ISE'de kalibre edilmiş, bir referans hücre kullanılarak standart hale

(100 mW/cm²) getirilmiştir. Bahsedilen AM 1.5 güneş ışığı yoğunluğu bu güneş simülatörü ile sağlanılmıştır.

3.4.4.2. Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi (IPCE)

Kuantum verimi, güneş hücresinin üzerine gelen ışık (fotonların) sayısının üretilen yük taşıyıcı sayısına oranı IPCE'dir. %IPCE değerleri, bir güneş pilinin monokromatik kuantum verimlilikleri hakkında pratik bir bilgi verir. Monokromatörler Xe lambasından çıkan gökkuşağı renklerini kapsayan ışığı tek bir renkteki ışığa ayarlar. Bu yüzden monokromatör ışık tek bir dalgaboyuna sahiptir. Bu ışık lenslerle BDGG üzerine odaklanır. Standart güneş spektrumu altında güneş hücrelerinin fotoakım yoğunluğunu gösteren IPCE spektrası yazılım ile otomatik kaydedilir ve grafiklerle gösterilir. IPCE ölçümü hem DC hem de AC metod için mümkündür. BDGG'nin IPCE ölçümü DC modda yapılır. DC mod kullanımının sebebi BDGG iç yapısında seri dirence paralel iki büyük kapasitans elementidir. Bu kapasitanslar, BDGG'nin %IPCE değerinde azalmalara neden olacağı için DC mod ölçümüyle ihmal edilir (Chiba vd., 2006).

IPCE, belli bir dalgaboyunda pil üzerine düşen toplam foton sayısının dış devredeki üretilen elektronların sayılarına (akım) oranı Denklem 3.24 ile hesaplanılır.

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{elektron}(\lambda)}{n_{foton}(\lambda)} = \frac{I(\lambda)}{P_{ışık}(\lambda)} \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (3.24)$$

Denklem 3.24'de $I(\lambda)$, güneş pilinin λ dalga boyuna ait fotonun (ışığın) vermiş olduğu akım, $P_{ışık}(\lambda)$, bu λ dalga boyunda elde edilen güçtür (Zhang vd., 2008).

Tüm toplam IPCE dört işlemin bir ürünü olarak görülebilir; foton absorpsiyon verimi (η_{abs}), oksit içine elektron enjeksiyonu ($\eta_{enj.}$), elektron toplama verimi ($\eta_{top.}$) ve boya rejenerasyon verimidir ($\eta_{rej.}$).

$$IPCE(\lambda) = \eta_{abs.} \times \eta_{enj.} \times \eta_{top.} \times \eta_{rej.} \quad (3.25)$$

Bütün dört verim farklı dört özelliğe bağlıdır. Bir BDGG'nin boyanın ışığı soğurma verimi daha çok boyanın ışığı soğurma yeteneği ile belirlenir. Enjeksiyon verimi, boyanın LUMO seviyesinin yarı iletken oksitin iletkenlik bandı ile ne kadar iyi bağlandığının bir fonksiyonudur. Malzemeden daha uzağa enkesiyon edilen elektronlar muhtemelen daha az toplanacaktır çünkü onların taşınma zamanı ile ömürleri karşılaştırılabilir nicelikler sayesinde elektron yayılım mesafesi belirlenir. Ayrıca boyanın rejenerasyon verimi önemlidir, boya uzun süre oksitlenmiş halde kaldığı zaman taşıyıcı yarı iletken oksitten geri elektron transferine sebep olabilir (Lobato, 2007).

BDGG'de duyarlaştırıcının ışık toplama verimi, uyarılan boyadan yarı iletken iletkenlik bandına elektron enjeksiyonunun kuantum alanı ve geri kontakta elektronun toplanması %IPCE ölçümü ile belirlenilir (Halaoui vd., 2005). Kısaca soğurulan dalga boyuna göre verim ölçümüdür.



Şekil 3.37. IPCE cihazı (Enlitech, 2015)

Şekil 3.37'de kullanılacak %IPCE ölçümlerinin yapıldığı cihaz gösterilmektedir (Enlitech, 2015).

3.4.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi, AC gerilim (veya akım) uygulandığı zaman belirli bir açısal frekansta (ω) AC akımın (veya gerilim) ölçümüdür. Kompleks empedans, AC alan değişikliklerinin frekans ($f=\omega/2\pi$) değerine göre taranılır. Kompleks empedans Z ;

$$Z(\omega) = \frac{v(\omega)}{i(\omega)} \quad (3.26)$$

Denklem 3.26 ile tanımlanılır. Denklem 3.26'da $v(\omega)$ ve $i(\omega)$ değişen açısal frekans (ω) göre gerilim ve akım değerleridir.

Şekil 3.38, Zahner IM6 model Empedans analizörüdür (Zahner, 2015).



Şekil 3.38. EIS cihazı (Zahner, 2015)

Sıvı elektrolit güneş hücrelerinin eşdeğer devresi birkaç direnç ve kondansatörlerin kombinasyonu olarak tanımlanılır. EIS ölçümündeki amaç alternatif akımla karanlık ortamda BDGG'nin iç dirençlerinin tespitinin yapılmasıdır.

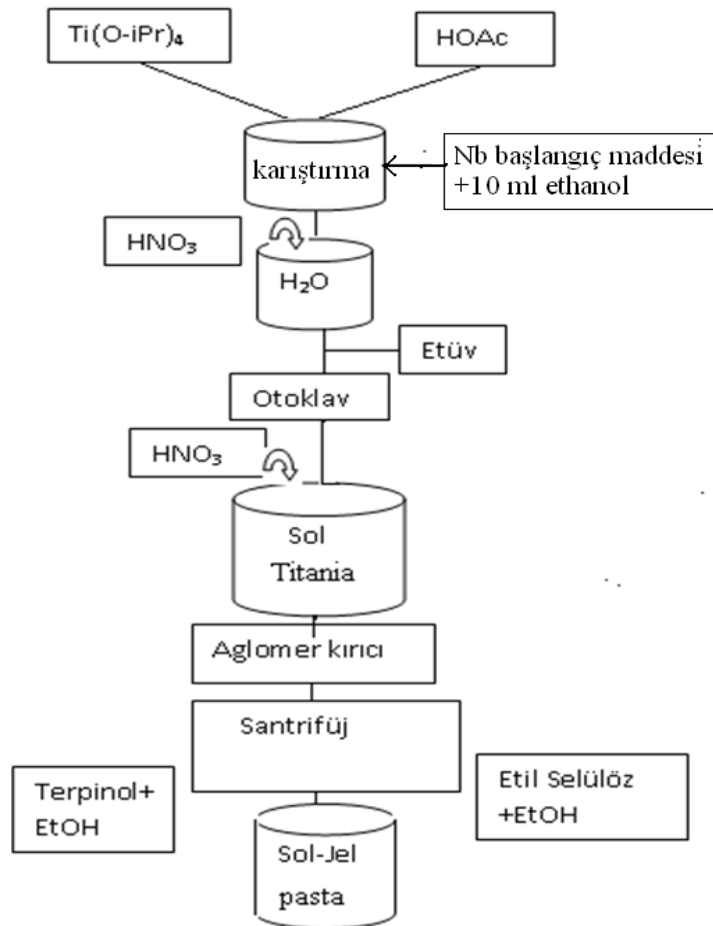
3.5. Deneyin Yapılışı

Deneyin yapılışı üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda elektronik cihazlardan BDGG üretiminde kullanılacak olan fotoanot malzemesinin sentezlenmesidir. İkinci kısımda ise bu sentezlenen nano malzemelerin özelliklerinin tanınması

için karakterizasyonunun yapılmasıdır. Sentezlenen nanomalzemelerin karakterizasyonu yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerini belirlemek için tüm nano malzemeler üzerine performe edilmiştir. Üçüncü kısımda, sentezlenen ve karakterizasyonu yapılmış nano malzemelerden BDGG üretilmesi ve analizlerinin yapılmasıdır.

mp- TiO_2 ve Nb: TiO_2 Sentezi:

Deneysel çalışmada mp- TiO_2 ve Nb: TiO_2 elde etmek için sentez metod olarak sol-jel kullanılmıştır.



Şekil 3.39. Sol-jel sentez yöntemi ile mp- TiO_2 ve Nb: TiO_2 sentezinin şematik gösterimi

Öncelikle başlangıç maddesinin modifikasyonu için 61.7 ml $Ti(O-iPr)_4$, 11.43 ml asetik asit (HOAc) üzerine yavaş yavaş eklenilir. Buz banyosu kabında olan 290 ml H_2O içerisine bu çözelti yavaş yavaş karıştırılarak ilave edilmesi ile

hidroliz gerçekleştirilmiştir. Bu işlem bittikten sonra süspansiyon çözeltisine 3.23 ml %100' lük nitrik asit (HNO_3) katılarak peptizleme gerçekleştirilmiştir. Peptizleme, aglomerleşmiş TiO_2 partiküllerinin dağılması esnasında partiküller arasında elektrostatik stabilizasyonu sağlamak için HNO_3 kullanılır.

Hazırlanan titanyum çözeltisi 78°C'lik etüvde 75 dakika kadar bekletilir. Etüvden aldıktan sonra eğer çözeltide azalma varsa çözeltiye toplam hacmin 370 ml oluncaya kadar su eklenir. Etüvden aldıktan sonra çözelti hidrotermal olarak tanecik büyütme için otoklava bırakılır. Otoklavda 12 saat süresinde 235°C'de muamele edilir. Otoklavdan aldıktan sonrası sol titanyum çözeltisine 1.44 ml %100'lük nitrik asit (HNO_3) katma işleminden sonra ultrasonik aglomer kırıcı kullanılarak (15 W, devir 2) yaklaşık 20 dakika süresinde homojenize edilmiştir. Elde edilen süspansiyonun katı ve su fazları santrifüj cihazında ayrılarak, su fazı etanol ile değiştirilmiştir. Son olarak karışım içerisine film kalitesini arttırmak amacı ile terpinol ve etil selüloz ilave edilmiştir. Ayrı beherde hazırlanan 85 ml terpinol ve 50 ml etanol karıştırılarak ilave edilir. Daha sonra 4.5 g etil selüloz (300 cps) ve 82 ml karıştırılıp son karışıma eklenilmiştir. Bütün malzemeler karıştırıldıktan sonra 500 ml'lik balona alınır. Rotary buharlaştırıcıda etanol uçurulur. Bu son aşamadan sonra mp- TiO_2 pasta, BDGG üretiminde kullanılacak fotoanotlar için sentezlenmiştir.

TiO_2 örgüsündeki Ti^{+4} iyonları, Nb^{+5} iyonlarıyla yer değiştirerek Nb katkılı TiO_2 nanomalzemeler sentezlenilmiştir. Öncelikle başlangıç maddesinin $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$ modifikasyonu için, 5.86 g, 1.2 g HOAc üzerine yavaş yavaş eklenilir. Ayrı bir beherde TiO_2 kristal yapısının içerisine doplanılacak olan %0.5, %1 ve %1.5 mol Nb çözeltisi hazırlanılır. Bu Nb çözelti, 10 mL etanol içerisinde %0.5 mol (28 mg), %1 mol (56 mg) ve %1.5 mol (84 mg) NbCl_5 ve %0.5 mol (26 μl), %1 mol (52 μl) ve %1.5 mol (78 μl) $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ ayrı sentezler için beherlerde karıştırılarak hazırlanılır. İki ayrı beherde hazırlanan titanyum ve niyobiyum çözeltileri birleştirilerek 24 saat boyunca karıştırılır. Bu karıştırılan çözelti buz banyosu kabında olan 30 mL H_2O içerisine yavaş yavaş ilave edilmesi ile hidroliz gerçekleştirilmiştir. Bu işlem bittikten sonra süspansiyon çözeltisine 0.323 mL %100'lük nitrik asit (HNO_3) katılarak

peptizleme gerçekleştirilmiştir. Peptizleme, topaklanmış (aglomerleşmiş) TiO_2 partiküllerinin dağılması esnasında partiküller arasında elektrostatik stabilizasyonu sağlamak için HNO_3 kullanılır.

Hazırlanılan titanyum çözeltisi 78°C 'lik etüvde 75 dakika kadar bekletilir. Etüvden aldıktan sonra eğer çözeltide azalma varsa çözeltiye toplam hacmin 50 ml oluncaya kadar su eklenir. Etüvden aldıktan sonra çözelti hidrotermal olarak tanecik büyütme için otoklava bırakılır. Otoklavda 12 saat süresinde 235°C 'de muamele edilir. Otoklavdan aldıktan sonrası sol titania çözeltisine 0.144 ml %100'lük nitrik asit (HNO_3) katma işleminden sonra ultrasonik aglomer kırıcı kullanılarak (15 W, devir 2) yaklaşık 20 dakika süresinde homojenize edilmiştir. Elde edilen süspansiyonun katı ve su fazları santrifüj cihazında ayrılarak, su fazı etanol ile değiştirilmiştir. Son olarak karışım içerisine film kalitesini arttırmak amacı ile terpinol ve etil selüloz ilave edilmiştir. Ayrı beherde hazırlanılan 7.95 g terpinol ve 5 ml etanol karıştırılarak ilave edilir ve 100 ml'lik balona alınır. Pasta sentezi olabilmesi için ikinci adım ise 0.45 g etil selüloz (300 cps) ve 10 ml etanol karıştırılıp son karışıma eklenilmiştir ve rotary buharlaştırıcıda etanol uçurulur. mp- TiO_2 pasta, kaplama yapılabilmesi için hazırdır. Sentezlenen pastalar iletken FTO cam üzerine doktor blade yöntemi ile kaplanılır.

Belirli %mol miktarlarda iki farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak Nb katkılı TiO_2 nanomalzemeler hidrotermal uygulamayı takip eden sol-jel metod ile sentezlenildi. Sentezde Nb^{+5} kaynağı için NbCl_5 (katı) ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ (sıvı) olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Böylece farklı başlangıç malzemelerinden elde edilen sentez ürünlerindeki farklılıklar ve benzerlikler karşılaştırılabilmiştir. Bu farklılık ve benzerlikleri tespit etmek için karakterizasyon sonuçlarından yararlanılmıştır. Elde edilen mp- TiO_2 ve Nb: TiO_2 nanogözenekli yarı iletkenler, BDGG'de yük transfer katmanı olarak kullanılmıştır. Üretilen BDGG analiz sonuçları da nanomalzemelerin karakterizasyon sonuçlarıyla karşılaştırılacaktır.

Sentezlenen nanomalzemelerin karakterizasyonu:

UV-Vis Spektroskopisi ile sentezlenen mp-TiO₂/Nb:TiO₂ nanomalzemelerin absorpsiyon ölçümü yapılabilmesi için FTO yüzeyi üzerine kaplanmıştır. Bu kaplama doktor blade metodu ile 6µ kalınlığında yapılmıştır. Kaplanan numuneler 450°C' de kül fırınında 60 dakika yakılmıştır. Kalınlık ölçümü Ambios Q1 marka Profilometre ile ölçülmüştür.

CV analizinde Asetonitril içerisindeki 0.1 M TBAPF₆ (tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat), destek elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Karşıt elektrotta Pt tel sayıcı elektrot olarak kullanılmaktadır. Referans elektrot Ag seçilmiştir. Çalışan elektrotta mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ kullanılarak elektrokimyasal hücre oluşturulmuştur. Tarama öncesinde çalışılacak potansiyel aralığında zeminin (background) yani destek elektrolit ortamının saf olduğuna karar vermek için ilk ölçümler alınır. Ayrıca yine her ölçüm öncesi, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnekten 10 dakika süre ile Ar gazı geçirilmiştir.

Başlangıç maddelerinden Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅/Nb(OEt)₅ kullanılarak sentezlenen mp-TiO₂ ve mol olarak %Nb:TiO₂ nano malzemeler 450°C'de sinterlenilmiştir. Bu nano malzemelerin AFM yüzey analizleri, mikroskopik 8×8 µm boyutunda tarama yapılmıştır. Elde edilen bu görüntüler WSxM bilgisayar programı kullanılarak 300 nm'ye kadar yakınlaştırılıp kaydedilmiştir. Ambios Q250 modellenli AFM cihazı kullanılmıştır.

SEM ile nano malzemelerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. SEM görüntüleri İYTE MAM'daki şu cihaz ile 500 nm çözünürlükte elde edilmiştir. EDX ile de nano yapı içindeki elementlerin ne kadar miktarlarda %ağırlık (%ağ.) ve %atomik (%at.) konsantrasyonlarda bulunduğunu tespit etmek için yapılmıştır. XPS analizi DEÜ laboratuvarlarında XRD için hazırlanılmış toz numunelerden alınmıştır. XPS analiziyle nano malzemelerin iç kabuklarındaki elektronların değişimi gözlenmiştir ve sentezlenen nano yapı içindeki elementlerin atomik konsantrasyonları tespit edilmiştir. XPS ve EDX analiz sonuçlarında elde edilen Nb konsantrasyonları katkılamanın olduğunu ispatlamak için karşılaştırılmıştır.

XPS ölçümleri, Al K α X-ışın (1486.6 eV) kullanıldığı Thermo Scientific Marka cihazı ile yapıldı. SEM analizleri için FEI Quanta 250 FEG markalı cihaz kullanıldı. EDX ölçümleri, Oxford Azteck marka EDX dedektörü ile yapıldı.

XRD ölçümleri için numunelerin kristal yapısı ve kristal büyüklüğünün tespit edilebilmesi için toz haline getirilmiştir. Bu numuneler cam lamlara konularak XRD cihazının örnek tutucularına yerleştirilir ve nano malzemelerin kristal yapısı 450°C ve 500°C'de farklı sinterleme sıcaklıklarında XRD analizi edilerek daha iyi karşılaştırılabilmektedir.

Üretilen BDGGler'in Analizi:

Önceden hazırlanılan BDGG'ye ait bütün katmanlar sandviç şeklinde birleştirilerek BDGGler aynı şartlarda üretilmiştir. Fotovoltaik performansının bulunması için akım-gerilim (I-V) karakteristiği AM 1.5 güneş ışığı altında elde edilmiştir. IPCE analizi DC modda monokromatik ışık altında 300 nm-850 nm dalga boyu aralığında ölçüm alınmıştır. Deneysel Elektrokimyasal İmpedans Spektrum (EIS) ölçümleri, 10 mV genliğinde uygulanan alternatif akımın 0.01 Hz-250 kHz frekans aralığında ve karanlık ortamda üretilen pile ait açık devre gerilimi uygulanarak yapılmıştır.

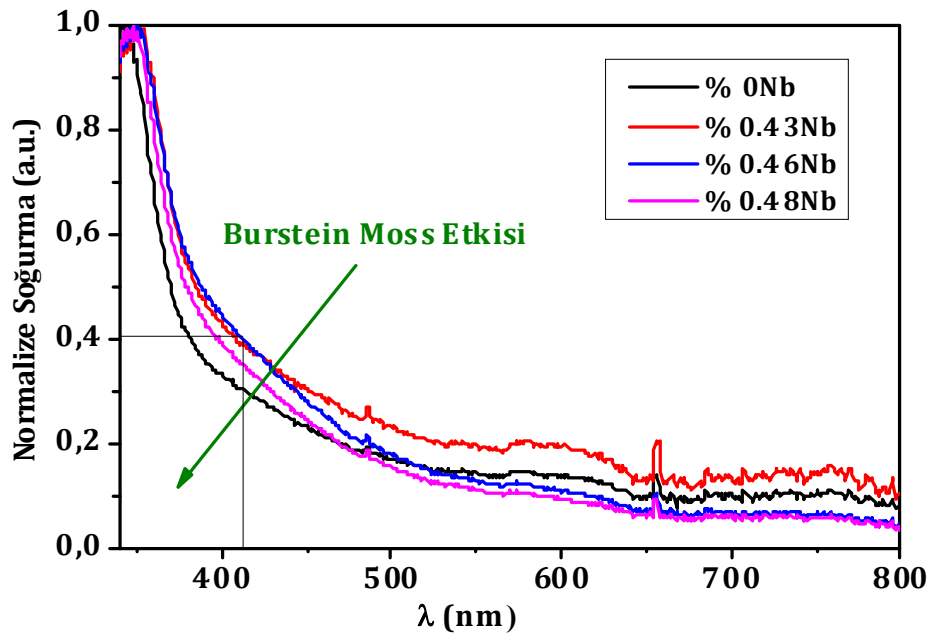
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu kısım, tez çalışması kapsamında sol-jel metotla sentezlenen katkılanmamış mezoporoz titanyum dioksit (mp-TiO_2 veya $\%0\text{Nb:TiO}_2$) ve $\% \text{mol}$ olarak farklı konsantrasyonlarda niyobiyum (Nb) katkılanmış titanyum dioksit ($\% \text{Nb:TiO}_2$) ile ilgili deneysel çalışmalara ait bulguları kapsamaktadır.

4.1. UV-Vis Spektroskopisi

$\text{mp-TiO}_2/\text{Nb:TiO}_2$ nano malzemelerin ışığı soğurma özelliğini belirlemek için 200-800 nm dalgaboyu aralığında UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır. Bu dalga boyu aralığından 330-800 nm arasındaki değerler dikkate alınarak soğurma grafikleri çizilmiştir.

Şekil 4.1'de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen $\%0$ Nb:TiO₂, $\%0.43$ Nb:TiO₂, $\%0.46$ Nb:TiO₂ ve $\%0.48$ Nb:TiO₂ nano malzemelerine ait soğurma grafiği verilmiştir.

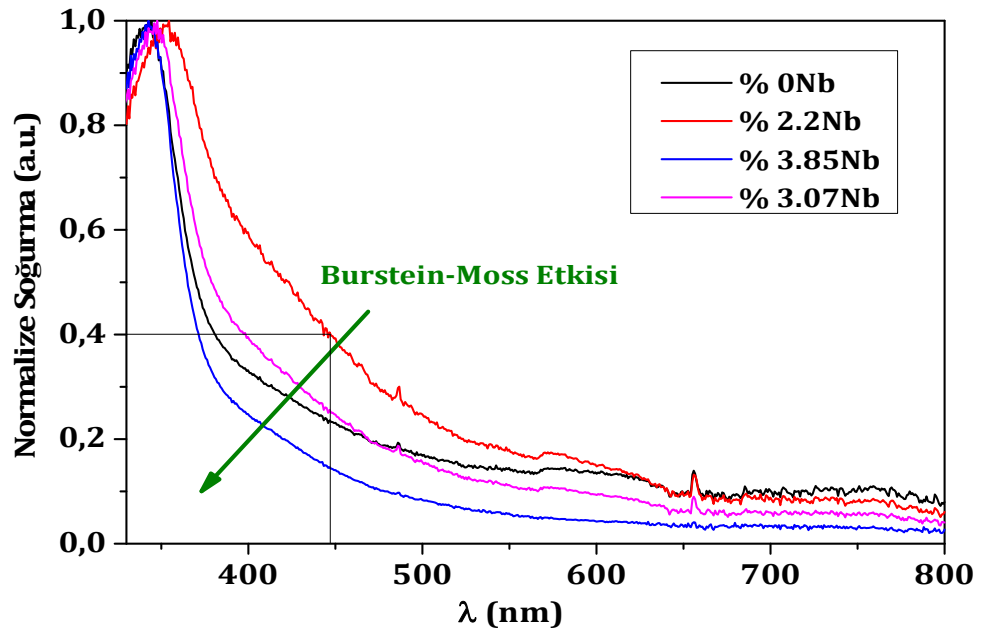


Şekil 4.1. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen $\%0$, $\%0.43$, $\%0.46$ ve $\%0.48\text{Nb:TiO}_2$ soğurma grafiği

Şekil 4.1'de spektrumun görünür bölgesinde 400 nm-500 nm dalga boyu aralığında bir soğurma gözlenilmektedir. TiO_2 'ye Nb^{+5} katkılanması sonucu Nb^{+5} 'den gelen ekstra d enerji seviyeleri ve oksijen kusurları yüzünden yeni band enerji seviyeleri oluşur. Böylece bu yeni enerji seviyeler elektronik geçişleri destekler ve E_{OBB} 'nin daralmasına sebep olur. Düşük Nb katkılama bu dalga boyu aralığında yoğun bir soğurma gözlenirken yüksek Nb katkılamlarda mp- TiO_2 'ye doğru soğurmada bir azalma olmuştur. Ayrıca %0.43Nb'nin spektrumun görünür bölgesinde, mp- TiO_2 'den daha güçlü soğurması vardır. %0.43Nb, görünür bölgede en güçlü soğurmaya sahipken UV bölgede ise en zayıf soğurmaya sahiptir. %0.46Nb: TiO_2 , mp- TiO_2 'ye göre 525 nm'den 800 nm'ye, %0.48Nb: TiO_2 'de ise 480 nm'den 800 nm'ye kadar soğurma katsayısında azalma olmuştur. Bu azalma, Niyobiyum (V) oksite (Nb_2O_5) ait enerji band boşluğunun yaklaşık 3.5 eV olmasından dolayıdır. TiO_2 'nin örgüsünde yüksek konsantrasyonda dağılan Nb_2O_5 , görünür bölgedeki soğurmayı azaltmıştır. %0.46 ve %0.48'de gözlenen görünür bölgedeki soğurma katsayısındaki bu azalma %0.43Nb katkılama miktarında gözlenmemektedir çünkü %0.43Nb diğerlerine göre çok düşük bir katkılama miktarıdır. %0.43Nb katkılamanın ışığı soğurması spektrumda kırmızı bölgeye kaymaktadır. %0.43Nb katkılanan TiO_2 'nin E_{OBB} değerinin daralması, soğurmanın spektrumda kırmızı bölgeye kaymasına sebep olur. Katkılamanın miktarı %0.43Nb'den %0.46Nb'ye arttırıldığında E_{OBB} değeri, %0.43Nb'ye göre biraz daha daralmıştır. Katkılamanın miktarı %0.48Nb'ye kadar arttırıldığında ise E_{OBB} 'de nispeten bir genişleme olmuş, soğurmanın spektrumda maviye doğru hafiften bir kayma olduğu gözlenmiş ama katkılamanın miktarı çok yüksek olmadığı için mor ötesi (UV) bölgeye tam bir geçiş gözlenmemiştir. mp- TiO_2 'ye ait UV-Vis grafiğinin 564 nm-644 nm dalga boyu aralığında bir pik görülmektedir. Bu pik, en düşük %0.43Nb katkılama daha belirgin hale gelmiş ve katkılama %0.46Nb'den %0.48Nb'ye arttırıldığında bu dalga boyu aralığındaki pik zayıflayarak hemen hemen kaybolmuştur. UV-Vis grafiğinde 0.4 normalize soğurma katsayısının dalga boyu karşılık bir teğet çizildi. Buradaki amaç, 400 nm-500 nm'deki soğurmanın en fazla hangi katkılamaa ait olduğunu göstermektir. Bu dalga boyu aralığında soğurma en fazla %0.46Nb'ye aittir ve normalize katsayısı 0.4'e karşı gelen dalga boyu 413

nm'dir. Diğer katkılamlarda bu karşılaştırma ise %0.43Nb için normalize katsayısı 0.4'e karşı gelen dalga boyu 397 nm ve %0.48Nb'nin 379 nm'dir. E_{OBB} değerinin daralmasına, bu dalga boyu aralığındaki değişim sebep olmuştur.

Şekil 4.2'de $Ti(OiPr)_4$ ve $Nb(OEt)_5$ ile sentezlenen %0 Nb:TiO₂, %2.2 Nb:TiO₂, %3.07 Nb:TiO₂ ve %3.85 Nb:TiO₂ nano malzemelerine ait soğurma grafiği verilmiştir.



Şekil 4.2. $Ti(OiPr)_4$ ve $Nb(OEt)_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂ soğurma grafiği

Şekil 4.1'de 564 nm-644 nm arasında görülen pik Şekil 4.2'de de görülmektedir ama %3.85 Nb:TiO₂'nin soğurma grafiğinde bu pik kaybolmuştur. TiO₂ örgüsüne mol olarak %2.2Nb katkılандığında soğurmanın görünür bölgeye doğru bir kayma ve optik band boşluk enerjisi (E_{OBB}) daralma olduğu Şekil 4.2'de görülmektedir. Görünür bölgenin 400 nm-500 nm dalga boyu aralığında soğurma olduğu Şekil 4.2'den anlaşılmaktadır. Bu dalga boyu aralığındaki soğurma %2.2Nb'de en fazla, %3.07Nb'de mp-TiO₂'ye doğru azalma olmuş ve %3.85Nb'de ise bu soğurma diğerlerine göre daha azdır. TiO₂'ye %Nb katkılamanın artması, görünür bölgede soğurmayı azaltırken UV ışık bölgesinde soğurmayı arttırması E_{OBB} 'nin genişlediğini göstermektedir. Ayrıca

%2.2 Nb:TiO₂, mp-TiO₂'ye kıyasla 650 nm'den 800 nm'ye kadar soğurma katsayısında bir azalma görülmektedir. Bu azalma %3.07 Nb:TiO₂'de 475 nm'den ve %3.85 Nb:TiO₂'de ise 385 nm'den 800 nm'ye kadar olduğu gözlenmiştir. Spektrumun görünür bölgesindeki soğurma katsayısındaki bu azalma NbCl₅ ile sentezlenen yüksek Nb katkılı nano malzemelerde de gözlenmiştir. Bu soğurma katsayısındaki azalma, niyobiyum (V) oksite (Nb₂O₅) ait enerji band boşluğunun yaklaşık 3.5 eV olmasından dolayıdır. Sonuç olarak Nb:TiO₂ filmler görünür bölgeden kızılötesi (IR) bölgeye doğru transparandır ama mor ötesi spektrum bölgesinde ise ışığı daha çok soğurucudur. Şekil 4.2 UV-Vis soğurma grafiğinde, %2.2Nb'nin 0.4 soğurma katsayısına karşılık gelen dalga boyu 461.3 nm ve E_{0BB} değeri 2.69 eV'dir. Şekil 4.1'de NbCl₅ ile sentezlenen %0.46Nb'nin 0.4 soğurma katsayısına ait dalga boyu 413 nm ve E_{0BB} değeri 2.76 eV'dir. Bu normalize soğurma katsayısı 0.4'e ait dalga boyu ne kadar büyükse E_{0BB}'nin de o kadar küçük olacağı anlamına gelmektedir. Bu dalga boyu aralığındaki değişim, E_{0BB}'nin daralması ve genişlemesine sebep olmuştur. Çizelge 4.1'de Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅/Nb(OEt)₅ ile sentezlenen mp-TiO₂ ve %Nb:TiO₂'nin E_{0BB} değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅/Nb(OEt)₅ ile sentezlenen mp-TiO₂ ve %Nb:TiO₂'nin E_{0BB} (eV) değerleri

NbCl ₅			Nb(OEt) ₅		
% Nb	λ(nm)	E _{0BB} (eV)	% Nb	λ(nm)	E _{0BB} (eV)
0	401.0	3.10	0	401.0	3.10
0.43	424.1	2.93	2.2	461.3	2.69
0.46	449.7	2.76	3.07	406.5	3.05
0.48	411.8	3.01	3.85	389.8	3.18

Çizelge 4.1'de verildiği gibi düşük %Nb katkılarında E_{0BB} daralırken yüksek %Nb katkılarında E_{0BB} genişlemektedir. E_{0BB}'deki bu genişleme yük yoğunluğunun artmasındandır.

4.2. Döngüsel Voltammetri(CV)

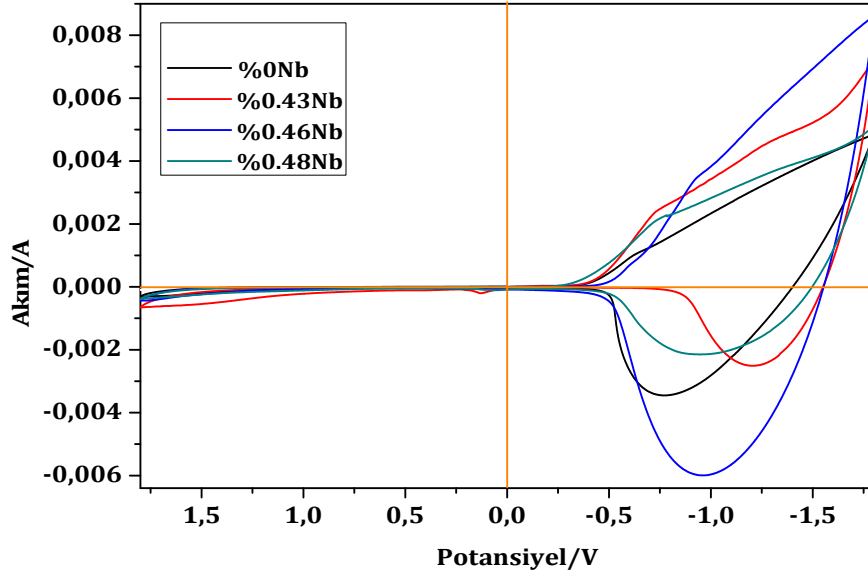
Döngüsel voltammetrinin başlangıç potansiyeli 0 olup ölçümlere ilk negatif bölgeden başlanılmış ve daha sonra pozitif bölgeden ölçümler devam ettirilip tekrardan döngü potansiyeli sıfıra geldiğinde CV ölçümü sonlandırılmıştır. CV ölçümleri +1.8 V ve -1.8 V potansiyel aralığında yapılmıştır ve tarama hızı 0.2 V/s'dir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzeme n-tip bir malzeme olduğu için ilk olarak negatif potansiyel bölgesi taranmaya başlanmıştır (Can, 2012). CV, negatif potansiyel bölgesinde tarama yapıldığı zaman indirgenme pikleri ile fermi enerjisi değişimlere açıklık getirilir. Pozitif bölgede taranıldığında ise yükseltgenme pikleri gözlenilir ve bu piklerde nanomalzemelerinin değerlik bandındaki değişimlere açıklık getirilir. Bu çalışma kapsamında değerlik bandındaki değişimler incelenilmemiştir.

İndirgenmenin başladığı potansiyelden daha negatif (katodik) potansiyel uygulandığı zaman katodik akım anodik akımdan daha büyük olur. Katodik akım pozitif akımdır ve bu akım uygulanan potansiyelle çalışan elektrota bağlı olan mp-TiO₂/Nb:TiO₂'nin indirgenmesi sonucu elektronların elektrolite akması ile meydana gelir. Negatif potansiyel bölgesinde anodik akım negatif akımdır ve ikinci fazdaki (genellikle elektrolit çözeltisi) bir veya birden fazla oksidasyon türlerinden oluşmuş elektronların çalışan elektrot (TiO₂/Nb:TiO₂) içine geriye akmasıdır.

Katkılanmamış malzeme yük nötrülüğünü korumak için eşit sayıda elektron ve oyuklara sahiptir. TiO₂ örgüsüne Nb katkılanınca ekstra elektronlar ve takibinde yeni enerji seviyeleri ilave edilir. Nb katkılanmayla kazanılan ekstra elektronlar oyukların sayılarını baskılar. Bu baskılamamanın anlamı, değerlik bandında oluşan oksijen oyuklarına (hollere) neden enerji seviyeleri doldurularak oyukların sayısının azalmasıdır.

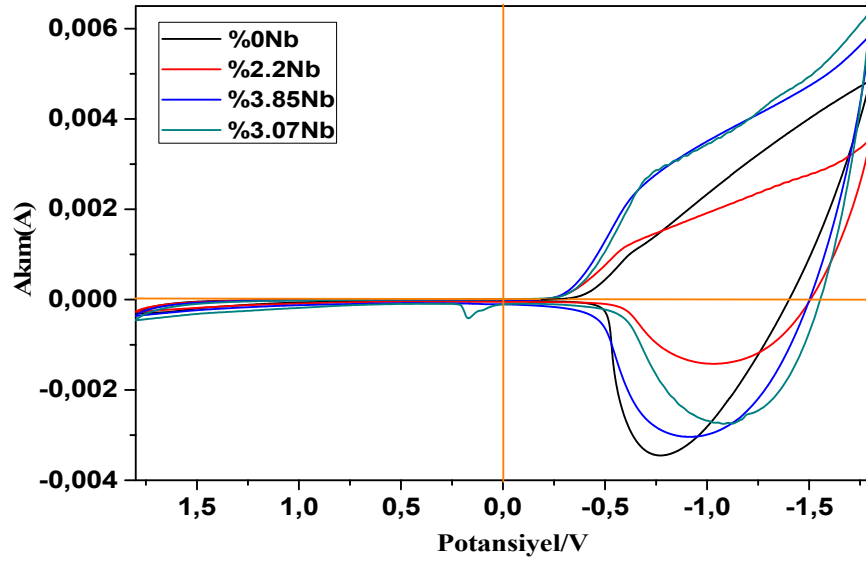
Şekil 4.3, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0 Nb:TiO₂, %0.43 Nb:TiO₂, %0.46 Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ nano malzemelerine ait CV grafikleridir.



Şekil 4.4. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂ CV grafiği

Şekil 4.3'de mp-TiO₂ örgüsüne katkılanan %0.43Nb:TiO₂, %0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂'ye eklenen yeni band-ıçerji seviyeleri ve serbest elektron eklenmesiyle elektron transfer özelliği ve dolayısıyla iletkenlik değişmiştir. Bu %0.43Nb:TiO₂, %0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ nano malzemelerden en iyi elektron transfer katmanı %0.46Nb:TiO₂ olduğu CV ölçümlerinden anlaşılmaktadır çünkü fermi seviyesi diğerlerine göre CBM'ye daha yakındır. %0.43Nb'nin CV grafiğinde, TiO₂'den elektrolite indirgenen elektronlar tekrar TiO₂'ye yükseltgenerek -0.8V gerilim noktasında CV döngüsü sonlanmıştır. Diğer %0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ nano malzemelerine göre %0.43Nb:TiO₂'de daha hızlı bir yükseltgenme olmuştur. %0.43Nb'nin elektronegatifliğinin yüksek olması yüzünden elektrolitteki elektronların TiO₂'ye difüzyonu daha hızlı olur ve buna bağlı olarakta elektron difüzyon katsayısı fazladır (Noma vd., 2008). %0.43Nb katkılamaadan dolayı TiO₂'nin yüzeyi pasivasyon olur ve elektron difüzyonu diğerlerine göre daha hızlıdır (Kogo vd., 2009). TiO₂'de yüzeyin pasivasyon olması tuzakların azalmasına neden olur (Ofir vd., 2006).

Şekil 4.4, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0 Nb:TiO₂, %2.2 Nb:TiO₂, %3.07 Nb:TiO₂ ve %3.85 Nb:TiO₂ nano malzemelerine ait CV grafikleridir.



Şekil 4.5. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO₂ CV grafiği

Şekil 4.4'de mp-TiO₂ örgüsüne katılanan %2.2Nb, %3.07Nb ve %3.85Nb nano malzemelerin CV akımları değişmektedir. %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ nano malzemelerden en iyi elektron transfer katmanı %2.2Nb:TiO₂'nin olduğu CV ölçümlerinden anlaşılmaktadır çünkü fermi seviyesi diğerlerine göre CBM'ye daha yakındır. %2.2Nb'nin %3.07Nb ve %3.85Nb'ye göre fermi seviyesi daha pozitif değerdedir.

Nb katılamayla TiO₂ örgüsüne yeni band içi enerji seviyeleri ve ekstra serbest elektronların ilave edilmesi CV akımının artmasına sebep olmuştur. Bu yüzden %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ nanomalzemelerinin %2.2 Nb:TiO₂'ye göre CV akımı daha yüksektir.

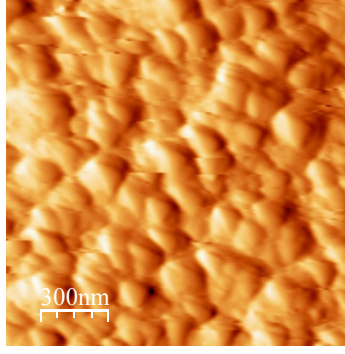
Çizelge 4.2. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen mp- TiO_2 ve %Nb: TiO_2 'nin fermi enerji seviyelerinin karşılaştırılması

NbCl₅			Nb(OEt)₅		
% Nb	E_{ind.}(V)	E_f(eV)	% Nb	E_{ind.}(V)	E_f(eV)
% 0	-0.42	-4.28	% 0	-0.42	-4.28
% 0.43	-0.45	-4.25	% 2.2	-0.38	-4.36
% 0.46	-0.50	-4.20	% 3.07	-0.34	-4.37
% 0.48	-0.40	-4.30	% 3.85	-0.31	-4.39

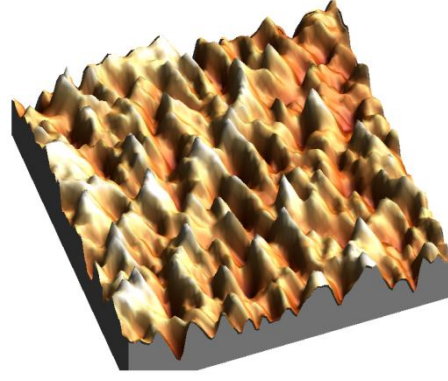
Çizelge 4.2'de NbCl_5 ile sentezlenen %0.43Nb ve %0.46Nb fermi enerji seviyeleri vakum skalasında pozitif değerce yer değiştirmiş yani iletkenlik band minimum (CBM) enerji seviyesine doğru yaklaşarak yukarı yükselmiştir. TiO_2 'ye %0.43Nb katkılama Ti^{+4} 'ü Ti^{+3} 'e indirgemıştır ve E_f 'yi pozitif değerce yer değiştirmiştir (Nguyen vd., 2014). %0.46Nb katkılama $\text{Ti}^{+3}/\text{O}_v$ yüzey kusurlarının oluşması E_f 'yi daha fazla pozitif değerce ve %0.48Nb katkılamada $\text{Ti}^{+3}/\text{O}_v$ yüzey kusurlarının azalması E_f değerini negatif olarak yer değiştirmiştir. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %2.2Nb, %3.07Nb ve %3.85Nb fermi enerji seviyeleri negatif değerce yer değiştirmiştir yani CBM'den uzaklaşarak VBM'ye doğru yaklaşmıştır. Nb katkılamayla genişlemiş E_{OBB} , Ti^{+4} - Ti^{+3} yüzey kusurlarının oluşmasını baskılar ve E_f değerini negatif olarak yer değiştirmesine sebep olur.

4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Başlangıç maddelerinden $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ kullanılarak sentezlenen mp- TiO_2 ve mol olarak %Nb: TiO_2 nano malzemeler 450°C'de sinterlenilmiştir. Bu nano malzemelerin AFM yüzey analizlerinde mikroskopik 8×8 μm genişliğinde görüntüler elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntüler WSxM bilgisayar programı kullanılarak 300 nm'ye kadar yakınlaştırılıp kaydedilmiştir.

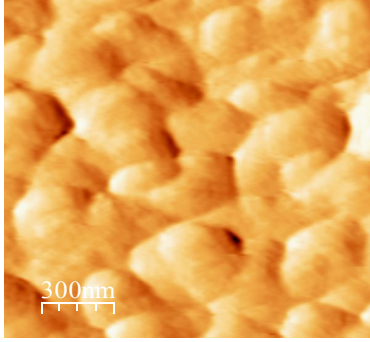


(a) iki boyutlu

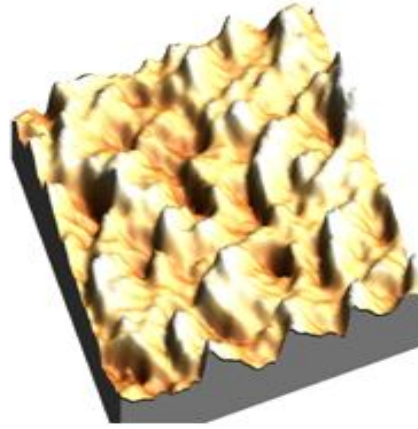


(b) üç boyutlu

Şekil 4.6. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ile sentezlenen mp- TiO_2 'nin iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

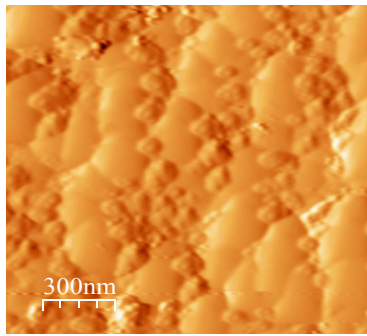


(a) iki boyutlu

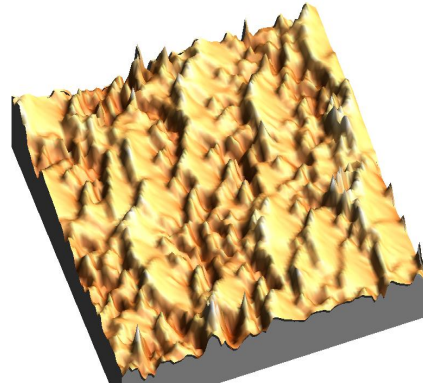


(b) üç boyutlu

Şekil 4.7. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.43Nb:TiO₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

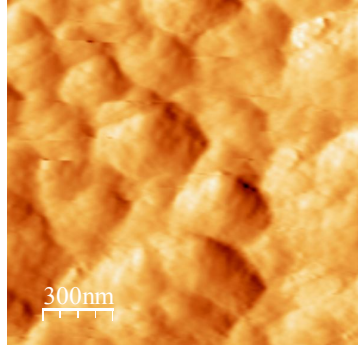


(a) iki boyutlu

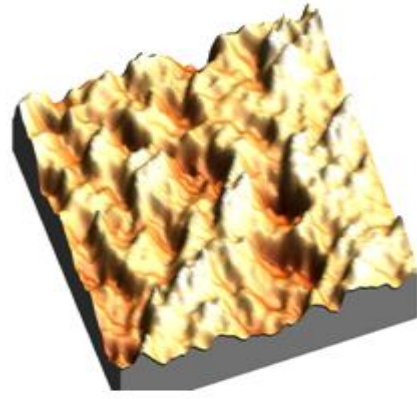


(b) üç boyutlu

Şekil 4.8. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.46Nb:TiO₂ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri



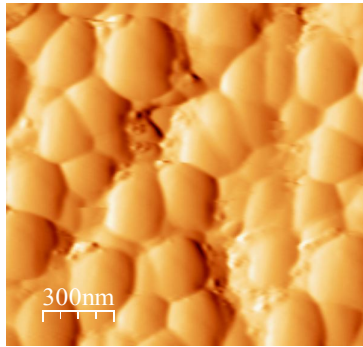
(a) iki boyutlu



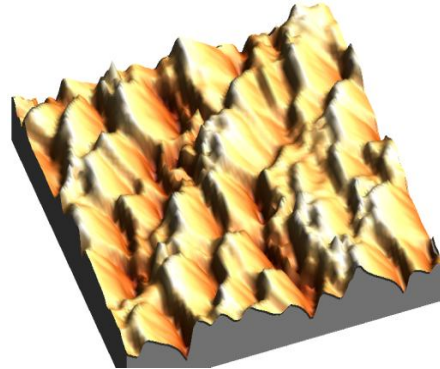
(b) üç boyutlu

Şekil 4.9. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen $\%0.48\text{Nb}:\text{TiO}_2$ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

TiO_2 örgüsüne Nb katkılamanın topaklanma üzerine etkisini incelemek için AFM ile yüzey analizi yapılmıştır. AFM görüntüleri incelendiğinde, mp- TiO_2 'ye göre $\%0.43\text{Nb}:\text{TiO}_2$, $\%0.46\text{Nb}:\text{TiO}_2$ ve $\%0.48\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemelerin yüzeyinde partiküllerin birbirine yaklaşılarak topaklanmış yüzey yapısı görülmektedir. $\%0.43\text{Nb}$ 'den $\%0.48\text{Nb}$ 'ye doğru katkılama miktarı arttırıldıkça partiküllerin arasındaki topaklanmanın çok değil ama topaklanmada hafif bir azalma olmuştur.

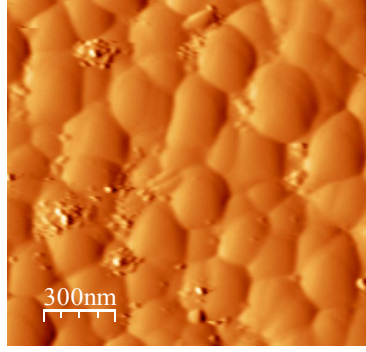


(a) iki boyutlu

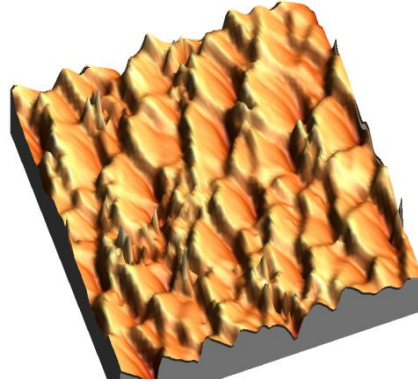


(b) üç boyutlu

Şekil 4.10. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\%2.2\text{Nb}:\text{TiO}_2$ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

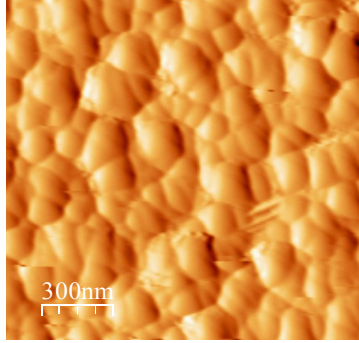


(a) iki boyutlu

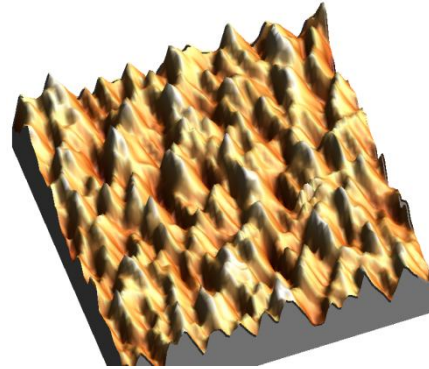


(b) üç boyutlu

Şekil 4.10. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\%3.85\text{Nb}:\text{TiO}_2$ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri



(a) iki boyutlu



(b) üç boyutlu

Şekil 4.11. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\%3.07\text{Nb}:\text{TiO}_2$ iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri

Farklı %mol oranlarda katkılama için $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesinin arttırılan miktarına (μl) bağlı olarak topaklanmanın azaldığı Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 AFM görüntülerinden anlaşılmıştır. Ama NbCl_5 başlangıç malzemesinin katkılama miktarına (mg) bağlı olarak topaklaşma yapıda fazla bir değişim olmadığı Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 AFM görüntülerinden gözlenmiştir. Buna sebep olarakta NbCl_5 başlangıç malzemesinin katı bir malzeme olduğu söylenebilir. NbCl_5 katı bir malzeme olduğu için katkılama miktarının (mg) artmasıyla hazırlanan titanyum çözeltisinin derişiminde değişiklik oluşturmaması topaklanmanın önlenmesi açısından etkisi fazla olmamıştır. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ sıvı bir başlangıç malzeme olması sebebiyle katkılama miktarının (μl) artmasıyla topaklanma üzerine pozitif etki yaparak topaklanmayı azaltmıştır.

BDGG'nin elektron transferi katmanı olan fotoanotların üretiminde kullanılan TiO₂ nano malzemelerinin tanecikleri birbirlerine yakınlaşarak aralarında iyi bir bağlantıya sahip olmaları gerekmektedir. Bu AFM karakteristiğinde gözlenen topaklanmanın sonucunda partiküllerin birbirlerine daha yakın olması partiküller arasında elektron transferinin bir dereceye kadar kolay olması beklenmektedir (Musa vd., 2012). Topaklanmanın çok olması boya adsorpsiyon alanını azaltacağından boyanın LUMO seviyesine uyarılan elektron sayısı azalır ve sonuçta fotoakım azalır. Bu azalma, BDGG'nin fotovoltaiik performansını düşüreceği için istenilmeyen bir durumdur. Bu topaklanmanın fazla olması TiO₂ partiküller arasında olan yük transfer direncini artırır ve yük taşınması daha düşük olur (Sedghi ve Miankushki, 2012).

Çizelge 4.3. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅/Nb(OEt)₅ ile sentezlenen mp-TiO₂ ve %Nb:TiO₂ film yüzeylerine ait RMS (nm) ve D (nm) karşılaştırması

NbCl ₅			Nb(OEt) ₅		
%Nb	RMS(nm)	D(nm)	%Nb:TiO ₂	RMS(nm)	D(nm)
% 0	0.23	13.5	% 0	0.23	13.5
% 0.43	0.16	9.90	% 2.2	0.11	11.6
% 0.46	0.12	10.3	% 3.07	0.15	11.0
% 0.48	0.10	10.7	% 3.85	0.12	11.1

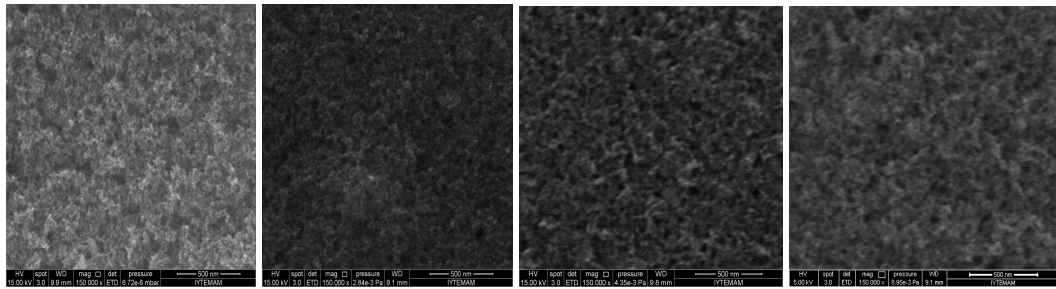
NbCl₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen nano malzemelerin kristal büyüklüğü (D) artarken yüzey pürüzlülüğü (RMS) değeri azalmıştır. Nb(OEt)₅ başlangıç malzemesine göre ise %2.2Nb katkılamaıyla kristal büyüklük 11.6 nm iken %3.07Nb ve %3.85Nb için küçülme durmuş yaklaşık 11 nm'de sabitlenmiştir. %3.07Nb ve %3.85Nb için kristal büyüklükleri aynıyken RMS değerleri farklıdır. Bu RMS değerlerinin farklı olmasının sebebi, %3.07Nb ve %3.85Nb mol oranlarında olması istenilen Nb katkılı titanyum çözeltisi hazırlanırken Nb(OEt)₅ başlangıç malzemesinden sırasıyla 78 µl ve 52 µl miktarlarında kullanılmasıdır.

4.3.1. SEM- EDX

Bu analizde iki kısım vardır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile öncelikle nano malzemelerin yüzey yapısı incelenmiştir ve daha sonra Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) dedektörü ile de bu nano malzeme yapısı içeriğindeki elementel kantitatif analizi yapılmıştır.

4.3.1.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İki farklı başlangıç malzemesi kullanılarak sentezlenen Nb:TiO₂ nano malzemelerin SEM görüntüleri, NbCl₅/Nb(OEt)₅ başlangıç malzemelerine göre gruplandırılarak karşılaştırılmıştır. SEM analizindeki elde edilen görüntülerin yakınlaştırılması 500 nm boyutundadır. SEM ölçümleri ETD dedektörü ile yapıldığı için daha çok yüzey hassasiyetine göre yorum yapılabilir.



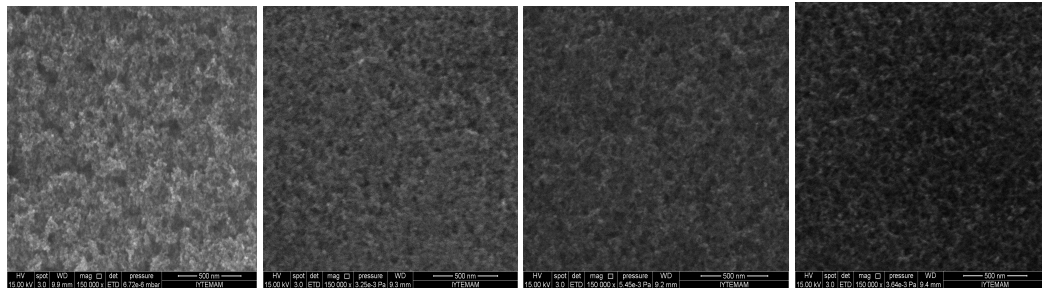
(a) mp-TiO₂

(b) %0.43Nb

(c) %0.46Nb

(d) %0.48Nb

Şekil 4.12. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen (a) mp-TiO₂, (b) %0.43Nb:TiO₂, (c) %0.46Nb:TiO₂, (d) %0.48Nb:TiO₂ SEM görüntüleri



(a) mp-TiO₂

(b) %2.2 Nb

(c) %3.85Nb

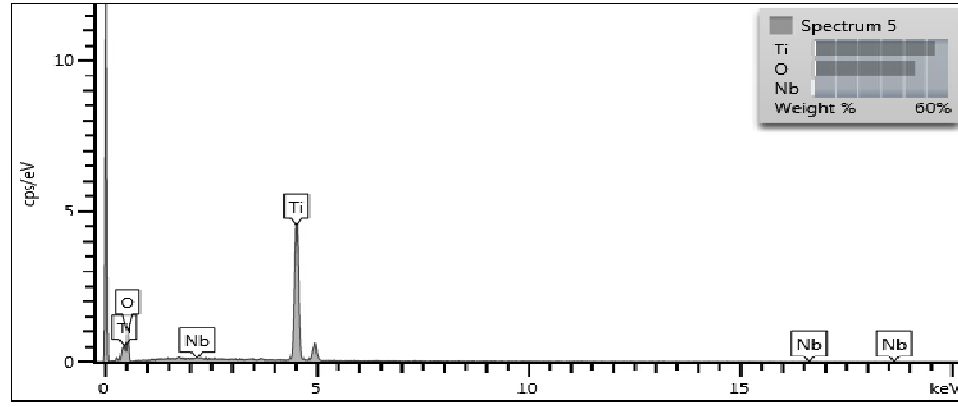
(d) %3.07Nb

Şekil 4.13. Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen (a) mp-TiO₂, (b) %2.2Nb:TiO₂, (c) %3.85Nb:TiO₂, (d) %3.07Nb:TiO₂ SEM görüntüleri

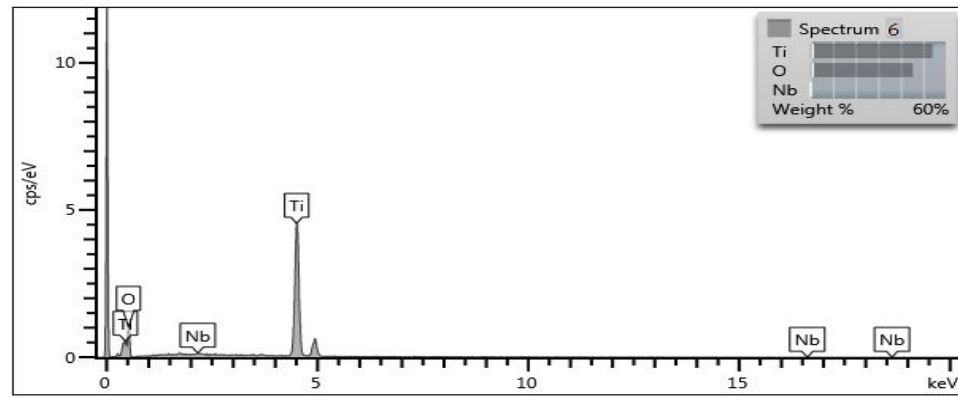
Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'den görüldüğü gibi mp-TiO₂ yüzeyi daha parlak görüntülenmiştir. mp-TiO₂'ye ait SEM görüntüsünün daha parlak görünümde olması, kristal büyüklüğünün diğer nano malzemelere kıyasla daha büyük ve partiküller arasında daha az topaklanmasındandır. Bu durum, yüzeyin porozite özelliğinin daha fazla olduğunu anlatır. Nb:TiO₂'nin kristal büyüklüğü, mp-TiO₂'nin kristal büyüklüğünden daha küçük olması yüzünden Nb:TiO₂'nin partikülleri arasında daha fazla topaklanma olmuştur. Topaklanma ise porozlu yapıyı azaltmıştır. SEM görüntüsü elde etmek için nano malzeme yüzeyi üzerine gönderilen elektron demeti, porozlu yüzeylerde daha çok atom ile etkileşecektir ve dolayısıyla daha fazla elektron saçılacağı için SEM görüntüleri daha parlak olacaktır. Bu elektron demeti daha az porozlu yüzeylerde daha az atomlarla etkileşeceği için daha az elektron saçılması, SEM görüntüsünün daha karanlık olmasına sebep olacaktır. İşte NbCl₅ ile sentezlenen %0.43Nb'den %0.48Nb'ye doğru kristal büyüklüğün artmasıyla SEM görüntülerinin mp-TiO₂'nin SEM görüntüsü gibi daha parlaklaştığı Şekil 4.12'de görülmektedir. Bunun sebebi ise kristal büyüklüğün artması porozite yapıyı arttırdığını göstermektedir. Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %2.2Nb'den %3.07Nb'ye doğru kristal büyüklüğün küçülmesiyle SEM görüntülerinin mp-TiO₂'nin SEM görüntüsüne kıyasla daha karanlık bir görünüme sahip olduğu Şekil 4.13'de görülmektedir. Kristal büyüklüğün küçülmesi partiküllerin birbirine daha yakın olması yüzünden porozite yapının azaldığı söylenebilir. %3.85Nb ve %3.07Nb katkılamlarda kristal büyüklükleri arasında 0.1 nm'lik bir fark vardır. %3.85Nb daha parlak bir SEM görüntüsüne sahiptir çünkü %3.07Nb'ye göre daha porozite bir yapıya sahiptir.

4.3.1.2. Enerji Dağılımlı X-Işın Spektroskopisi (EDX)

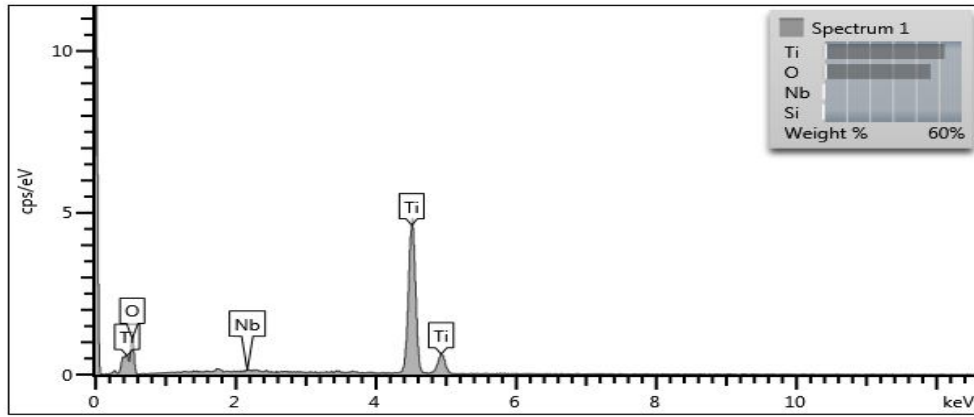
EDX, elektron görüntüsünün her bir pikselde tüm elementel X-ışın spektrumunu oluşturmak için katı bir malzemenin üzerine gelen elektron demetini rasterleme yaparak üretilen karakteristik X-ışınlarını toplar.



Şekil 4.14. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0.43Nb:TiO₂ EDX spektrumu



Şekil 4.15. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0.46Nb:TiO₂ EDX spektrumu



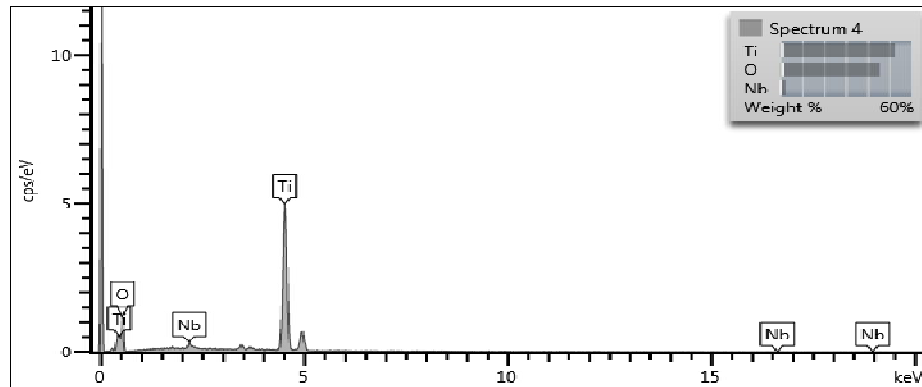
Şekil 4.16. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0.48Nb:TiO₂ EDX spektrumu

Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 EDX spektrumları incelenildiğinde 0.1-0.5 keV ve 4-5 keV aralığında (Bocardo vd., 2005) Ti'ye ait iki pik görülmektedir. 2-2.5 keV aralığındaki sinyal zayıf olsa da Nb atomlarının var olduğunu göstermektedir.

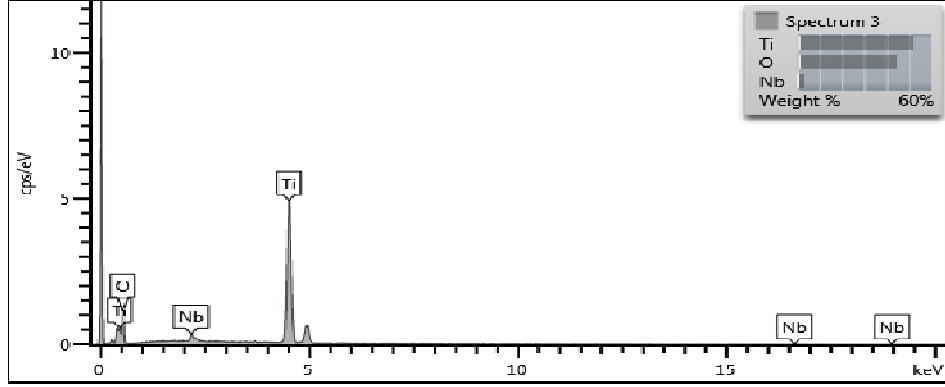
Çizelge 4.4. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb: TiO_2 pastaların EDX ölçümündeki %at. ve %ağ. oranları

%0.43 Nb			%0.46Nb			%0.48Nb		
Elem.	%ağ.	%at.	Elem.	%ağ.	%at.	Elem.	%ağ.	%at.
O	45.36	71.39	O	46.10	71.68	O	46.50	72.21
Ti	54.20	28.49	Ti	53.35	28.21	Ti	52.58	27.28
Nb	0.43	0.12	Nb	0.46	0.13	Nb	0.48	0.13
Topl:	100.00	100.00	Topl:	100.00	100.00	Topl:	100.00	100.00

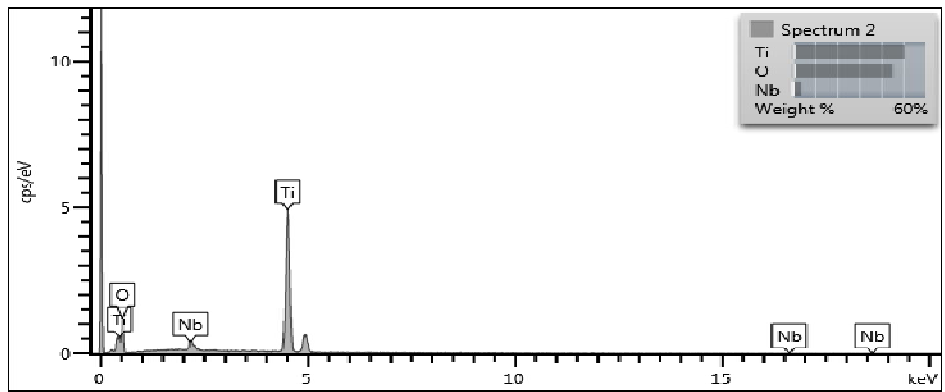
Çizelge 4.4'de NbCl_5 başlangıç malzemesinden üretilen Nb: TiO_2 nano malzemelerinin yapısını ihtiva eden O, Ti ve Nb elementlerinin %ağırlıklı (%ağ.) ve %atomik (%at.) konsantrasyonları verilmiştir. Nb katkılama arttıkça Ti'nin %ağ. ve %at. konsantrasyonunda azalma olmuştur. Bu azalma, katkılamanın Ti^{+4} ile Nb^{+5} iyonlarının yer değiştirme yöntemiyle yapıldığını göstermektedir.



Şekil 4. 17. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %2.2Nb: TiO_2 EDX spektrumu



Şekil 4. 18. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\%3.07\text{Nb}:\text{TiO}_2$ EDX spektrum



Şekil 4.19. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\%3.85\text{Nb}:\text{TiO}_2$ EDX spektrumu

Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 EDX spektrumları, 0.1-0.5 keV ve 4-5 keV aralığında Ti'ye ait iki pik göstermektedir. 2-2.5 keV aralığındaki sinyal zayıftır ama Nb atomlarının var olduğunu göstermektedir (Arbiol vd., 2002). $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\% \text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemelerinin EDX spektrumlarında 2-2.5 keV aralığındaki sinyalin piki NbCl_5 ile sentezlenenlere karşın daha belirgin olduğu görülmektedir. Çünkü $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen nano malzemelerde $\% \text{mol}$ Nb katkılama oranı NbCl_5 ile sentezlenenlere karşın daha fazladır.

Çizelge 4.5. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO₂ pastaların EDX ölçümündeki %at. ve %ağ. oranları

% 2.2 Nb			% 3.07Nb			% 3.85Nb		
Elem.	% ağ.	% at.	Elem.	% ağ.	% at.	Elem.	% ağ.	% at.
O	45.49	71.82	O	44.64	71.27	O	45.35	72.01
Ti	52.30	27.58	Ti	52.30	27.89	Ti	50.80	26.94
Nb	2.21	0.60	Nb	3.07	0.84	Nb	3.85	1.05
Top:	100.00	100.00	Top:	100.00	100.00	Top:	100.00	100.00

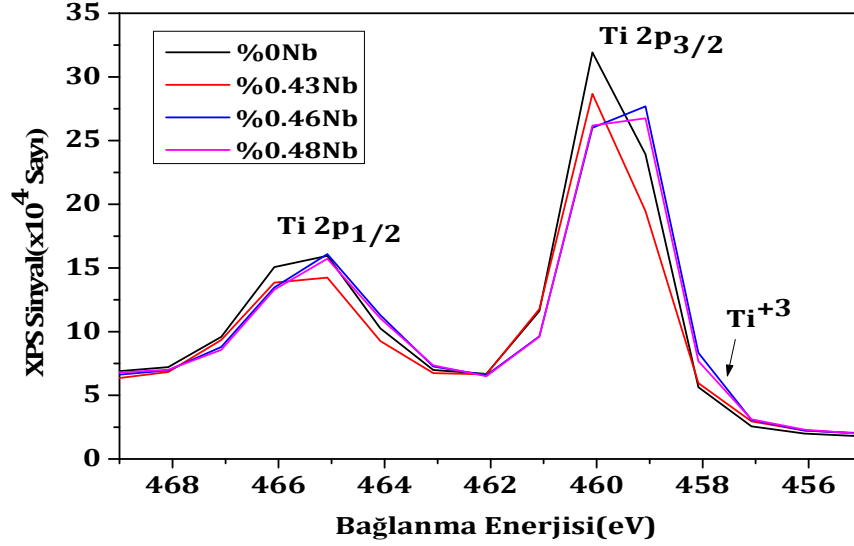
Çizelge 4.5'de $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesinden üretilen Nb:TiO₂ nano malzemelerinin yapısını ihtiva eden O, Ti ve Nb elementlerinin %ağ. ve %at. oranları verilmiştir. %2.2Nb ve %3.07Nb katkılama Ti'nin %ağ. oranlarında bir değişme gözlenmemiştir. Ama %3.85Nb katkılama Ti'nin %ağ. ve %at. oranlarda bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma, TiO₂'ye katkılanan %3.85Nb'de %2.2Nb ve %3.07Nb'ye göre Ti⁺⁴ ile Nb⁺⁵ iyonlarının yer değiştirme yöntemiyle daha fazla gerçekleştiğini göstermektedir.

4.3.2. X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS), nano malzemelerin yüzeyi, yakın yüzeyi ve arayüzey bölgesinde kimya değişimleri ve yüzey kimyasının nicel belirlenmesinde uygun bir analiz yöntemidir. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ farklı başlangıç malzemeleriyle TiO₂ örgüsüne Nb katkılanan nano malzemelerin XPS yüksek çözünürlükle spektrum çalışması yapılmıştır.

TiO₂ nano malzemede oksijene (O) ait elektronlar değerlik bandında yerleşik iken Titanyum (Ti) elektronları ise iletkenlik bandında yerleşiktir (Nyugen vd, 2014). Bu elektronların Bağlanma Enerjilerinin (BE) değişmesi Ti'nin farklı oksidasyon hallerinin yüzeyde olduğu ve TiO₂'ye Nb katkıldığı zaman Nb'ye ait BE aralığında XPS sinyali tespit edilirse Nb'nin nano malzemeye katkıldığı anlamına gelir.

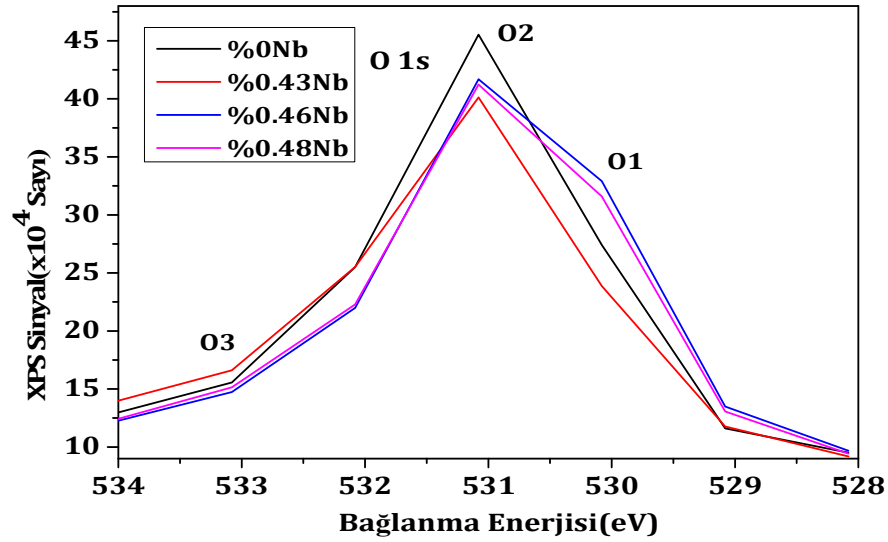
Şekil 4.20'deki grafik, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0 Nb: TiO_2 , %0.43 Nb: TiO_2 , %0.46 Nb: TiO_2 ve %0.48 Nb: TiO_2 pastalarının Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumlarıdır.



Şekil 4.20. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb: TiO_2 pastaların Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları

NbCl_5 ile sentezlenen %0.46Nb ve %0.48Nb katkılama miktarlarında 458 eV-457 eV BE aralığında Ti^{+3} 'e ait belirgin bir omuz görülmektedir (Yin vd., 2014). Bu katkılamalardan çok daha düşük katkılanan %0.43Nb'de Ti^{+3} oluşumu çok az oluşmuştur ve bu yüzden diğerlerine göre 458 eV-457 eV BE aralığında belirgin bir omuz görülmemiştir. %0.43Nb katkılamada %0.46Nb ve %0.48Nb katkılamadan farklı bir yüzey yapısı göstermiştir.

Şekil 4.21'deki grafik, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0 Nb:TiO₂, %0.43 Nb:TiO₂, %0.46 Nb:TiO₂ ve %0.48 Nb:TiO₂ pastalarının O 1s XPS yüksek çözünürlüklü spektrumlarıdır.

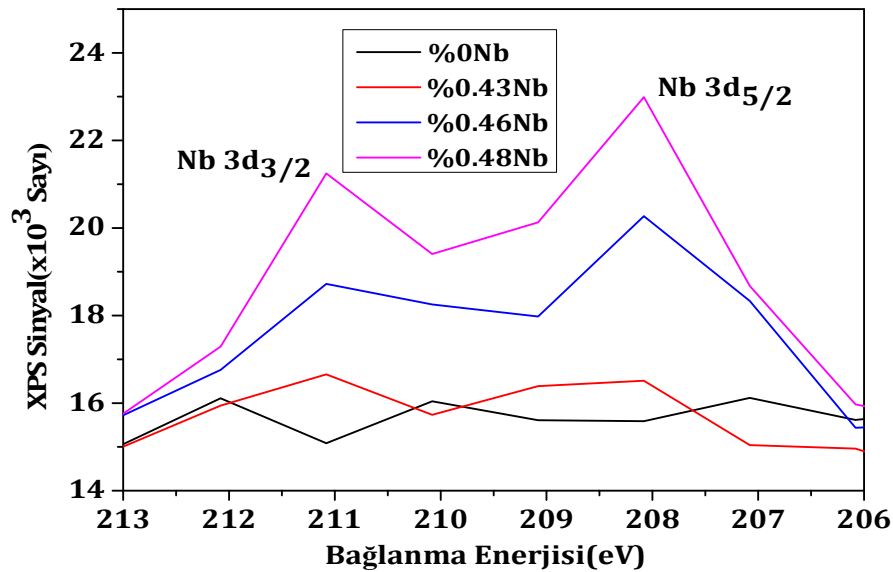


Şekil 4.21. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb:TiO₂ pastaların O 1s XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları

O 1s spektrumunda üç farklı O1, O2, O3 bileşenlerine ait sırasıyla 532 eV, 531 eV, 530 eV BE bulunmaktadır. O 1s spektrumunda düşük BE (O1), O-Ti-O, O-Nb-O veya Ti-O-Nb gibi bağları gösteren metal oksitlerin yapısında bulunan O⁻² iyonlarını belirtir. O 1s spektrumunda orta BE'deki (O2), Ti-O-Nb bağlanma örgüsündeki oksijen eksikliğini gösteren O⁻² iyonları ve -OH bağlanma türleriyle ilgilidir. Daha yüksek BE (O3), mp-TiO₂/Nb:TiO₂ nano malzemelerin yüzeyine kimyasal bağlanmayla tutunan veya ayrışan oksijen ve hidroksil (-OH) grupları ile ilgilidir. Yüzeyde adsorbe edilen O₂, güçlü elektronegatif özelliğinden dolayı iletkenlik bandı (CB) elektronları için tuzaklar gibi davranabilir ve bu yüzden oksit malzeme içinde elektrik iletkenliği azaltabilir (Zeng vd., 2010).

Şekil 4.21 grafiğinde TiO₂ kristal örgüsüne ilk düşük katkılanma oranı %0.43Nb O2 pikiinde keskin bir azalma gözlenmektedir. Şekil 4.20 grafiğinde Ti 2p XPS grafiği 458 eV-457 eV bölgesinde bir omuz vermiştir. Bu omuz yüzey kusurlarından Ti⁺³ oksidasyon halinin oluştuğunu ifade etmektedir. NbCl₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen nanomalzemelerin

%Nb konsantrasyonunun yüksek miktarlarında yüzey Ti^{+3} kusur oluşumu gözlenmiştir. O 1s grafiğinde maksimum pik 531 eV'dir. Ti 2p XPS grafiğinde 458 eV-457 eV bölgesinde gözlenen omuza benzer bir omuz O 1s XPS grafiğinde de 529-528 eV O1 bölgesinde gözlenmiştir. Bu omuzun anlamı Nb:TiO₂ örgüsü içinde oksijenin daha fazla bulunduğunu gösterir. Nb katkılama miktarı %0.46'dan %0.48'e arttırılınca oksijen konsantrasyonun arttığı gözlenmektedir. O2'deki pikindeki artma, Ti^{+3} kusur oluşumunun yanında oksijen boşluklarında (O_v) oluştuğunu ifade eder. Değerlik bandındaki oksijen konsantrasyonun artması yüzünden sonucu daha çok foton ile uyarılan elektronlar, iletkenlik bandına yerleşmiş Ti^{+4} 'ü Ti^{+3} 'e indirgemektedir. Böylece Ti^{+3} ile birlikte O_v meydana gelmiştir. İletkenlik band minimum (CBM) enerji seviyesinin yaklaşık 0.8 eV aşağısında ve dolayısıyla band boşluğunun içine yeni enerji seviyelerinin eklenmesi, Ti^{+3} 'ün oluşmasına diğer bir sebeptir. Ti^{+3} oluşumu iletkenlik bandında serbest yük yoğunluğunun artmasına neden olur ve elektronların taşınmasında önemli bir parametredir.



Şekil 4.22. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb:TiO₂ pastaların Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları

Şekil 4.22 grafiği, TiO₂ örgüsüne Nb katkılanıp katkılanmadığı eğer katkılındıysa ne kadar %Nb(at.) oranlarda katkılındığı hakkında bilgiler vermektedir. %0.43Nb:TiO₂ nanomalzemesine çok az Nb katkılama yapılmıştır.

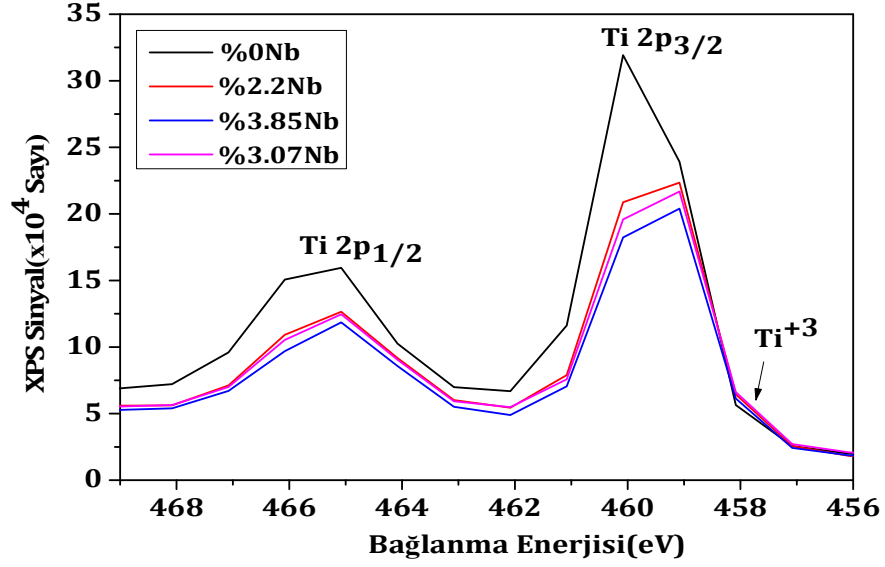
%0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ nano malzemelerinin Nb katkılama oranları %0.43Nb:TiO₂'nin Nb katkılama oranına göre daha yüksektir. Nb katkılamanın birbirlerine göre az veya çok olduğu yorumuna Şekil 4.22'deki Nb bağlanma enerjisine ait XPS sinyal değerlerinden ulaşılmaktadır.

Çizelge 4.6. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb:TiO₂ pastaların XPS ölçümündeki BE ve %at. oranları

%Nb*	Name	Peak BE	At. %
%0Nb	Ti2p	459.89	28.65
	O1s	531.08	71.35
%0.43Nb	Ti2p	459.92	26.30
	O1s	531.14	71.18
	Nb		
%0.46Nb	Ti2p	459.32	27.68
	O1s	530.96	69.94
	Nb		
%0.48Nb	Ti2p	459.33	27.45
	O1s	530.99	71.62
	Nb3d	208.43	0.93

Çizelge 4.6'da verilen %Nb* ile verilen oranlar, EDX ölçümünden elde edilen %ağ. TiO₂'ye Nb katkılamalardır. Çizelge 4.6'da verilen %0.43(ağ.) ve %0.46(ağ.) için XPS analizi ile %Nb(at.) miktarları tespit edilememiştir. Ama Şekil 4.22'de %0.43Nb:TiO₂ ve %0.46Nb:TiO₂'ye ait Nb 3d bağlanma enerjilerine ait XPS sinyalleri vardır. Bu piklerin olmasının anlamı TiO₂ örgüsüne Nb katkılama başarıyla gerçekleşmiştir. Nb miktarının tespit edilememesinin sebebi ölçümler toz halindeki numunelerden alındığı için Ar gazı ile yüzey temizlemesi yapılamamıştır. Bu temizleme amacı numune içindeki karbon fazlalığını azaltmaktır. Numunelerin fazla karbon ihtiva etmesi ve katkılamanında az olmasından dolayı Nb miktarı tespit edilememiştir. %0.48 (ağ.) Nb:TiO₂ nano malzemesi için TiO₂ örgüsüne %0.93Nb (at.) katkılama olduğu XPS ölçümü ile Nb'ye ait BE 208.43 eV'de tespit edilmiştir. XPS'deki %0.93Nb (at.) bu değer EDX ölçümü ile %0.15(at.)'dir. XPS ve EDX'in %Nb(at.) katkılama miktarlarında çelişkili sonuçlar bulunmaktadır.

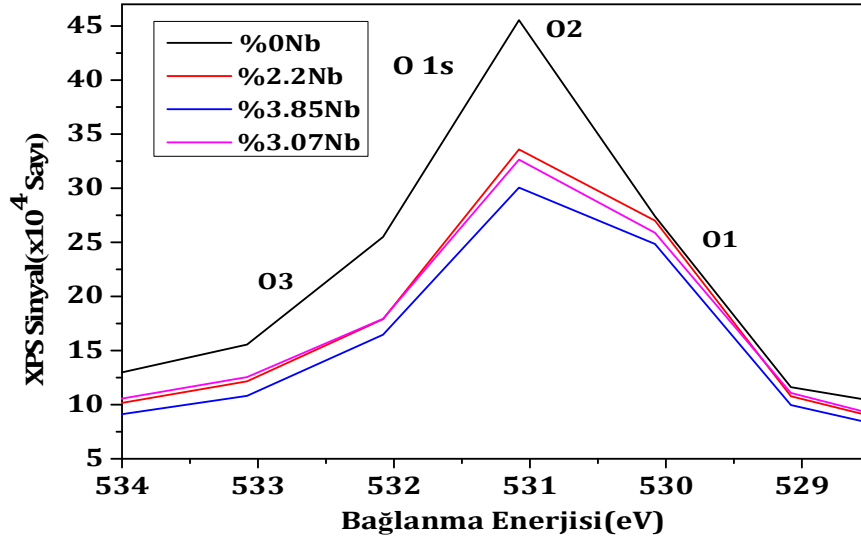
Şekil 4.23'deki grafik, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0 Nb: TiO_2 , %2.2Nb: TiO_2 , %3.07Nb: TiO_2 ve %3.85Nb: TiO_2 pastalarının Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumlarıdır.



Şekil 4.23. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb: TiO_2 pastaların Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları

Şekil 4.20'de 458 eV-457 eV BE bölgelerinde gözlenen omuz Şekil 4.23'de çok belirgin gözlenmemiştir. Aslında yüzey kusurlarından Ti^{+3} oksidasyon halinin ihmal edilebilecek seviyede olduğu görülmektedir. Yüzey Ti^{+4} oksidasyon halinin hemen hemen korunduğu görülmektedir. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen Nb: TiO_2 nano malzemelerin yüzeyinde, NbCl_5 ile sentezlenen nano malzemelere göre daha az Ti^{+3} oksidasyon haline sahiptir.

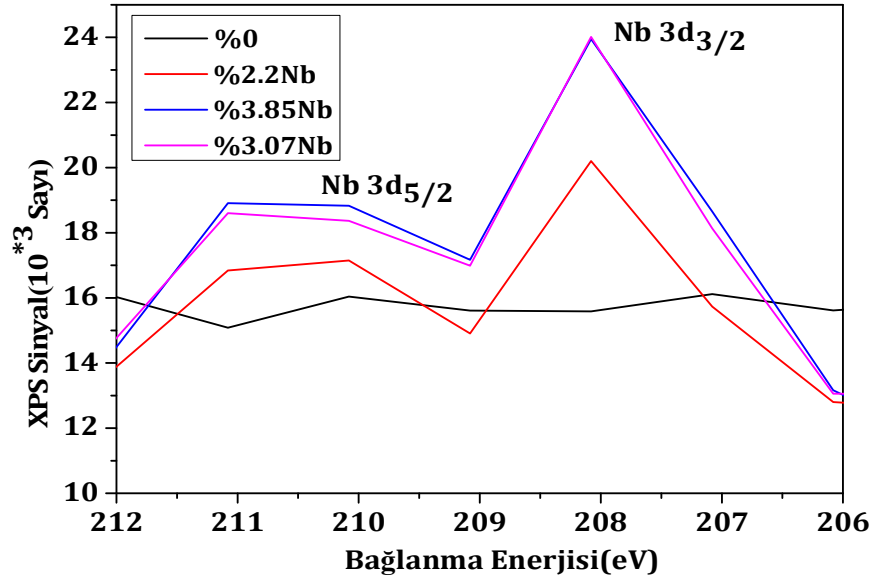
Şekil 4.24'deki grafik, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0Nb:TiO₂, %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ pastalarının O 1s XPS yüksek çözünürlüklü spektrumlarıdır.



Şekil 4.24. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂ pastaların O 1s XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları

Şekil 4.24 grafiğinde Nb katkılama %2.2'den %3.85'e kadar arttırıldıkça Oksijen (O) konsantrasyonun azaldığı görülmektedir. O 1s grafiğinde maksimum pik 531 eV'dir. O2 pikindeki azalma, Ti^{+3} kusur oluşumunun yanında oksijen boşluklarının (O_v) oluşmadığını ifade eder. O 1s XPS grafiğinde 529-528 eV O1 bölgesindeki pik azalmıştır. Bu azalma Nb:TiO₂ örgüsü içinde oksijenin daha az bulunduğunu gösterir. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen Nb:TiO₂ nano malzemenin Şekil 4.23 grafiğinde yok deneyecek seviyede yüzey Ti^{+3} oluşmuştur ve oluşan Ti^{+3} ile birlikte O_v oluşmadığı Şekil 4.24 ile tespit edilmiştir. Değerlik bandındaki oksijen konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte foton ile uyarılan elektronlarda azalacağı için iletkenlik bandında yerleşmiş Ti^{+4} 'ü Ti^{+3} 'e indirgeyememiştir. Bu yüzden iletkenlik bandında serbest yük yoğunluğu daha az olur.

Şekil 4.25 grafiği $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0Nb:TiO₂, %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ pastalarına ait Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumlarıdır.



Şekil 4.25. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂ pastaların Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları

Şekil 4.25 grafiği, TiO₂ örgüsüne Nb katkılanıp katkılanmadığı eğer katkılındıysa ne kadar %Nb(at.) katkılındığı hakkında bilgiler vermektedir. %3.07Nb ve %3.85Nb katkılanan TiO₂ nano malzemeleri yakın katkılar olduğu Şekil 4.25'de Nb'ye ait BE'sinin XPS sinyal değeriinden görölmektedir.

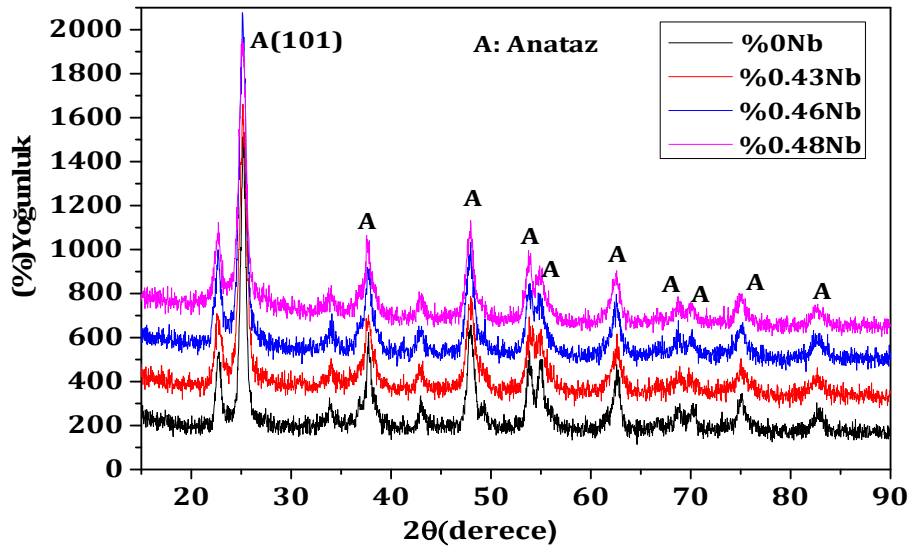
Çizelge 4.7. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂ pastaların XPS ölçümündeki BE ve %at. oranları

%Nb*	XPS	BE	% At.
%0*Nb	Ti2p	459.89	28.65
	O1s	531.08	71.35
%2.2*Nb	Ti2p	459.32	26.46
	O1s	530.96	69.52
	Nb3d	208.53	1.12
%3.85*Nb	Ti2p	459.30	26.77
	O1s	530.95	70.38
	Nb3d	208.36	1.80
%3.07*Nb	Ti2p	459.31	26.32
	O1s	530.98	72.23
	Nb3d	208.34	1.45

Çizelge 4.7'de verilen %Nb* ile verilen oranlar, EDX ölçümünden elde edilen %ağ. TiO₂'ye Nb katkılamalardır. EDX ve XPS %Nb at. miktarları, uyum içerisinde değildir. Tez kapsamında karakterizasyon sonuçları değerlendirilirken %Nb katkılama oranları EDX ölçümlerindeki %ağ. esas alınmıştır. Nb(OEt)₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen %3.85Nb:TiO₂ nano malzemenin EDX analizinde %1.05 (at.) bulunmuşken XPS analiziyle bu değer %1.80 (at.) bulunmuştur. Görüldüğü gibi EDX ve XPS miktarlarında çelişkili sonuçlar bulunmaktadır.

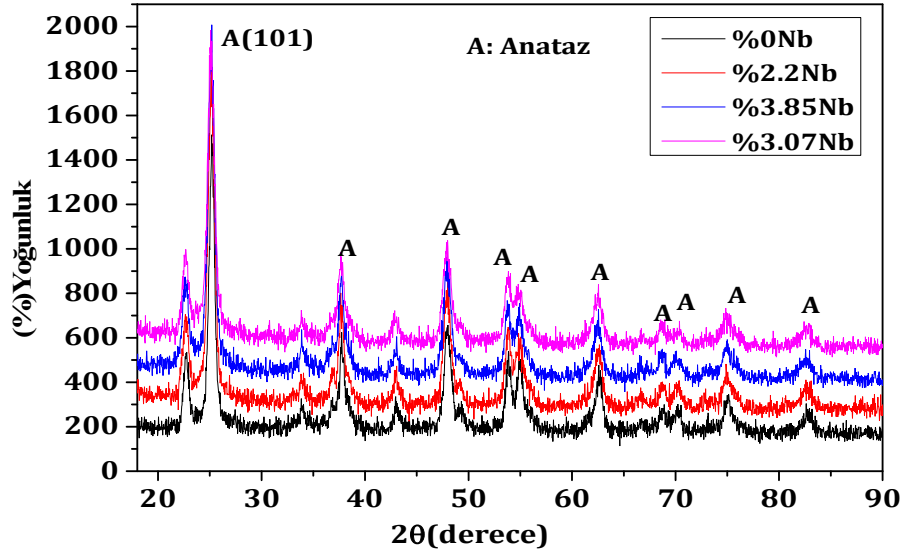
4.4. X-Işını Kırınımı (XRD)

Sentezlenen nanomalzemeler 450°C ve 500°C'de 30 dakika kül fırınında sinterlenilir. Daha sonra agat havanda iyice öğütülüp toz haline getirilir. Toz haline getirilen numuneler analiz edilmek üzere plastik kaplarda saklanır. Bu numuneler cam lamlara konularak XRD cihazının örnek tutucularına yerleştirilir ve nano malzemelerin kristal yapısı analiz edilir. XRD ölçümleri esnasında K_β filtresi kullanılmamıştır.



Şekil 4.26. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen 450°C'de sinterlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂ pastaların XRD grafiği

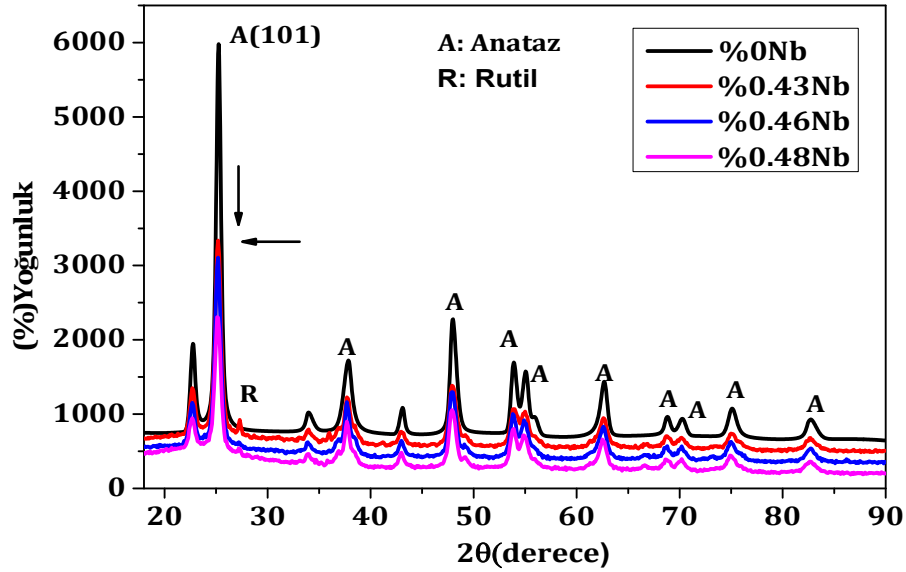
Şekil 4.26 incelendiğinde 25°'de anataz A(101) kristal yapısının yanında 23°'de küçük bir ayrı pik görülmektedir. XRD analizi ölçümleri esnasında 23° pik gözlenmesinin sebebi K_β filtresi kullanılmamasıdır.



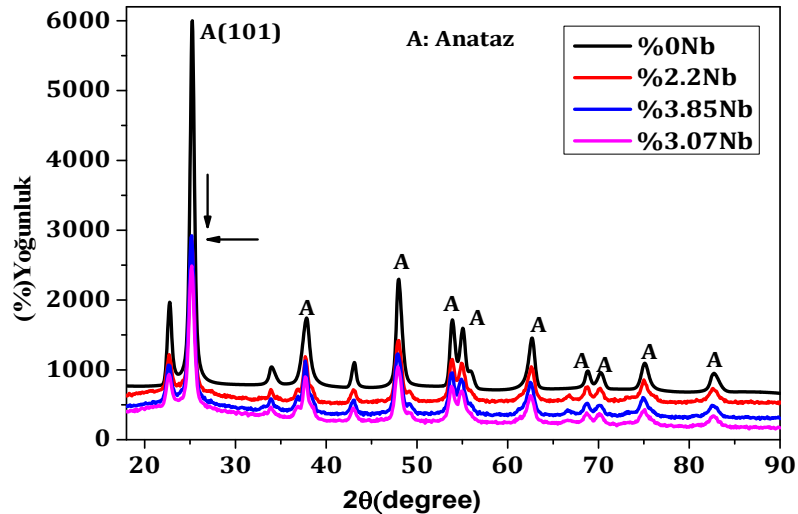
Şekil 4.27. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen 450°C'de sinterlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO₂ pastaların XRD grafiği

Şekil 4.27'de, Şekil 4.26'daki aynı kristal piklerinin olduğu görülmektedir. Şekil 4.26'daki gözlenen 23°'deki pikin gözlenmesinin sebebi K_β filtresi kullanılmamasıdır.

Şekil 4.28 incelendiğinde 27°'de rutil kristaline ait bir pik gözlenmektedir. NbCl₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen Nb:TiO₂ nano malzemeleri 500°C'de sinterlendiği zaman rutil kristal yapısına geçiş başlamıştır. Ayrıca belirgin olarak Nb:TiO₂ pastalarının XRD grafiklerinde Nb₂O₅ piki tespit edilmemiştir. Bunun sebebi de Nb katkılama oranı tespit edilemeyecek kadar çok düşüktür.



Şekil 4.28. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen 500°C'de sinterlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂ pastaların XRD grafiği



Şekil 4.29. Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂ pastalarının 500°C'de XRD grafiği

Şekil 4.29'da 500°C'de sinterlenen nano malzemelerin kristal yapısına ait pikler Şekil 4.27'de 450°C'de olan pikler ile aynı pikler gözlenmiştir. 500°C'de NbCl₅'de 27°'de rutil kristal yapısına geçişin başladığı gözlenirken Nb(OEt)₅'de ise 500°C'de rutile ait herhangi bir pik gözlenmemiş ve anataz kristal yapı korunmuştur.

Çizelge 4.8. 450°C ve 500°C'de TiO₂ kristaline Nb katkılamaıyla kristal boyutunun değişimi

%	450°C			500°C		
Nb	2θ	FWHM	D (nm)	2θ	FWHM	D (nm)
0(mp-TiO ₂)	25.3	0.7	13.52	25.3	0.7	19.9
0.43(NbCl ₅)	25.2	0.859	9.90	25.2	0.654	12.99
0.46(NbCl ₅)	25.2	0.79	10.30	25.2	0.64	13.19
0.48(NbCl ₅)	25.1	0.797	10.66	25.1	0.613	13.87
2.2 (NbEth.)	25.1	0.733	11.59	25.2	0.644	12.65
3.07(NbEth.)	25.1	0.772	11.01	25.2	0.681	12.48
3.85(NbEth.)	25.1	0.767	11.07	25.1	0.673	12.09

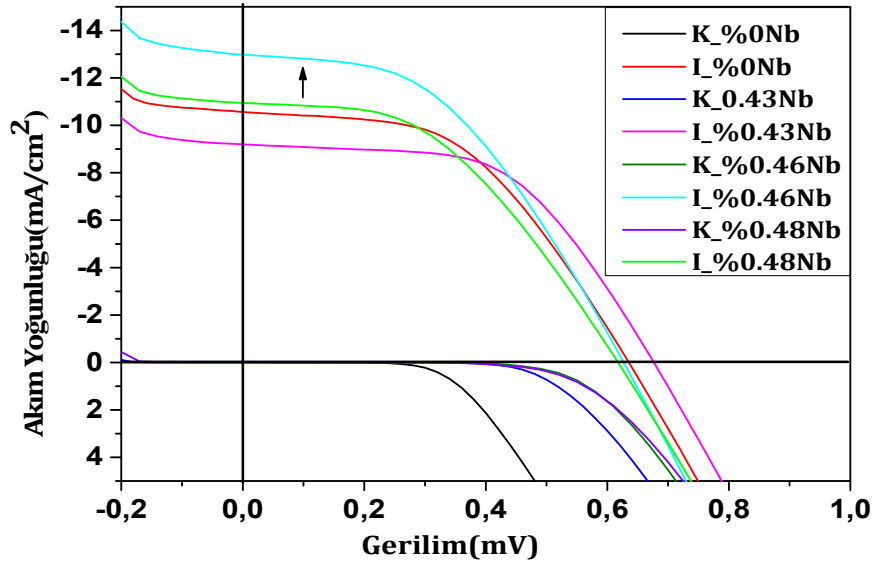
Çizelge 4.8'e bakıldığı zaman TiO₂ örgüsüne Nb katkılama kristal büyüklüğünde çok büyük değişikliklere neden olmasa da 0.5 veya 1 nm civarında değişikliğe sebep olmuştur. Nb(OEt)₅ ve NbCl₅ başlangıç malzemeleri ile TiO₂ örgüsüne Nb katkılanan nanomalzemelerin hem 450°C'de hem de 500°C'de sıcaklıklarda mp-TiO₂'ye göre kristal yapının küçüldüğü gözlenmektedir. Fakat bu iki farklı başlangıç malzemelerinin kendi aralarında kristal yapının etkisi farklı olmuştur. Katkılama %Nb mol oranına göre başlangıç malzemelerinin miktarının artmasıyla NbCl₅'de kristal büyüklük artarken Nb(OEt)₅'de tam tersi olarak kristal büyüklükte azalma olmuştur.

4.5. BDGG'nin Elektrik Karakteristiği

Üretilen BDGG'nin elektrik karakteristiği fotovoltaiik performansı, gelen fotonun akıma dönüşüm verimi (IPCE) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapılmıştır.

4.5.1.Fotovoltaiik Performansı

Nb⁵⁺ iyonları Ti⁴⁺ iyonları ile yer değiştirdiği zaman nano yapıda elektrik iletkenliğine katılan veya daha düşük enerji seviyelerini dolduracak ekstra serbest elektronlar oluşur. Daha fazla sayıda Nb⁵⁺ ile Ti⁴⁺ iyonları yer değiştirdiği zaman nano yapıya daha fazla band-ıci enerji seviyeleri ve ekstra serbest elektron kazandırılacaktır böylece direnç azalarak iletkenlik artmış olur. İstenilen fotoanot iletkenliğinin artması sonucu I_{sc}'de beklenen artma gözlenmiştir. Ama I_{sc}'deki artma veya azalma yüksek ve düşük %Nb katkılamaaya bağlı olarak değişmesi beklenmektedir. Bu çalışmada BDGG'in I_{sc} değerlerindeki değişim Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 grafiklerinden incelenmiştir.



Şekil 4.30. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin I-V grafiği

Şekil 4.30 NbCl₅ başlangıç malzemeleri ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin I-V grafiğir. Şekil 4.30 grafiğinde BDGG'ye ait karanlık (K) ve AM1.5 ışık (I) altında ölçülen I-V grafikleri bulunmaktadır.

Karanlık akım grafikleri incelendiğinde Nb katkılama %mol oranı arttırıldığında karanlık akımın azaldığı görülmektedir. Karanlık akımın azalmasının sebebi fermi seviyesinin pozitif değerde yer değiştirmesi yani iletkenlik band minimum (CBM) enerji seviyesine doğru yaklaşmasıdır. Şekil 4.35 grafiğine göre %0.43 ve %0.46Nb:TiO₂'ye ait BDGG'nin I_{sc} değerlerinde artış gösterirken %0.48Nb'nin I_{sc} değerinin düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca %0.46Nb'nin I_{sc} değeri diğer I_{sc} değerlerine göre en yüksektir. %0.46Nb katkılama ile yeni band-ıçi enerji seviyelerinin oluşması ve serbest yük yoğunluğunun artması sonucu E_f'nin iletkenlik bandına doğru pozitif değerce değişmesi elektron enjeksiyonunu geliştirmiştir.

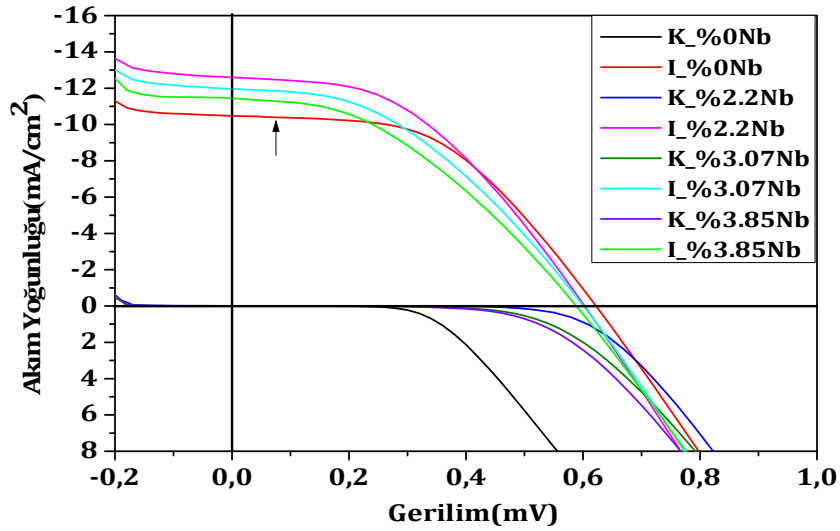
Çizelge 4.9. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin fotovoltaiik performans değerleri

% Nb*	t (μ)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0	6	640	10.6	48.8	3.3
0.43	6	670	10.1	53.0	3.6
0.46	6	640	13.0	44.5	3.7
0.48	6	610	10.9	46.0	3.1

*% Nb konsantrasyonlar EDX (% ağı.) değerleri

NbCl₅ başlangıç maddesi ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46, %0.48Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin fotovoltaiik performans değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9'da t (μ), mp-TiO₂/Nb:TiO₂ ile FTO üzerine kaplanılan fotoanotun kalınlığını vermektedir. V_{oc}, I_{sc}, FF ve η değerleri, BDGG'nin fotovoltaiik performanslarıdır. %0.46Nb:TiO₂'ye ait I_{sc} değeri en yüksektir. Çünkü Z907 boyasının LUMO ve TiO₂'ye ait E_f arasındaki fark azalmış, elektron enjeksiyonu için sürücü kuvveti artmıştır ve bu durum elektron enjeksiyon veriminin gelişmesine katkı sağlamıştır. Ama V_{oc} zıt davranarak düşüş göstermiştir. V_{oc}'deki azalma aynı şekilde FF'de de düşüş gözlenmiştir. %0.46Nb:TiO₂'ye ait pilin V_{oc} değerinin fermi seviyesi ile orantılı olarak artmasını beklerken V_{oc} değerinde bir düşüş gözlenmiştir. Yüzey Ti⁺³ kusurları arayüzeylerde elektron rekombinasyonuna sebep olacağına inanılır, bu yüzden % 0.46Nb:TiO₂ nano kristal elektrotlu BDGG'nin V_{oc} değerinde önemli ölçüde azalma olmuştur.

Ayrıca bu V_{oc} 'deki azalmaya sebep elektrolit (redoks çifti) ve Nb:TiO₂'nin iletkenlik bandı arasındaki sürücü kuvvetin artması yüzünden hızlı rekombinasyon gösterilebilir. Bütün BDGG'nin V_{oc} değerinde Nb katkılama ile V_{oc} düşüş gözlenmiştir. V_{oc} 'nin değişimi FF'yi etkileyeceği için FF'de de düşme gözlenmiştir ayrıca bu V_{oc} ve FF değerlerinin düşmesine sebep Nb katkılanan TiO₂'nin iletkenliğinin artmasıdır. %0.46Nb:TiO₂'nin iletkenliği daha yüksek olduğu için FF değeri de diğerlerine göre en küçüktür.



Şekil 4.31. Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin I-V grafiği

Şekil 4.31 Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %2.2, %3.07 ve %3.85'ye ait BDGG'nin I-V grafiklerini vermektedir. Şekil 4.31 grafiğine göre %2.2 Nb:TiO₂'ye ait BDGG'nin fotovoltaj verimi diğerlerine kıyasla en yüksektir. %2.2Nb'den sonra katkılama oranı %3.07 ve %3.85'ye kadar arttırıldığında I_{sc} ve η değerlerinin birlikte düştüğü gözlenmiştir. Karanlık akım grafiklerinden görüldüğü gibi yüksek Nb katkılama oranlarında karanlık akım artmıştır. TiO₂'nin iletkenlik band enerjisi (E_c) seviyesi LUMO'ya göre çok yüksek veya çok düşük bir pozisyonda olduğu zaman elektron enjeksiyonunun verimini açıklayan sürücü kuvvetinin (driving force) azalması I_{sc} 'nin düşük olmasına sebep olur (Barea vd., 2010). Yüksek Nb katkılama daha düşük enerji seviyeleri serbest elektronlarla doldurulmuştur ve daha yüksek enerji seviyelerine band-ici enerji seviyelerinin eklenmesi, elektron enjeksiyonunu etkileyen sürücü kuvvetin azalmasına sebep olmuştur. Aslında %3.85Nb:TiO₂ ve %3.07Nb:TiO₂ nano malzemelerinin iletkenlik band

enerji seviyelerinin spektrumun mor ötesi bölgesine doğru ötelenmesi, böyle nano malzemelerin spektrumun bu bölgesinde daha iyi bir fotokatalizör olduğunu gösterir ama bu durum elektron enjeksiyonunu daha da zorlaştırmıştır. Bu yüzden %3.85Nb:TiO₂ ve %3.07Nb:TiO₂'ye ait BDGG'nin I_{sc} değeri %2.2Nb:TiO₂'ye göre daha düşüktür.

Çizelge 4.10. Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin fotovoltaiik performans değerleri

%Nb*	t(μ)	Voc(mV)	Isc(mA/cm ²)	FF	η
0	6	640	10.6	48.8	3.3
2.2	6	610	12.6	43.7	3.4
3.07	6	610	12.0	40.8	3.0
3.85	6	580	11.5	40.5	2.7

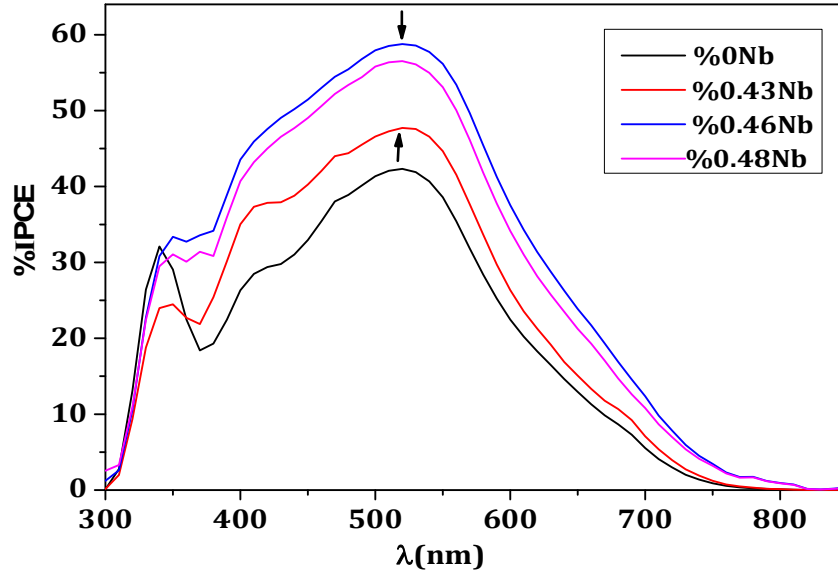
* %Nb konsantrasyonlar EDX (% ağı.) değerleri

Çizelge 4.10'da, Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO₂'ye ait BDGG'nin fotovoltaiik performansları verilmiştir. Çizelge 4.10'da FF ve V_{oc} değerlerinde orantılı bir azalma gözlenmektedir. NbCl₅'e ait BDGG fotovoltaiik performanslarında benzerlikler görülmektedir. Bu benzerlikler I_{sc} ile orantılı bir şekilde verimde artma veya azalma görülmüştür. Karanlık akım grafikleri incelendiğinde Nb konsantrasyon arttırıldığında karanlık akım artmaktadır. Karanlık akımın oluşma sebebi fermi seviyenin negatif değerde yer değiştirmesi yani iletkenlik band minimum (CBM) enerji seviyesinden uzaklaşmasıdır. En yüksek karanlık akım %3.85Nb'de gözlenmektedir. Bu yüzden %3.85Nb'nin V_{oc} değeri 580 mV. V_{oc} ve FF düşüşüne ikinci sebep Nb:TiO₂'de oluşan tuzaklar. Yüksek Nb katkılanan TiO₂'de Oksijen (O) ve Nb'un kendi aralarındaki dokuları arasında olan kusur kümeleri, elektronları tuzaklayan sığ p-tip alıcı (akseptör) enerji seviyelerini oluşturur ve böylece iletkenlik azalır (Tao vd., 2014).

4.5.2. Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi (IPCE)

Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi (IPCE) ölçümleri 300 nm-800 nm arasında üretilen bütün BDGG için yapılmıştır.

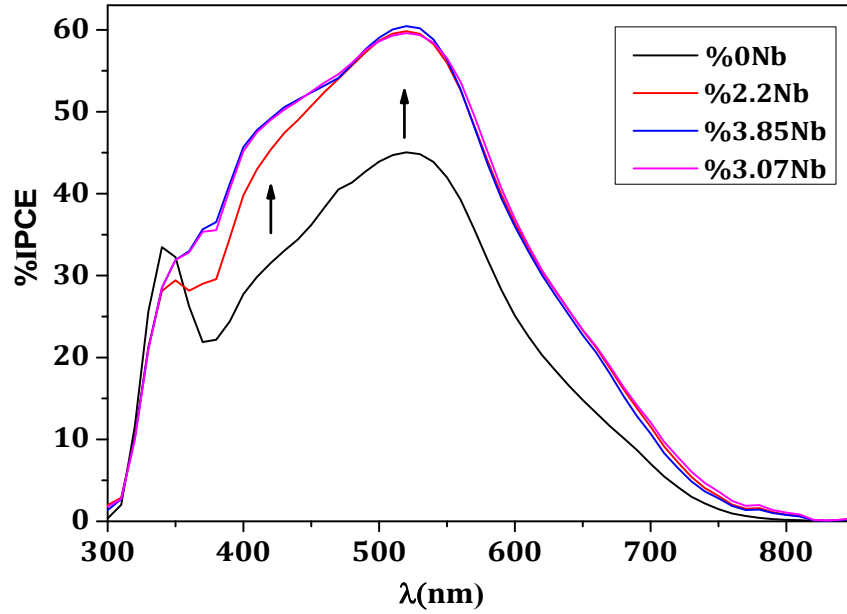
Şekil 4.32, NbCl_5 başlangıç malzemesi ile sentezlenen %0Nb:TiO₂, %0.43Nb:TiO₂, %0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin IPCE grafiğidir.



Şekil 4.32. $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ve NbCl_5 ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin IPCE grafiği

Şekil 4.32 incelendiğinde %0.43, %0.46 ve %0.48Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin mp-TiO₂'den üretilen BDGG'ye göre %IPCE verimleri artmıştır. Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin mp-TiO₂'den üretilen BDGG'ye göre daha iyi ışık topladığı özellikle de daha uzun dalga boylu fotonları yakaladığı %IPCE grafiklerinden görülmektedir (Hoang vd., 2013). %0.48Nb:TiO₂'nin %0.46Nb:TiO₂'ye göre %IPCE verimi azalmıştır. %0.48Nb:TiO₂'nin fotovoltatik performansı azalırken %IPCE verimide azalmıştır. %IPCE grafiklerinin 380 nm dalga boyunun altındaki bölgede Nb katkılanmanın etkisi çok belirgin görülmektedir. %IPCE ve I-V grafiklerinin verimlerindeki artış ve azalış Nb katkılanmayla orantılı olmaktadır. NbCl_5 ile TiO₂'ye Nb katkılanan nano malzemelere ait BDGG'nin IPCE ve I-V karakteristik analizleri ile üzerine düşen fotonun elektrona dönüşümü ve elektron transferinde pozitif ve negatif etkisi aynı olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.33, Nb(OEt)₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen %0Nb:TiO₂, %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin IPCE grafiğidir.



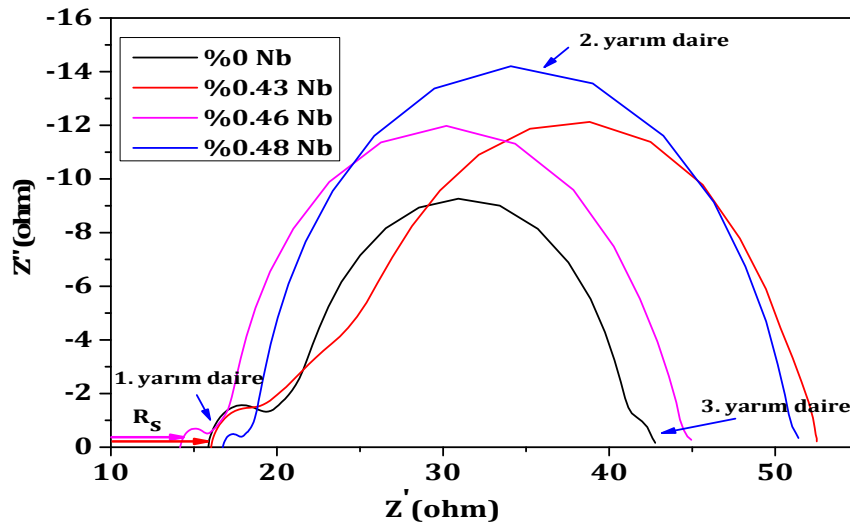
Şekil 4.33. Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin IPCE grafiği

Şekil 4.33 Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %0Nb:TiO₂, %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin IPCE grafiğidir. Şekil 4.38'den görüldüğü gibi Nb:TiO₂ ile üretilen pillerin %IPCE'si %Nb katkılama oranının artmasıyla artmıştır. Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 grafikleri incelendiğinde spektrumun kırmızı ve mor ötesi bölgelere doğru %IPCE grafiğinde bir genişleme olmuştur. Nb katkılama TiO₂'nin ışık toplama verimini arttırmıştır. IPCE grafiklerinde belirgin olarak 340 nm-400 nm ve 400 nm-480 nm dalga boyu aralığında verimde bir artış gözlemlendi. %2.2Nb:TiO₂'ye karşın %3.85Nb:TiO₂ ve %3.07Nb:TiO₂ ile üretilen BDGG'nin LUMO'dan Nb:TiO₂ iletkenlik bandına elektron transferi, UV bölgede daha verimli olmuştur. %3.07Nb ve %3.85Nb katkılamalarda UV bölgeye yakın band-İçi enerji seviyelerinin eklenmesi optiksel olarak pozitif etki oluşturmuştur ama akım-gerilim karakteristik grafiklerine bakıldığında bu durum elektron transferi açısından negatif etki oluşturmaktadır. Bu yüzden %IPCE ve I-V grafikleri farklı verimlerdedir. mp-TiO₂/Nb:TiO₂ ve Z907'nin ışığı soğurduğu dalga boyları IPCE grafikleri ile örtüşmektedir.

4.5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35, R_s ile birlikte üç yarım daireyi gösteren Nyquist grafiklerini vermektedir. R_s , FTO'nun tabaka direnci ve BDGG'nin omik kontak direncinin toplamıdır. Pilin omik kontak direnci FTO, mp-TiO₂/Nb:TiO₂ ve elektrolit arasındaki direncin toplamıdır. En küçük birinci yarım dairedeki $(Z')_1$, yüksek frekansta ölçülen değerdir. Orta frekansta ölçülen $(Z')_2$, en büyük olan ikinci yarım daireye aittir. Üçüncü yarım daire düşük frekansta elektrolitteki iyon yayılımı veya Nernst yayılım empedansı olan $(Z')_d$ 'dir. Kısaca Z_d 'ye, elektrolitin difüzyonu da denilebilir.

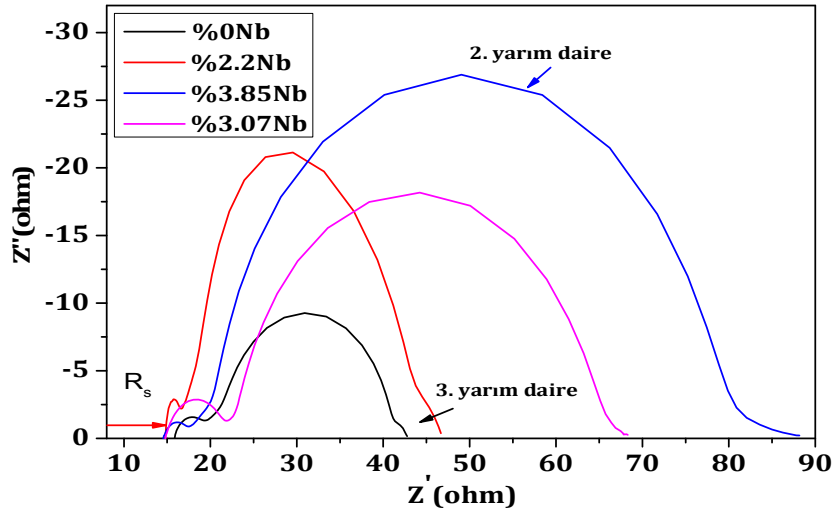
Nyquist grafiklerinde birinci yarım daire (FTO+Pt)/elektrolit, ikinci yarım daire mp-TiO₂-Nb:TiO₂/boya/elektrolit arayüzeylerindeki ve üçüncü yarım daire olan Nernst yayılım empedansı ise elektrolitteki yük transferleri ile ilgilidir. Bu arayüzeylerdeki yük transferi esnasında oluşan rekombinasyonun olup olmadığının ölçüsü, EIS analiziyle bulunan iç direnç değerlerinin yardımıyla yorumlanılabilir.



Şekil 4.34. Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ ile sentezlenen %0, %0.43, %0.46 ve %0.48 Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin EIS grafiği

Şekil 4.34, Ti(OiPr)₄ ve NbCl₅ başlangıç malzemeleriyle sentezlenen %0Nb:TiO₂, %0.43Nb:TiO₂, %0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ nano malzemelerden üretilen BDGG'nin EIS grafiğidir. Grafikte R_s değerleri sırasıyla 15.9 Ω , 16.1 Ω , 14.1 Ω ve

16.9 Ω 'dur. İkinci yarım dairenin rekombinasyon direnç $(Z')_2$ değerleri sırasıyla 18 Ω , 26 Ω , 24 Ω ve 31 Ω 'dur. Üçüncü yarım dairenin $(Z')_3$ değeri yaklaşık 2 Ω , 1.3 Ω , 1 Ω ve 0.8 Ω 'dur. %0.46Nb:TiO₂ ve %0.48Nb:TiO₂ nano malzemelerinden üretilen BDGG'nin EIS grafiklerinde $(Z')_3$ kaybolmuştur. %0.46Nb:TiO₂'nin diğerlerine göre R_s (14.1 Ω) değeri en düşük ve dolayısıyla da iletkenliği en yüksektir. Bu BDGG'nin fotovoltaiik performans değerlerinin en yüksek olmasında iletkenliğinin en yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 35. Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen %0, %2.2, %3.07 ve %3.85 Nb:TiO₂'den üretilen BDGG'nin EIS grafiği

Şekil 4.35, Ti(OiPr)₄ ve Nb(OEt)₅ başlangıç malzemeleriyle sentezlenen %0Nb:TiO₂, %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ nano malzemelerden üretilen BDGG'nin EIS grafiğidir. Şekil 4.35 grafiğinde %0, %2.2, %3.07 ve %3.85Nb:TiO₂'nin BDGG'nin toplam direncini veren R_s değerleri sırasıyla 15.9 Ω , 14.8 Ω , 14.8 Ω ve 14.8 Ω 'dur. %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂'den üretilen pillerin R_s değerleri aynı değerde kalmıştır. İkinci yarım dairenin rekombinasyon direnç $(Z')_2$ değerleri sırasıyla 18 Ω , 24 Ω , 38 Ω ve 52 Ω 'dur. Üçüncü yarım dairenin $(Z')_3$ değeri yaklaşık 2 Ω , 2 Ω , 0.5 Ω ve 0.3 Ω 'dur. Yüksek Nb katkılamalı TiO₂ nano malzemelere ait BDGG'nin EIS grafiklerinde $(Z')_3$ hemen hemen kaybolmuştur.

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada, BDGG üretiminde kullanılacak fotoanotlar için nano malzemeler sentezlenmiştir. Fotoanot nano malzemesi olarak mp-TiO₂ kullanılması tasarlanmıştır. Tezin amacı, yarı iletken bir malzeme olan mp-TiO₂ ile elde edilen fotoanotların iletkenliğini yükseltmek için metal iyon katkılama yaparak mp-TiO₂'nin elektronik yapısını modifiye etmektir. Bu amaç doğrultusunda hedef, TiO₂-LUMO arasındaki elektron transferini daha verimli hale getirerek I_{sc}'yi arttırmaktır. TiO₂'nin iletkenliğini arttırmak için TiO₂ örgüsüne katılacak metal iyon olarak Nb tercih edilmiştir. Çünkü Nb atomu diğer metallere göre daha etkili bir katkılama elemanıdır. TiO₂ örgüsüne Nb katkılama için NbCl₅ ve Nb(OEt)₅ gibi iki farklı başlangıç malzemesi kullanılmıştır. TiO₂'ye Nb katkılama yapıldığında TiO₂'nin kendisine ait özellikleri değişmektedir ve bu değişiklikleri tespit etmek için nano malzemelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarında, Nb:TiO₂ nano malzemelerinin %Nb katkılama oranlarına bağlı olarak farklılıklar ve benzerlikler gözlenmiştir. Bu farklı %Nb katkılama oranlarını elde etmek için başlangıç malzemelerinden NbCl₅ katı bir malzeme olduğundan mg ve Nb(OEt)₅ sıvı bir malzeme olduğu içinde µl konsantrasyonlarında, titanyum çözeltisine aynı miktarlarda katılmıştır.

TiO₂'ye Nb katkılanıp katkılanmadığı ve eğer katkılama yapıldıysa %Nb katkılama oranlarının ne kadar olduğunu tespit etmek için sentezlenen tüm nano malzemeler üzerine EDX ve XPS karakterizasyonları yapılmıştır. EDX analizinde %Nb katkılanması %ağırlıklı (%ağ.) ve %atomik (%at.) oranlarında tespit edilmiştir. XPS ölçümü ile de sadece TiO₂ örgüsüne katılanan %Nb (at.) oranları bulunmuştur. Bu EDX ve XPS karakterizasyon sonuçlarında, NbCl₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen Nb:TiO₂'de Nb(OEt)₅ ile sentezlenenlere göre daha az %Nb katkılama yapıldığı görülmüştür. TiO₂ örgüsüne Nb katkılama, Nb(OEt)₅ başlangıç malzemesi ile daha verimli olduğu gözlenmiştir. XPS ve EDX ölçümlerindeki %Nb katkılama oranlarının sonuçları birbirleriyle çelişkilidir. Bu çelişkili sonuç, partiküllerin kabuktan çekirdeğe doğru Nb katkılama oranlarında bir değişimin (gradyan) olduğunu açıklamaktadır. Chandiran vd. (2010), çalışmalarında TiO₂'ye katılanan Nb oranı EDX

ölçümünde %1.4Nb bulmuşken XPS ölçümüyle %2.0Nb bulmuşlardır. Bu çalışmada da XPS ve EDX analizlerinde %Nb (at.) katkılama oranlarında çelişkili sonuçlar bulunmuştur. NbCl₅ başlangıç malzemesi ile TiO₂'ye %0.48Nb (ağ.) katkılanan bu oran EDX analizinde %0.13Nb (at.) iken XPS ölçümünde bu değer %0.93Nb (at.)'dir. EDX ve XPS ölçümlerindeki Nb katkılama oranlarındaki bu çelişkili sonuçlarla Chandiran vd.'nin çalışmalarındaki sonuçlar desteklenmiştir.

Nb(OEt)₅ ile sentezlenen Nb:TiO₂ nano malzemelerinin yüzeyi NbCl₅ ile sentezlenen nano malzemelere kıyasla sitokiyometrik yüzeye sahip olduğu Ti 2p XPS yüksek çözünürlüklü spektrumları ile görülmüştür. NbCl₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen nanomalzemelerde Ti⁺³ yüzey kusurları gözlenmiştir ve stokiyometrik TiO₂ yüzeyde oluşturulamamıştır. NbCl₅ ve Nb(OEt)₅ iki farklı başlangıç malzemeleri ile TiO₂ örgüsüne Nb katkılamanın başarıyla yapıldığını Nb 3d XPS yüksek çözünürlüklü spektrumlar göstermektedir.

TiO₂ örgüsüne Nb katkılama oranı arttırılarak sentezlenen Nb:TiO₂ nano malzemeleri spektrumun mor ötesi bölgesinde daha çok ışık soğururken görünür bölgesinde daha az ışık soğurmaktadır. Bunun sebebi Nb₂O₅'in iletkenlik band enerji seviyesi mor ötesi bölgeye daha yakın olmasıdır. Özellikle bu durum Nb(OEt)₅ başlangıç malzemeleri ile sentezlenen nano malzemelerde daha iyi gözlenmektedir. Nb:TiO₂ nano malzemeleri, Nb katkılama oranının artmasıyla transparalığı artmış ve üzerine gelen ışığı yansıma veya soğurma olmaksızın direk içinden geçirerek en az kayıplarla iletebilmektedir.

NbCl₅ ile sentezlenen düşük katkılamalarda Nb⁺⁵ ile Ti⁺⁴'ün yer değiştirmesi yüzünden Optik Band Boşluğunda (E_{ORB}) daralma ve Ti⁺³/O_v konsantrasyonunda artma gözlenir. Nb⁺⁵'in d enerji seviyeleri ve oksijen kusurları TiO₂'nin band boşluğunun daralmasına sebep olmaktadır (Choudhury vd., 2013). Burstein-Moss (B-M) etkisi düşük Nb katkılamalarda görülmezken yüksek Nb katkılamalarda görülmektedir. Nb(OEt)₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen nano malzemelerde E_{ORB} genişlemesi ile birlikte B-M etkisi daha belirgindir. Yüksek konsantrasyonu ve band içi enerji seviyelerinin artması, E_{ORB}

genişlemesi B-M etkisini açıklamaktadır. TiO_2 örgüsüne $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesi ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ 'nin özellikleri daha çok Nb_2O_5 özelliklerini sergilemektedir. Çünkü $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesi ile sentezlenen %3.07Nb: TiO_2 ve %3.85Nb: TiO_2 nano malzemelerin katkılama oranı, diğer sentezlenen nano malzemelere göre daha yüksektir. Düşük Nb katkılı TiO_2 'de yeni band-ıçi enerji seviyeleri ve takibinde de iletkenlik bandında az miktarda serbest elektronlar oluşmaktadır. İşte değerlik ve iletkenlik bandları arasında bu yeni band-ıçi enerji seviyelerinin oluşması E_{OBB} 'nin daralmasına sebep olur, özellikle bu durum NbCl_5 başlangıç malzemeleri ile sentezlenen nano malzemelerde daha iyi gözlenmektedir. NbCl_5 başlangıç malzemesi ile sentezlenen %0.43Nb: TiO_2 , spektrumun görünür bölgesinde ışığı daha güçlü soğurur. Bunun sebebi değerlik bandının üstünde band ortasına yakın bölgelerde Nb katkılama ile band-ıçi enerji seviyeleri eklendiği için E_{OBB} daralmasıdır (I_{sc} artması). %0.46Nb: TiO_2 'nin Nb^{+5} d enerji seviyelerinin yanında $\text{Ti}^{+3}/\text{O}_v$ konsantrasyonunun artması sonucu E_{OBB} değeri %0.43Nb: TiO_2 'ye göre daha dardır ve dolayısıyla I_{sc} değeri de en fazladır.

Nb: TiO_2 ve mp- TiO_2 nano malzemelerde oksijen boşlukları oluştuğu için pastaların renkleri tam beyaz olmamıştır çünkü oksijen boşlukları renk merkezleridir (Sekiya vd., 2000). Oksijen boşlukları çok az olan mp- TiO_2 'nin rengi oksijen boşlukları çok olan Nb: TiO_2 'nin rengine göre daha beyazdır. Ama Nb katkılama oranının artmasıyla Nb: TiO_2 pastalarının görünümü mavi renge dönüşmüştür. Çünkü artan Nb katkılama ile birlikte serbest yük yoğunluğu da artmıştır. Serbest yük yoğunluğunun ışığı soğurması yüzünden pastaların görünümü mavi renk olmuştur (Sekiya vd., 2000). mp- TiO_2 ve düşük Nb: TiO_2 nano malzemelerinin UV-Vis grafiğinde 566 nm-644 nm dalga boyu aralığında bir pik görülmektedir ve yüksek Nb katkılı TiO_2 nano malzemesinin UV-Vis grafiğinde bu pik kaybolmuştur. Bu pikin kaybolması Nb katkılama ile dolaylı olarak serbest elektronlar düşük enerjili seviyeleri doldurarak bu enerji seviyelerindeki geçişleri bloke eder. Özellikle en yüksek katkılama ile $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenmiş %3.85Nb: TiO_2 pastasının UV-Vis grafiğinde bu dalga boyu aralığındaki pikin kaybolduğu daha belirgin olarak görülmektedir. Bu da mp- TiO_2 'ye Nb katkılanınca ekstra elektron kazandırdığının bir göstergesidir. Ekstra

elektron kazandığının diğer bir gösterimi Nb katkılamanın artmasıyla Nb:TiO₂ pastaların renginin maviye değişmesidir. Nb:TiO₂'de oluşan ekstra elektronlar düşük enerji seviyelerini doldurarak bu seviyelerdeki geçişleri bloke eder ve daha yüksek enerjili geçişleri mümkün kılmaktadır. Bu yüzden yüksek Nb katkılamlarda E_{0BB} genişlemesi gözlenir.

Döngüsel voltammetri (CV) analizi ile sentezlenen nano malzemelerde Nb katkılamanın fermi enerji seviyesindeki (E_f) değişiklikleri kaydedildi. NbCl₅ ile sentezlenen %0.43Nb:TiO₂ ve %0.46Nb:TiO₂'nin serbest elektron yoğunluğunun artması E_f'yi iletkenlik bandına doğru yaklaştırmıştır. %0.46Nb:TiO₂'de %0.43Nb:TiO₂'ye göre daha fazla serbest yük yoğunluğunun oluşması Ti⁴⁺'ün Ti³⁺'e indirgenmesinden dolayıdır. %0.46Nb:TiO₂'de Ti³⁺ oluşumunun yanında oksijen boşlukları da oluşmuştur ve böylece %0.43Nb:TiO₂'ye göre %0.46Nb:TiO₂'nin E_f'si daha fazla iletkenlik bandına yaklaşmıştır. Sonuç olarak her ikisinin E_f'side iletkenlik bandına yaklaşarak pozitif değerce yer değiştirmiştir. %0.48Nb:TiO₂ yüksek Nb katkılama olması sebebiyle Ti³⁺/O_v oluşumunda azalma olmuş ve E_f'si iletkenlik bandından uzaklaşarak negatif değerce yer değiştirmiştir. Nb(OEt)₅ ile sentezlenen nano malzemelerde TiO₂'nin Ti⁴⁺ oksidasyon hali korunmuştur. Yüksek Nb katkılama Ti⁴⁺'ün Ti³⁺'e indirgenmesini baskılar ve iletkenlik bandı enerji seviyeleri bölgesinde serbest yük yoğunluğu azalır. Sonuç olarak %2.2Nb:TiO₂, %3.07Nb:TiO₂ ve %3.85Nb:TiO₂ nano malzemelerine ait E_f değerleri iletkenlik bandından uzaklaşarak negatif değerce yer değiştirmiştir. Nguyen vd. (2014), çalışmalarında Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) çerçevesinde Nb katkılamanın anataz TiO₂'nin elektronik yapısı üzerine etkilerini teoriksel çalışma yaparak literatürde çalışılmış deneysel sonuçlarla karşılaştırmışlardır. mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ nano malzemelerindeki E_f değişimleri CV sonuçları ile gösterilerek bu teoriksel sonuçlar desteklenmiştir. Nb:TiO₂ nano malzemeler tam olarak metal gibi davranmayabilir ama Nb katkılama ile TiO₂'nin iletkenlik band minimum (CBM) ve değerlik band maksimum (VBM) enerji seviyeleri arasına eklenen band-ici enerji seviyeleri ve serbest yük yoğunluğuna bağlı olarak metal veya yarı metal gibi davranabilir.

$\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesi ile TiO_2 örgüsüne Nb katkılандığında kristal büyüklüğün küçülmesi, $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ yüzeyinde topaklanmaya sebep olmuştur ve yüzeydeki değişim AFM karakterizasyonu ile tespit edilmiştir. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemelerinde %Nb katkılama oranı arttıkça kristal büyüklük (nm) azalmış ve AFM yüzey analizinde RMS (nm) değerleri artmıştır. NbCl_5 başlangıç malzemesi ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nanomalzemelerinde %Nb katkılama oranının artmasıyla kristal büyüklük artmış ve RMS değerlerinde de azalma gözlenmiştir. Nb katkılama sonrası nano malzemelerin kristal büyüklüğü ile RMS değerleri arasında ters bir orantı olduğu bulunmuştur. Manole vd. (2013), çalışmasındaki RMS sonuçları bu sonucu desteklemiştir. Musa vd. (2012), çalışmalarında TiO_2 örgüsüne Nb katkılanınca kristal büyüklüğün küçüldüğü, küçülen kristallerin birbirlerine daha çok yakınlaştığı için yüzeyde topaklanmaların olduğu ve topaklanmalar sonucu yüzeyde çatlaklar oluştuğunu SEM analizi ile açıklamışlardır. TiO_2 örgüsüne Nb katkılандığı zaman kristal büyüklüğün küçüldüğü XRD, topaklanma meydana geldiği AFM ve değişen porozite yapısı SEM karakterizasyonlarının bu çalışmadaki sonuçları Musa vd. (2012), çalışmalarındaki SEM sonuçları ile desteklenmiştir. Ayrıca bu çalışmada düşük %Nb katkılama oranlarındaki pastaların FTO'ya kaplanması sonucu yüzeyde gözlenen çatlaklar Musa vd. (2012), çalışmasında da görülmüştür.

NbCl_5 başlangıç malzemesi ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemelerin Nb katkılama oranı artarken kristal büyüklüğü de artmıştır. NbCl_5 'deki bu kristal büyüklüğün artması anataz kristal yapısının rutil kristal yapısına geçişin daha hızlı olacağı anlamına gelmektedir. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesi ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemelerin Nb katkılama oranı artmasıyla kristal büyüklük azalmıştır. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemeler, 450°C 'den 500°C 'ye sinterlendiği zaman anataz kristal yapısını korurken NbCl_5 ile sentezlenen $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ nano malzemeler anataz kristal yapısından rutil kristal yapısına geçiş başlar. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen nano malzemelerde %Nb katkılama oranının artmasıyla kristal büyüklüğün azalması, anataz yapının korunacağı ve rutil yapıya geçişin daha yavaş olacağını anlatır. Arbiol vd. (2002), çalışmalarında lazer sprey piroliz yöntemiyle TiO_2 örgüsüne farklı

oranlarda Nb katkılamışlardır. TiO_2 örgüsüne Nb katkılандığı zaman kristal büyüklük küçülmüş ve Nb katkılı TiO_2 'nin sıcaklığının yükselmesi kristal büyüklüğü arttırmıştır. Ayrıca çalışmalarında Nb: TiO_2 'nin kristal yapısı anatazdan rutil'e geçince kristal büyüklüğün arttığını gözlemişlerdir. TiO_2 'ye Nb katkılamının ve Nb: TiO_2 nano malzemelerinde kristal büyüklüğüne sıcaklığın etkisi XRD karakterizasyonu ile bulunmuş ve böylece Arbiol vd. (2002), çalışmalarındaki sonuçlar desteklenmiştir.

BDGG'nin yapımı için fotoanot üretimi, $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemeleri ile farklı %mol oranlarda sentezlenen Nb: TiO_2 nano malzemeleri D-B yöntemiyle FTO cam yüzeye kaplanarak yapılmıştır. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesinden sentezlenen %2.2Nb: TiO_2 ve NbCl_5 'den sentezlenen %0.43Nb: TiO_2 pastaları diğerlerine göre düşük Nb katkılı olduğu için FTO'nun yüzeyine tutunması çok zor olmuştur. Bu pastaların D-B yöntemiyle FTO yüzeyine kaplanması esnasında zorluklar yaşanmıştır ve çoğu kez yapılan kaplama işlemleri başarıyla sonuçlanmamıştır. Kaplama başarıyla sonuçlandığında ise kaplanan yüzeylerin bazı kısımlarında çatlaklar oluşmuştur. Kaplama probleminin sebebi partiküllerin birbirine yaklaşarak topaklanmasıdır. Farklı %Nb katkılamalar için kullanılan $\text{NbCl}_5/\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemelerinin konsantrasyonunun ($\text{mg}/\mu\text{l}$) arttırılmasıyla sentezlenen Nb: TiO_2 pastalarının FTO yüzeyine tutunması daha kolay hale gelmiştir.

Üretilen BDGG'nin karanlık ve AM 1.5 ışık altında akım-gerilim karakteristikleri incelenmiştir. %0.43Nb katkılamaya ait BDGG'nin I_{sc} değeri mp- TiO_2 'nin I_{sc} değerine karşın azalırken V_{oc} , FF ve η fotovoltaiik performansları artmıştır. NbCl_5 ile TiO_2 'ye çok düşük Nb katkılamının yüzey pasivasyonu üzerine etkisi vardır ve böylece üretilen BDGG'nin V_{oc} ve η değerlerinde artış olurken I_{sc} değerinde azalma gözlenir. Yüzey pasivasyonu, tuzakların konsantrasyonunu azaltacağından elektronların transferini önlemektedir. Ama tuzak konsantrasyonun çokluğu elektron transferinde bir noktaya kadar istenir. Böylece %0.43Nb: TiO_2 'de tuzak konsantrasyonu azalmış ama elektron difüzyon katsayısı artmıştır. I_{sc} 'deki azalmanın sebebi elektron taşıma işlevine sahip

tuzakların konsantrasyonu optimum değerden daha az olmasıdır. NbCl_5 başlangıç malzemesi ile Nb katkılama oranı %0.43'den %0.46'ya arttırıldığında BDGG'nin I_{sc} değeri en yüksek değere ulaşmıştır ve BDGG üretiminde kullanılacak fotoanot için optimum Nb katkılama değerine ulaşılmıştır. Nb^{+5} iyonu, TiO_2 'ye katkılандığı zaman iletkenlik bandında yükler oluşur ama her %Nb katkılama oranında bu durum görülmemektedir. %0.46Nb: TiO_2 nano malzemesinin XPS Ti 2p grafiğinde Ti^{+3} oluşumu gözlenmesi iletkenlik bandında serbest yüklerin oluştuğunu ifade eder. %0.46Nb: TiO_2 nano malzemesinin iletkenliğinin iyi olduğu CV ve EIS grafiklerinde de gözlenmiştir. BDGG'den maksimum I_{sc} elde etmek için %Nb katkılama oranlarının optimum değerleri NbCl_5 'e ait %0.46Nb iken $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ için ise %2.2Nb'dir. BDGG'nin I_{sc} değeri artarken V_{oc} ve FF değerlerinde azalma, bu fotovoltaiik performanslarına bağlı olarak verimi de düşürmüştür. $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesi ile sentezlenen %2.2Nb: TiO_2 , %3.07Nb: TiO_2 ve %3.85Nb: TiO_2 nano malzemelerinin E_f 'si negatif değerce yer değiştirmiştir ve V_{oc} 'yi azaltmıştır. NbCl_5 başlangıç malzemesi ile sentezlenen %0.43Nb: TiO_2 ve %0.46Nb: TiO_2 nano malzemelerinin E_f 'si pozitif değerce yer değiştirmesi V_{oc} 'yi arttırırken %0.48Nb: TiO_2 'nin E_f 'si negatif değerce yer değiştirmesi V_{oc} 'yi tekrar azaltmıştır. Bu çalışmada TiO_2 'ye Nb katkılama FF değerlerinde azalmaya sebep olmuştur böylece Park vd. (2012), çalışmalarındaki sonuç desteklenmiştir. TiO_2 örgüsüne Nb katkılanınca elektronik yapıya eklenen band-ıç i enerji seviyeleri, çoklu tuzaklama işlevleriyle elektron taşımada önemli rol oynar. Bu eklenen band-ıç i enerji seviyeleri elektron taşıma enerji seviyeleri olarak adlandırılır. Ama Nb katkılama oranı optimum değeri geçince fazla eklenen band-ıç i enerji seviyeleri, CBM seviyelerindeki elektronları tuzaklar, elektronun hareketini kısıtlar ve Nb: TiO_2 'nin elektron transfer kabiliyetini düşürür. Yüksek Nb katkılanan TiO_2 'ye ait BDGG'nin I_{sc} değerlerinde bir azalma gözlenmiştir bunun sebebi elektronları tuzaklayan sığ p-tip alıcı (akseptör) enerji seviyeleri oluşur ve böylece iletkenlik azalır.

mp- TiO_2 'ye karşın Nb: TiO_2 nano malzemelerinin özellikle de $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ile sentezlenen yüksek Nb katkılı nano malzemelerinin yüksek iletkenliğ e sahip olduğu EIS analizindeki R_s 'nin azalmasıyla anlaşılır. Optimum Nb katkılı TiO_2

nano malzemelerin iletkenliğinin artması, FTO ve Nb:TiO₂ arasında daha iyi bir arka kontak oluşturur böylece FTO'da elektron toplama verimi artar. Ayrıca bu iletkenliğin artması ile boya duyarlayıcıdan Nb:TiO₂'ye elektron enjeksiyonu daha kolaylaşmıştır ve böylece I_{sc} değerinde artış olmuştur.

mp-TiO₂'ye ait BDGG'nin gelen fotonun akıma dönüşüm verimi (%IPCE) maksimum dalga boyu 522 nm'de %45'dir. NbCl₅ başlangıç malzemesi ile sentezlenen Nb:TiO₂'ye ait BDGG'nin dönüşüm verimi 522 nm'de %58.9'dur ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen Nb:TiO₂'ye ait BDGG'nin bu verimi %60.5'e kadar artmıştır. Nb:TiO₂'nin kristal büyüklüğü mp-TiO₂'nin kristal büyüklüğüne göre daha küçük olmasından dolayı yüksek boya adsorpsiyon özelliği kazanmıştır. Yüksek Nb katkılarında göre düşük Nb katkılarında daha az band-ıçi enerji seviyeleri ilavesi, daha fazla topaklanma ve daha az ışık geçiren opak özelliği yüzünden %IPCE verimi daha az olmuştur. Nb katkılı TiO₂ nano malzemelerin band-ıçi enerji seviyelerinin daha fazla ilavesi ve ışık soğurmasının daha iyi olması gibi olumlu optik özellikleri yüzünden %IPCE'si artmaktadır. NbCl₅ ve Nb(OEt)₅ ile sentezlenen Nb:TiO₂ nano malzemelerine band-ıçi enerji seviyeleri eklenerek TiO₂'nin CBM'si ile Z907'nin LUMO'su arasında iyi bir bağlanma oluşmuştur. Bu bağlanma, elektron iletme yollarını daha düzgünleştirdiği için elektron enjeksiyonunu da daha kolaylaştırmıştır. Nb:TiO₂ nano malzemelerinin elektronik yapısındaki bu iyileştirme %IPCE grafiğindeki 340 nm-380 nm dalga boyları arasındaki verimin düşmesini önlemiştir ve ayrıca Z907'e ait diğer soğurma dalga boylarına ait verimlerde de azalma olmamıştır. Böylece bu dalga boyu aralıklarındaki verimlerin düşmemesi, %IPCE grafiğinin sürekli bir spektrum haline geldiğini göstermektedir. Bu grafikteki süreklilik Nb katkılarla band-ıçi enerji seviyelerinin eklendiğini ve serbest yük yoğunluğunda arttığını göstermektedir. Aslında Nb katkılarla eklenen band-ıçi enerji seviyeleri, TiO₂'nin CBM'si ve Z907'nin LUMO'su arasında enjeksiyon edilecek elektronlar için bir köprü oluşturmuştur. Nb:TiO₂ nano malzemeler, mp-TiO₂'ye göre daha fazla boya adsorplama özelliğine sahiptir bu yüzden Nb:TiO₂'de boyanın uyarılan elektron sayısı artmış, enjeksiyon edilen elektronun sayısı da artar ama bu enjeksiyon sırasında elektronun iletildiği enerji seviyelerinin konumu da önemlidir. Çünkü bu CBM'nin enerji seviyeleri,

uyarılan elektronların ilerleyeceği yolları ifade eder. %IPCE grafiklerinin 380 nm dalga boyunun altındaki bölgede Nb katkılamanın etkisi çok belirgin görülmektedir. 380 nm'den 300 nm'ye kadar UV bölgesinin alanını (yüksek enerjili) kapsamaktadır. %2.2Nb:TiO₂'nin %IPCE değerine karşın %3.07Nb ve %3.85Nb:TiO₂'nin %IPCE'si mor ötesi bölgede daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi yüksek Nb katkılamlarda 300 nm-380 nm dalga boyu aralığında band içi enerji seviyeleri eklenmiştir ve dolayısıyla ışığın bu bölgede soğurması artmıştır. Yüksek Nb katkılı Nb:TiO₂'nin CBM enerji seviyesi spektrumun mor ötesi bölgesine doğru ötelenmiştir. Bu mor ötesine doğru öteleme B-M etkisi ile E_{0BB}'nin genişlemesinide açıklamaktadır. Nb₂O₅'in band boşluğu 3.5 eV olması ve iletkenlik bandının mor ötesi bölgeye daha yakın olması yüzünden yüksek Nb katkılanan TiO₂ nano malzemelerde de spektrumun mor ötesi bölgesinde benzer etki gözlenmektedir.

Wang vd. (2011), ürettikleri pillerin TiO₂/elektrolit arayüzeyinde daha yavaş rekombinasyon reaksiyonu yüzünden elektrolite ait Nernst yayılım empedansı olan (Z_d')₃ değerinin EIS grafiklerinde doğrudan gözlenmediğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, mp-TiO₂ ile üretilen BDGG'ye ait EIS grafiklerinde (Z_d')₃ görülürken Nb:TiO₂'li BDGG'de (Z_d')₃ doğrudan görülmemektedir. TiO₂ kristal örgüsüne Nb katkılama TiO₂/elektrolit arayüzeyindeki rekombinasyon reaksiyonunu yavaşlatmıştır ve böylece yük taşıyıcı ömrünü uzatmıştır. İletkenlik bandındaki elektronların karşılaştığı tuzaklar, elektron toplama verimini düşürmekle birlikte elektron hareketini ve dolayısıyla rekombinasyonu yavaşlatır. Ama Nb:TiO₂'deki tuzaklar, elektron difüzyonunun yolunu arttırdığı için elektronların karşıt elektrota (Pt) ulaşması için geçen zaman arttığı için elektron ömrü arttırmıştır. İşte bu yüzden TiO₂/boya/elektrolit arayüzeyindeki rekombinasyon direnci artmaktadır. Bu sonuç ile Wang vd. (2011), çalışmasındaki sonuç desteklenmiştir. Kuang vd. (2005), çalışmalarında film kalınlığının artmasıyla iletkenlik bandındaki elektronların karşılaştığı tuzak sayısının da arttığını belirtmişlerdir. Bu tuzaklar, elektron toplama veriminin azalmasına sebep olur ve böylece elektron hareketini yavaşlatır. Kalınlığın artması yüzünden daha verimli ışık toplanır ama tuzaklar arttığı için akım yoğunluğu azalmıştır. Bu tuzaklar, düşük elektron

toplama verimine ve yavaş elektron difüzyonuna neden olduğu gibi iletkenliği de düşürmesinden dolayı akım yoğunluğu azalmıştır. Bu çalışmadaki EIS sonuçları, Kuang vd. (2015), sonuçlarını desteklemiştir.

EIS analizlerinde TiO_2 /boya/elektrolit ara yüzeyinde Z'_2 , E_{OBB} ve I_{sc} arasında iyi bir korelasyon bulunmuştur. TiO_2 örgüsüne yüksek Nb katkılama E_{OBB} genişlemesine sebep olurken düşük Nb katkılama E_{OBB} 'nin daralmasına sebep olmuştur. Sonuç olarak Nb katkılama oranı ile E_{OBB} arasında bir orantı bulunmaktadır. Z'_2 , E_{OBB} dar olduğu zaman daha küçük bir değere sahiptir ve I_{sc} değeri en yüksektir. Z'_2 'nin daha dar olması yük rekombinasyonunun daha hızlı olduğunu ifade etmektedir. Örneğin NbCl_5 başlangıç malzemesi ile sentezlenen %0.46Nb: TiO_2 ve $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ başlangıç malzemesi ile sentezlenen %2.2 Nb: TiO_2 'ye ait BDGG'nin I_{sc} değeri en yüksek, E_{OBB} değeri daha dar ve Z'_2 yük rekombinasyon direnci daha küçüktür.

TiO_2 , özellikle anataz formda UV ışık bölgesinde iyi bir fotokatalizör olduğu için UV ışığa karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır (Smijs ve Pavel, 2011). Spektrumun UV ışık bölgesinde daha çok soğurucu ve görünür bölgesinde daha transparan olan yüksek Nb katkılı TiO_2 nano malzemeler, ticari alanda mor ötesi koruyucular olarak kullanılabilir.

Bu Nb: TiO_2 nano malzemelerden kalınlığı nm mertebesinde ve pürüzsüz bir yüzeyde ince filmler üretildiği zaman OLED, OGP, BDGG gibi elektronik cihazların kontak kısmında ITO veya FTO yerine bu filmler altlık olarak kullanılabilirler (Nakano vd., 2008; Zhao vd., 2010). Ayrıca Organik Güneş Pillerinde (OGP) elektron transfer katmanları olarak kullanılabilirler.

Literatürde yeni sentezlenilmiş farklı LUMO seviyesine sahip organik boya ile yeni BDGG üretilerek fotovoltaiik performansı, IPCE ve EIS analizleri yapılabilir. Örneğin LUMO seviyesi -3.49 eV civarında olan KD-150 boyası (Demirak, 2013) ile üretilen BDGG'nin TiO_2 /boya/elektrolit arasındaki rekombinasyon incelenilebilir. TiO_2 /boya arayüzeyindeki elektron enjeksiyonu hakkında bilgi sahibi olunulabilir. Z907 LUMO enerji seviyesi -3.8 eV iken KD-150 LUMO enerji seviyesi daha pozitif değerde -3.49 eV olup mor ötesi bölgeye daha yakındır.

Sonuç olarak mp-TiO₂ ve Nb:TiO₂ nano malzemelerinin iletkenlik bandının mor ötesi bölgesine doğru ötelenmesi ve KD-150'nin LUMO seviyesinde mor ötesi bölgeye daha yakın olacağı için elektron transfer uyumu incelenebilir. Aynı zamanda mp-TiO₂/Nb:TiO₂'nin E_f ve KD-150'nin LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın azalması, elektron enjeksiyonu ve TiO₂/boya/elektrolit arayüzeyindeki rekombinasyona etkisinin nasıl olacağı incelenilebilir.

KAYNAKLAR

- Adams, W.G. and Day, R.E., 1877. The Action of Light on Selenium. Proceedings of the Royal Society, London, A25, 113.
- Altaş, İ.H., 1998. Fotovoltaj Güneş Pilleri : Eşdeğer Devre Modelleri ve Gün ışığı ile Sıcaklığın Etkileri. Enerji, Elektrik, Elektromekanik-3e, Bileşim yayıncılık A.Ş., İstanbul, 46, 86-91.
- Anderson, S., Constable, E.C., Dareedwards, M.P., Goodenough, J.B., Hamnett, A., Seddon, K.R., Wright, R.D., 1979. Chemical modification of a titanium(IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser. Nature., 280, 571-573.
- Arbiol, J., Cerdà, J., Dezanneau, G., Cirera, A., Peiró, F., Cornet, A. and Morante, J.R., 2002. Effects of Nb Doping on the TiO₂ Anatase-to-Rutile Phase Transition, J. of Appl. Phys., 92, 853-861.
- Archana, P.S., Jose, R., Jin, T.M., Vijila, C., Yusoff, M.M. and Ramakrishna, S., 2010. Structural and Electrical Properties of Nb-Doped Anatase TiO₂ Nanowires by Electrospinning. J. Am. Ceram. Soc., 93, 4096-4102.
- Bae, H., Ha, J.-S., Park, S., Chikyow, T., Chang, J. and Oh, D., 2012. Effect of niobium doping on the optical and electrical properties in titanium dioxide grown by pulsed laser deposition. Journal of Vacuum Science&Technology B, 30, 050603-1-050603-4.
- Barea, E.M., Zafer, C., Gültekin, B., Aydın, B., Koyuncu, S., İçli, S., Fabregat-Santiago, F. and Bisquert, J., 2010. Quantification of the Effects of Recombination and Injection in the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on N-Substituted Carbazole Dyes. J. Phys. Chem. C, 114, 19840-19848.
- Becquerel, A.E., 1839. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences, 9, 145-149.
- Becquerel, A.E., 1841. Memoire sur les effects d'electricques produits sous l'influence des rayons solaires. Annalen der Physick und Chemie, 54, 35-42.
- Ben-Menahem, A., 2009. Historical Encyclopedia of Natural and Mathematical Sciences. Springer, 6, 5981p, Newyork.
- Blesic, M. DJ., Saponjic, Z.V., Nedeljkovic, J.M. and Uskokovic, D.P., 2002. TiO₂ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. Materials Letters, 54, 298-302.

- Bocardo, J.C.E., Heredia, M.A.L., Hernández, H.A.C., Ramírez, A.M. and Robles, J.M.A., 2005. Apatite Formation on Cobalt and Titanium Alloys by a Biomimetic Process. *AZojomo*, 1, 1-15.
- Boreland, M. and Bagnall, D., 2015. Current and Future Photovoltaics. Erişim Tarihi: 14.04.2015 [http:// users.ecs.soton.ac.uk / dmb / reports / photovoltaics / Boreland %20 and %20 Bagnall % 20 DTI %20 Foresight %20 report.pdf](http://users.ecs.soton.ac.uk/dmb/reports/photovoltaics/Boreland%20and%20Bagnall%20DTI%20Foresight%20report.pdf)
- Boylestad, R. and Nashelsky, L., 2000. Elektronik Elemanlar ve Devre Teorisi. Çev. Özyılmaz, H. ve Küçük, Ü. Milli Eğitim Basımevi, 915s, İstanbul.
- Brophy, J.J., 1998. Fenciler için Temel Elektronik. Çev. Zengin, M., Kıymaç, K., Köksal, F. ve Yüksel, H. Özkan Matbaacılık Sanayi, 434s, Ankara.
- Cahen, D., Hodes, G., Gratzel, M., Guillemoles, J. F. and Riess, I., 2000. Nature of photovoltaic action in dye sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 104, 2053-2059.
- Calderon-Moreno, J.M., Predaa, S., Predoanaa, L., Zaharescua, M., Anastasescua, M., Nicolescua, M., Stoicaa,M., Stroescua, H., Gartnera, M., Buiub, O., Mihailab, M.and Serban, B, 2014. Effect of polyethyleneglycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, 40, 2209-2220.
- Can, M., 2012. Organik ışık yayan diyotlar ve boyar maddeli fotovoltaiik hücreler için organik malzeme sentezi ve uygulamaları. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 233s, İzmir.
- Chandiran, A.,K., Sauvage, F., Casas-Cabanas, M., Comte, P., Zakeeruddin and Graetzel, M., 2010. Doping a TiO₂ Photoanode with Nb⁵⁺ to Enhance Transparency and Charge Collection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 114, 15849-15856.
- Chapin, D. M., Fuller, C.S., and Pearson, G.L., 1954. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 25, 676-677.
- Chemistry beta, 2015. Chemistry Stack Exchange. How to find the band gap for a compound? Erişim Tarihi: 16.04.2015 [http:// chemistry.stackexchange.com / questions / 815 / how-to-find-the-band-gap-for-a-compound](http://chemistry.stackexchange.com/questions/815/how-to-find-the-band-gap-for-a-compound)
- Chen, J., 2008. Development and Characterization of High Strength Niobium Stannide. UMI Microform, 28p, North Zeeb Road.
- Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N. and Han, L., 2006. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *The Japan Society of Applied Physics*, 45, . L638-L640.

- Choi, W., Termin, A. and M. Hoffmann, M., 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679.
- Choudhury, B., Dey, M and Choudhury, A., 2013. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO_2 nanoparticles. *International Nano Letters*, 3, 1-8.
- Danzmann, H.J. and Hauffe, K., 1975. *Ber Bunsen: Phys. Chem. Chem. Phys.*, 79, 438-453.
- Demirak, K., 2013. Boya Duyarlastırıcılı fotovoltaiik hücreler için fenazin türevi boya sentezi ve uygulaması. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 57s, İzmir.
- Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 275 s, Samsun.
- Dittrich, T., Neumann, B., Tributsch, H., 2007. Sensitization via Reversibly Inducible $\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2\text{-TiO}_2$ Charge-Transfer Complex. *J. Phys. Chem. C*, 111, 2265-2269.
- Eisenberg, M., Silverman, H., 1961. Photo-electrochemical cells. *Electrochim. Acta*, 5, 1-12.
- Emeline, A.V., Furubayashi, Y., Zhang, X., Jin, M., Murakami, T. and Fujishima, A., 2005. Photoelectrochemical Behavior of Nb-Doped TiO_2 Electrodes. *J. Phys. Chem B*, 109, 24441-24444.
- Erten, H.N., Tunalı, K.N., 1977, ATOM Elektron Yapısı. O.D.T. Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kalite Matbaası, No:31, 170s. Ankara.
- Pacholski, C., Sartor, M. and Sailor, M.J., 2005.
- Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., G., B.; Hagfeldt, A., 2005. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2005, 87, 117–131.
- Fritts, C.E., 1883. On a New Form of Selenium Photocell. *American J. of Science*, 26, 465.
- Gaskell, K. and Ramsdell, D., 2013. AFM Standard Operating Procedure. Surface Analysis Centre. Department of Chemistry and Biochemistry. University of Maryland. 23 pages. Maryland.
- Gómez, M.M., Lu, J., Solis, J.L., Olsson, E., Hagfeldt, A., and Granqvist, C.G., 2000. Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium-Oxide-Based Solar Cells Prepared by Sputtering: Influence of the Substrate Temperature During Deposition. *J. Phys. Chem. B*, 104, 8712-8718.

- Grätzel, M., 2001. Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 22, 7-13.
- Grätzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C*, 4, 145-153.
- Grätzel, M., 2005. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.*, 44, 6841-6851.
- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y. and Warta, W., 2011. Solar cell efficiency tables (version 37). *Prog. Photovolt.*, 19, 84-92.
- Guo, B., Liu, Z., Hong, L., Jiang, H. and Lee, J.Y., 2005. Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin films. *Thin Solid Films*, 479, 310-315.
- Guo, B., Liu, Z., Hong, L. and Jiang, H., 2005. Sol gel derived photocatalytic porous TiO₂ thin films. *Surface and Coatings Technology*, 19, 24-29.
- Gültekin, B., 2013. Organik Opto-Elektronik Sistemlerde Kullanım Amaçlı Işık Duyar Moleküllerin Sentezi ve Uygulamaları. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 94s, İzmir.
- Halaoui, L.I., Abrams, N.M. and Mallouk, T.E., 2005. Increasing the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized TiO₂ Photoelectrochemical Cells by Coupling to Photonic Crystals. *Phys. Chem. B*, 109, 6334-6342.
- Hamann, T.W. and Ondersma, J.W., 2011. Dye-sensitized solar cell redox shuttles. *Energy Environ. Sci.*, 4, 370-381.
- Hamnett, A., Dare-Edwards, M., Wright, R., Seddon, K., Goodenough, J., 1979. Photosensitization of titanium(IV) oxide with tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride. Surface states of titanium(IV) oxide. *J. Phys. Chem.*, 83, 3280-3290.
- Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Yoshihara, T., Murai, M., Kurashige, M., Ito, S., Shinpo, A., Suga, S. and Arakawa, H., 2005. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 246-252.
- Hateef, A.A., Balawa, B.D., Saleh, A.F. and Mahmmoud, M.W., 2012. Effect of the thickness on electrical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal chemical spray pyrolysis deposition. *International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation*, 1, 175-179.
- Hoang, S., Ngo, T.Q., Berqlund, S.P., Fullon, R.R., Ekerdt, J.G. and Mullins, C.B., 2013. Improvement of solar energy conversion with Nb-incorporated TiO₂ hierarchical microspheres. *Chemphyschem.*, 14, 2270-2276.

- Ibrahim, S.A., and Sreekantan, S., 2010. Effect of pH on TiO₂ nanoparticles via sol gel method. ICXRI 2010, 84-87.
- Ida, J., Honma, T., Hayashi, S., Nakajima, K., Wada, E. and Shimizu, A., 2010. Pressure Effect on Low-Temperature TiO₂ Synthesis. IOPscience, 215, 1-8.
- Imahori, H., Hayashi, S., Umeyama, T., Eu, S., Oguro, A., Kang, S., Matano, Y., Shishido, T., Ngamsinlapasathian, S. and Yoshikawa, S., 2006. Comparison of electrode structures and photovoltaic properties of porphyrin-sensitized solar cells with TiO₂ and Nb, Ge, Zr-added TiO₂ composite electrodes. Langmuir, 22, 11405-11411.
- Jungsuttiwong, S., Tarsang, R., Pansay, S., Yakhantip, T., Promarak, V., Sudyoadsuk, T., Kaewin, T., Saengsuwan, S., and Namuangrak, 2011. Theoretical Investigation of Carbazole-Based D-D- π -A Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell. World Academy of Science, Engineering and Technology, 77, 561-567.
- Kavan, L., Gratzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. and Scheel, H. J., 1996. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. J. Am. Chem. Soc., 118, 6716-6723.
- Kay, A. and Grätzel, M., 1996. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 44, 99-117.
- Kay, A. and Gratzel, M., 2002. Dye-sensitized core-shell nanocrystals: improved efficiency of mesoporous tin oxide electrodes coated with a thin layer of an insulating oxide. Chemistry of Materials, 14, 2930-2935.
- Keis, K., Magnusson, E., Lindstrom, H., Lindquist, S.E., Hagfeldt, A., 2002. A 5% efficient photo electrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. Sol. Energ. Mater. Sol. Cells., 73, 51-58.
- Kittel, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Çev. Karaoğlu, B. Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti, Ankara.
- Ko, K.H., Lee, Y.C., Jung, Y.J., 2005. Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells(DSSC) by doping of metal ions. Journal of Colloid and Interface Science, 283, 482-487.
- Kogo, T., Ogomi, Y. and Hayase, S., 2009. Fabrication of Charge Carrier Paths for High Efficiency Cells. Materials Science, 111, 251-262.
- Koyama, Y., Miki, T., Wang, X-F. and Nagae, H., 2009. Dye-Sensitized Solar Cells Based on the Principles and Materials of Photosynthesis: Mechanisms of Suppression and Enhancement of Photocurrent and Conversion Efficiency. Int J Mol Sci., 10, 4575-4622.

- Kreith, F. and Kreider, J.F., 1978. Principles of solar engineering. Hemisphere Pub. Corp., McGraw-Hill, Newyork.
- Kuang, D, Ito, S., Wenger, B., Klein, C., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S.M. and Grätzel, M., 2005. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4146-4154.
- Kumar, R, Brushan, B. and Mishra, S., 2012. Study of Integrated Renewable Energies for Developing Countries-Scope and Challenges. *IJSEM*, 2, 627-629.
- Kushwaha, R., Srivastava, P. and Bahadur, L., 2013. Natural pigments from plants used as sensitizers for TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Journal of Energy*, 2013, 1-9.
- Landman, M., Rauls, E. and Schmidt, W.G., 2012. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter*. 24, 195503-195509.
- Law, M., Greene, L., Radenovic, A., Kuykendall, T., Liphardt, J. and Yang, P., 2006. ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ core–shell nanowire dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 22652-22663.
- Lee, J.-Y., Lee, W.Y., Choi, D.-K., Oh, J., 2006. Structure and properties of Co doped TiO₂ thin films on Si(100) by pulsed laser deposition method, *Journal of Ceramic Processing Research*, 7, 58–61.
- Lee, K.M., Suryanarayanan, V. K. and Ho, C., 2009. Influences of different TiO₂ morphologies and solvents on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* 188, 635-641.
- Lee, S., Noh, J. H., Han, H. S., Yim, D. K., Kim, D. H., Lee, J. K., Kim, J. Y., Jung, H. S. and Hong, K. S., 2009. Nb-Doped TiO₂: A New Compact Layer Material for TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 113, 6878-6882.
- Lee, J.-J., Rahman, M. M., Sarker, S., Nath, N.C.D., Ahammad, A. J. S., Lee, J.K., 2011. Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology: Chapter 7. InTech, 181-210.
- Lee, J.-H., Li, C.-C. and Lin, Y.-C., 2012. Transparent Conducting Nb-Doped TiO₂ Electrodes Activated by Laser Annealing for Inexpensive Flexible Organic Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51, 015502-1-015502-4.
- Lee, S.H., Chae, S.Y., Hwang, Y.J., Koo, K.-K. and Joo, O.-S., 2013. Influence of TiO₂ nanotube morphology and TiCl₄ treatment on the charge transfer in dye-sensitized solar cells. *APPL. Phys. A*, 112, 733-737.

- Li, M. X., Zhou, X. B., Xia, H., Zhang, H. X., Pan, Q. J., Liu, T., Fu, H. G., Sun, C. C., 2008. Theoretical Studies on Structures and Spectroscopic Properties of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers, $[\text{Ru}(\text{H}_{\text{m}}\text{tcterpy})(\text{NCS})_3]^{n-}$ ($m = 0, 1, 2$, and 3 ; $n = 4, 3, 2$, and 1). *Inorg. Chem.*, 47, 2312-2324.
- Li, G., Richter, C.P., Milot, R.L., Cai, L., Schmuttenmaer, C.A., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W. and Batista, V.S., 2009. Synergistic effect between anatase and rutile TiO_2 nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.*, 45, 10078-10085.
- Liu, Y., M.S. Liu, M.S. and Jen, Y., 1999. Synthesis and characterization of a novel and highly efficient light-emitting polymer. *Acta Polym.*, 50, 105-108.
- Liu, X. Z., Luo, Y. H., Li, H., Fan, Y. Z., Yu, Z. X., Lin, Y., Chen, L. Q., Meng, Q. B., 2007. Room temperature fabrication of porous ZnO photoelectrodes for flexibel Dye-sensitized Solar Cells. *Chem. Commun*, 27, 2847-2849.
- Liu, J., Duan, Y., Zhou, X., Lin, Y., 2013. Influence of VB group doped TiO_2 on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 277, 231–236.
- Lobato, K.P.K., 2007. Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. The University of Bath, PhD Thesis, 151 pages.
- Lü, B. X., Mou, X., Wu, J., Zhang, D., Zhang, L., Huang, F., Xu, F., and Huang, S., 2010. Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped TiO_2 Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer. *Adv. Funct. Mater.* 20, 509–515.
- Maden Tetkik Arama (MTA), 2012. Uzaktan Algılama ve Coğrafi Bilgi Sistemleri. Erişim Tarihi: 22.02.2015. http://www.mta.gov.tr/v2.0/birimler/RSC_WEB/index.php?id=ua
- Malzeme Araştırma Merkezi (MAM), 2015. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü. Erişim Tarihi: 13.04.2015 <http://mam.iyte.edu.tr/sem/>
- Manole, A.V., Dobromir, M., Gîrtan, M., Mallet, R. Rusu, G. and Luca, D., 2013. Optical properties of Nb-doped TiO_2 thin films prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, 39, 4771–4776.
- McGill, N.-M., 2015. Equipments, Metrology and Characterization. Ambios XP200 Profiler. Erişim Tarihi: 16.04.2015 <http://mnmm.physics.mcgill.ca/content/ambios-xp200-profiler>
- Memming, R., 1980. Solar Energy Conversion by Photoelectrochemical Processes. *Electrochimica Acta*, 25, 77-88.

- Misra, A., Kumar, P., Srivastava, R., Dhawan, S.K., Kamalasanan, M.N. and Chandra, S., 2005. Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours. *Indian J. Pure&Appl. Phys.*, 43, 921-925.
- Modayemzadeh, H.R., Varnamkhasti, M.G. and Zabolian, H., 2013. Effect of reannealing temperature on characteristics of nanocrystalline Sn-doped In_2O_3 thin films for organic photovoltaic cell applications. *Applied Optics*, 52, 3444-3450.
- Molter, K., 2006. Lecture 3, Types of Solar Cells, 3 Generations. Erişim Tarihi: 14.04.2015. <http://www.ier.unam.mx/lifycs/ITaller2011/PV-Tutorial2011/Lecture3-AH.pdf>
- Moulder, J.F., W.F.Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D., 1995. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy (72-73). Physical Electronics, 261 pages, USA.
- Musa, M.Z., Mamat, M.H., Abdullah, M.H., Malek, M.F., Nor, A.M., Rasheid, N.A., Noor, U.M. and Rusop, M., 2012. A Modified Sol-Gel Method for Preparing Nanostructured Nb-doped TiO_2 DSSC Photoanode. 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research.
- Myers, S.A., 2012. An Investigation of Liquid Crystalline and Semiconducting Blends for Applications in Photovoltaics. The University of Hull, PhD Thesis, 267 pages.
- Nakano, M., Fukumura, T., Toyosaki, H., Ueno, K. and Kawasaki, M., 2008. Improved Performance of Organic Light-Emitting Device with Anatase TiO_2 Anode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 1276-1278.
- Nanolab, 2015. K-Alpha- Thermo. Erişim Tarihi: 18.04.2015 <http://www.nanolabtechnologies.com/k-alpha-thermo>
- Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Graetzel, M., 1993. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382-6390.
- Neamen, D.A., 2007. Yarı iletken Fiziğine Giriş. Bizim Büro Basımevi Yayın-Dağıtım, 322 s, Ankara
- Nguyen, T. T., Nam, T. V. and Cong, B. T., 2014. Influences of metallic doping on anatase crystalline titanium dioxide: From electronic structure aspects to efficiency of TiO_2 -based dye sensitized solar cell (DSSC). *Mat. Chem. and Phys.*, 144, 114-121.

- National Lighting Product Information Program (NLPIP), 2006. Photovoltaic Lighting. Rensselaer Polytechnic Institute, Lighting Research Center. Erişim Tarihi: 23.02.2015
<http://www.lrc.rpi.edu/programs/NLPIP/lightingAnswers/photovoltaic/04-photovoltaic-panels-work.asp>
- Nikolay, T., Larina, L., Shevaleevskiy, O. and Ahn, B.,T., 2011. Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1480-1486.
- Ning, Z., Fu Y. and Tian, H., 2010. Improvement of dye-sensitized solar cells: what we know and what we need to know. *Energy Environ. Sci.*, 3, 1170-1181.
- Nozik, A. J., 1980. Photoelectrochemical Cells. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 295, 453-470.
- Ofir, A., Dittrich, Th., Tirosh, S., Grinis, L. and Zaban, A., 2006. Influence of sintering temperature, pressing, and conformal coatings on electron diffusion in electrophoretically deposited porous TiO₂. *J. Appl. Phys.*, 100, 074317-1-074317-6.
- Ohl, R. S., 1941. Light-sensitive electric device., U.S. Patent No. 2,402,662.
- Oregan, B. and Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740.
- Özsoy, C., 2014. CuInS₂ yarıiletken kuantum parçacık sentezi, yapısal, spektroskopik ve elektrokimyasal incelemeleri ve güneş hücresi uygulamaları. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 113s, İzmir.
- Pacholski, C., Sartor, M. and Sailor, M.J., 2005. Biosensing using porous silicon double-layer interferometers. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11636-11645.
- Park, J. H., Noh, J. H., Han, B. S., Shin, S. S., Park, I. J., Kim, D. H. and Hong, K. S., 2012. Influence of niobium doping in hierarchically organized titania nanostructure on performance of dye-sensitized solar cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 5091-5095.
- Pavlishchuk, V. V. and Addison, A. W., 2000. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 °C. *Inorganica Chimica Acta*, 298, 97-102.
- Rajeshwar, K., Singh, P., DuBow, J., 1978. Energy conversion in photoelectrochemical systems. *Electrochim. Acta*, 23, 1117-1144.
- Richard, G.A. and Lukin, K., 2010. Bragg's Law and Diffraction: How waves reveal the atomic structure of crystals. Mineral Physics Institute. Erişim Tarihi:16.04.2015<http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>

- Ruhle, S. and Cahen, D., 2004. Electron Tunneling at the TiO₂/Substrate Interface Can Determine Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *J. Phys. Chem. B*, 108, 17946-17951.
- Sato, Y., Sanno, Y., Tasaki, C., Oka, N., Kamiyama, T. and Shigesato, Y., 2010. Electrical and optical properties of Nb-doped TiO₂ films deposited by dc magnetron sputtering using slightly reduced Nb-doped TiO_{2-x} ceramic targets. *Journal of Vacuum Science&Technology A*, 28, 851-855.
- Scanlon, D. O., Dunnill, C. W. ., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, M. S., Catlow, C. R. A., Powell, M. J., Palgrave, R. G., Parkin, I. P., Watson, G. W., Keal, T. W., Sherwood, P., Walsh, A. and Sokol, A. A., 2013. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, 12, 798-801.
- Schmidt-Mende, L., Zakeeruddin, S. M. and Gratzel, M., 2005. Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 013504-1-013504-3.
- Sedghi, A. and Miankushki, H. N., 2012. Influence of TiO₂ Electrode Properties on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 12078-12089.
- Sekar, N. and Gehlot, V.Y., 2010. Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments. *Resonance*, 819-831.
- Sekiya, T., Ichimura, K. and Kurita, S., 2000. Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6, 1237-1242.
- SGX Sensortech, 2015. EDS analysis on scanning electron microscopes (SEM). / Erişim Tarihi: 15.04.2015. <http://www.sgxsensortech.com/eds-analysis-on-scanning-electron-microscopes-sem>
- Smijs, T.G. and Pavel, S., 2011. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4, 95-112.
- Soratin, P.I., and Schwarz, K., 1992. Chemical bonding in rutile-type compounds. *Inorg. Chem.*, 31, 567-576.
- Sudhagar, P., Devadoss, A., Nakata, K., Terashima, C. and Fujishima, A., 2015. Enhanced Photoelectrocatalytic Water Splitting at Hierarchical Gd³⁺:TiO₂ Nanostructures through Amplifying Light Reception and Surface States Passivation. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, H108-H114.
- Sun, H., Wang, C., Pang, S., Li, X., Tang, Y. and Liu, M., 2008. Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 1440-1443.

- Tao, J., Pan, H., Wong, L.M., Wong, T.I., Chai, J.W., Pan, J. and Wang, S.J., 2014. Mechanism of insulator-to-metal transition in heavily Nb doped anatase TiO₂. IOPscience, Materials Research Express. Erişim Tarihi: 03.05.2015 http://iopscience.iop.org/20531591/1/1/015911/pdf/20531591_1_1_015911.pdf
- Tennakone, K., Bandara, J., Konara, P., Bandaranayake, M., Rajanya, G., Kumara, A., Konno, A., 2001. Enhanced Efficiency of a Dye-Sensitized Solar Cell Made from MgO-Coated Nanocrystalline SnO₂. Jpn. J. Appl. Phys., 40, L732-L734.
- Thaidun, M., Rao, B.V., Reddy, L.R.M., 2013. Surface Morphological and Electrical Properties of Sputtered TiO₂ Thin Films. IOSR-JAP, 4, 25-29.
- ThermoScientific, 2015. Surface Analysis. K-Alpha™+ X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) System. Erişim Tarihi: 10.04.2015. <http://www.thermoscientific.com/en/product/k-alpha-x-ray-photoelectron-spectrometer-xps-system.html>
- Tsai, T.-H., Chen, T.-W. and Chen, S.-M., 2010. Selective Electroanalysis of Ascorbic Acid Using a Nickel Hexacyanoferrate and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Hybrid Film Modified Electrode. Electroanalysis, 22, 1655-1662.
- Thavasi, V., Renugopalakrishnan, C., Jose, R. and Ramakrishna, S., 2008. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. Materials Science and Engineering R, 363, 1-19.
- Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. and Asai, K., 2002. Analysis of electronic structure of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63, 1909-1920.
- Walker, A., 2014. Dye-sensitized solar cell operation. University of Bath. Erişim Tarihi: 23.02.2015. <http://staff.bath.ac.uk/pysabw/>.
- Wang, E., Ma, Z., Zhang, Z., Henriksson, P., Inganäs, O., Zhang, F., and Andersson, M.R., 2011. An isoindigo-based low band gap polymer for efficient solar cells with high photo-voltage. The Royal Society of Chemistry, 47, 4908-4910.
- Wang, G., Wang, L., Zhuo, S., Fang, S. and Lin, Y., 2011. An iodine-free electrolyte based on Ionic liquid polymer for all-solid-state dye-sensitized solar cells. The Royal Society of Chemistry, 47, 2700-2702.
- Wang H., Liu, M., Zhang, M., Wang, P., Miura, H., Cheng, Y., and Bell, J., 2011. Kinetics of electron recombination of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanorod arrays sensitized with different dyes. Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 17359-17366.

- Watts, J.F., Wolstenholme, J. and Wiley, J., 2003. An introduction to surface analysis by XPS and AES. Wiley Online Library.
- West, P.E., 2015. Introduction to Atomic Force Microscopy Theory, Practice and Applications. Erişim Tarihi: 19.04.2015
http://www.bitc.unh.edu/TRC/REFERENCES/AFM/AFM_TheoryPracticeApplications_TEXT.pdf
- Wichmann, E.H., 1965. Kuantum Fiziği. Çev. Durlu, T.N. ve Elerman, Y., Bilim Yayınları, 464s, Ankara.
- Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Pingjiang Li, P., Jianming Lin, J., Huang, M., Fang, L. and Huang, Y., 2008. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. Pure Appl. Chem., 80, 2241–2258.
- Xia, J. B., Li, F. Y., Yang, H., Li, X. H., Huang, C. H., 2007. A novel quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on monolayer capped nanoparticles framework materials. J. Mater. Sci., 42, 6412-6416.
- Xu, Z., Li, Q., Gao, S. and Shang, J., 2012. Synthesis and Characterization of Niobium-doped TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization of Ti-20Nb Alloys. J. Mater. Sci. Technol., 28, 865-870.
- Yang, M., Kim, D., Jha, H., Lee, K., Paul, J. and Schmuki, P., 2011. Nb doping of TiO₂ nanotubes for an enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells. Chem. Commun., 47, 2032-2034.
- Yang, M., 2012. Band Gap Engineering and Carrier Transport in TiO₂ for Solar Energy Harvesting. The degree of Doctor, University of Pittsburgh, 142 pages.
- Yang, M., Ding, B. and Lee, J.-K., 2014. Surface electrochemical properties of niobium-doped titanium dioxide nanorods and their effect on carrier collection efficiency of dye sensitized solar cells. Journal of Power Sources, 245, 301-307.
- Yiğit, M.Z., 2013. Gratzel tipi güneş hücresi için benzotiyadiazol türevi boyar madde sentezi ve karakterizasyonu. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, İzmir.
- Yin, X., Battaglia, C., Lin, Y., Chen, K., Hettick, M., Zheng, M., Chen, C-Y., Kiriya, D. and Javey, D., 2014. 19.2 Efficient InP Heterojunction Solar Cell with Electron-Selective TiO₂ Contact. ACS Photonics, 1, 1245-1250.
- Yoshida, Y., Tokashiki, S., Kubota, K., Shiratuchi, R., Yamaguchi, Y., Kono, M. and Hayase, S., 2008. Increase in photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells-modification of interface between TiO₂ nano-porous layers and F-doped SnO₂ layers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92, 646-650.

- Yu, D., Yang, Y., Durstock, M., Baek, J-B. and Dai, L., 2010. Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices. *Acs Nano*, 4, 5633- 5640.
- Zafer, C., 2006. Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, İzmir.
- Zaharescu, M., Crisan, M., Simionescu, L., Crişan, D. and Gartner, M., 1997. TiO₂-based porous materials obtained from gels in different experimental conditions, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 249-253.
- Zaharescu, M., Crisan, M., Musevic, I., 1998. Atomic force microscopy study of TiO₂ films obtained by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 769-773.
- Zahner, 2015. Scientific instrumentation for Photonics&Electrochemistry. Erişim Tarihi: 16.04.2015
<http://www.zahner.de/products/electrochemistry/im6.html>
- Zeng, W., Liu, T. and Wang, Z., 2010. Sensitivity improvement of TiO₂-doped SnO₂ to volatile organic compounds. *Physica E*, 43, 633-638.
- Zhang, S., 2007. Unusual Electronic Transport and Magnetism in Titanium Oxide Based Semiconductors and Metals. Department of Physics, University of Maryland, The Degree of Doctor, 192 pages.
- Zhang, Y., Wang, J., Zhao, Y., Zhai, J., Jiang, L., Song, Y. and Zhu, D., 2008. Photonic Crystal Concentrator for Efficient Output of Dye-sensitized Solar Cells. *J. Mat. Chem.*, 18, 2650-2652.
- Zhang, Q. and Cao, G., 2011. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Today*, 6, 91-109.
- Zhao, L., Zhao, X. and Liu, J., Zhang, A., Wang, D., Wei, B., 2010. Fabrications of Nb-doped TiO₂ (TNO) transparent conductive oxide polycrystalline films on glass substrates by sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 53, 475-479.
- Zheng, X, Zhang, J.C., Peng, L.L., Yang, X.Y. and Cao, W.L., 2011. The effects of electronic structure of non-metallic doped TiO₂ anode and co-sensitization on the performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science* 46, 5071-5078.
- Zoski, C.G., 2007. Handbook of Electrochemistry. Elsevier B.V., 341-342.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nermin KUTLU
Doğum Yeri ve Yılı : Yalvaç, 1979
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : d0740108151@sdu.edu.tr



Eğitim Durumu

Lise : Yalvaç Atatürk Lisesi, 1996
Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Mesleki Deneyim

Yalvaç Milli Eğitim Müdürlüğü (Ücretli Öğretmen)/ 2004-2005.
Yalvaç Milli Eğitim Müdürlüğü (Ücretli Öğretmen)/ 2005-2006.
Türkiye İstatistik Kurumu (Anketör)/ 2007.
Yalvaç Meslek Yüksek Okulu, Öğr.Gör.Nermin Kutlu(Misafir), Fizik ve İngilizce dersleri, 2007-2009.
Yalvaç Milli Eğitim Müdürlüğü, İngilizce Ücretli Öğretmen/ 2009-2010.
Yalvaç Birey Dershanesi, Fizik ve İngilizce Öğretmeni/ 2010-2011.
Sütçüler Milli Eğitim Müdürlüğü, Fen Bilgisi Ücretli Öğretmen/ 2010-2011.
Alexandru Ioan Cuza Üniversitesi, Physics Department, Erasmus Programı, 2010-2011; 2011-2012.
Ege Üniversitesi, Güneş Enerji Enstitüsü, Farabi Programı, 2012-2013, 2013-2014.
Yalvaç Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Öğr. Gör. Nermin Kutlu(Misafir), Fizik ve Elektronik dersleri, 2014-..... (halen)
Yalvaç Milli Eğitim Müdürlüğü (Ücretli Öğretmen)/ 2015-.....(halen)

Uluslararası Toplantıda Poster Sunumunun Özet Metni Yayımlanan Bildiri:

Oturak, H. ve Kutlu, N., 2007. Vibrational Frequencies and Fundamental Structural Assignments from HF and DFT Calculations of 4-amino-1H-benzo[4,5] imidazo[1,2- α]pyrimidin-2-one. Türk Fizik Derneği (tfd24) Uluslararası Fizik Kongresi, 28-31 Ağustos 2008, İnönü Üniv. Malatya.

Oturak, H. ve Kutlu, N., 2008. 3-Chlorophenol ve Pentachlorophenol molekülleri için HF ve DFT hesaplamaları. Türk Fizik Derneği (tfd25) Uluslararası Fizik Kongresi, 28-31 Ağustos 2008, Muğla Üniv. Bodrum.

Kutlu, N. ve Oturak, H., 2008. 2,4-diklorofenol ve 2,3,4,5-tetraklorofenol moleküllerin titreşim frekansları ve molekül yapılarının Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi hesapları ile incelenmesi. Türk Fizik Derneği (tfd25) Uluslararası Fizik Kongresi, 28-31 Ağustos 2008, Muğla Üniv. Bodrum.

Oturak, H. ve Kutlu, N., 2009. 2-dikloropirimidin ' in moleküler yapı parametreleri belirlenmesi ve titreşim durumlarının atanması. Türk Fizik Derneği (tfd26) Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009, Muğla Üniv. Bodrum.

Kutlu, N., Çiçek Bezir, N. ve Özek, N., 2009. Isparta ilinde bir evin elektrik ihtiyacının karşılanması için gerekli olan panel hesabı ve verimi. Türk Fizik Derneği (tfd26) Uluslararası Fizik Kongresi, 24-27 Eylül 2009, Muğla Üniv. Bodrum.

Kutlu, N., Dobromir, M., Florea, D., Manole, A., Nica, V., Mardare, D., Luca, D. and Özek, N., 2011. TiO₂-based Bilayer Photo-anode for Dye-Sensitized Solar Cell Prepared by Sputter- and Spray Pyrolysis Deposition. 10th International Conference on Global Research and Education, 26-29 September 2011, Alexandru Ioan Cuza University. Sucevita, ROMANIA.

Ulusal Toplantıda Sunularak Özet Metin Olarak Yayımlanan Bildiri:

- 1) Kutlu, N., Çiçek Bezir, N. ve Özek, N., 2009. Elektrik enerjisi elde etmek için kullanılan model bir güneş fotopili sisteminin ekonomik analizi. IX. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 7-10 Ekim 2009, Nevşehir Üniv. Nevşehir.