



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**PRASEODYMIUM (Pr^{+3}) KATKILI TiO_2
FİLMLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ
PİLLERİNDE FOTO-ANOT OLARAK
UYGULANMASI**

Besime BİLGİÇ

YÜKSEK LİSANS

Fizik Anabilim Dalını

Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Besime BİLGİÇ tarafından hazırlanan “Pr⁺³ katkılı TiO₂ Filmlerin Boya Duyarlı Güneş Pilinde Foto-Anot Olarak Uygulanması” adlı tez çalışması 02/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

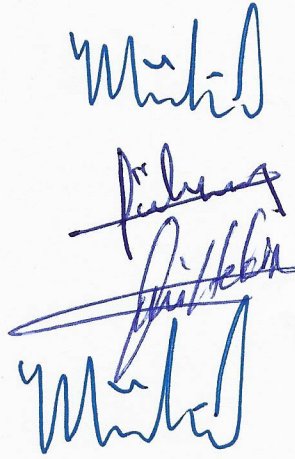
Üye

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

İmza

The image shows four handwritten signatures in blue ink. The first signature is at the top, followed by three more signatures below it. The signatures are written in a cursive style.

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 18201011 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza



Besime BİLGİÇ

Tarih: 12.09.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PRASEODYMIUM (Pr⁺³) KATKILI TiO₂ FİLMLERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİNDE FOTO-ANOT OLARAK UYGULANMASI

Besime BİLGİÇ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
FİZİK Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

2019, 56 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Bu çalışmada, Praseodymium (Pr⁺³) ile TiO₂ foto-anotların yapısı değiştirilerek, boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini arttırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, saf ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ %1 (M) çözeltiler sol-jel yöntemi ile sentezlenerek TiO₂ nano toz ile karıştırılmıştır. Hazırlanan pastalar, doktor blade yöntemi kullanılarak FTO alt tabakalarına uygulanmıştır. Elde edilen filmler 500°C’de tavlanarak boya duyarlı güneş pillerinde foto-anot olarak kullanılmıştır. Foto-anotların yapısal, morfolojik ve optiksel analizleri, SEM (Taramalı Elektron Transferi), XRD (X-ışını kırınımı) ve UV (ultraviyole) analizleri ile yapılmıştır. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolun faktörü (FF) ve verimlilik (η) gibi foto voltaik parametreler, oluşturulan pillerin elektriksel özellikleri ve verimleri akım yoğunluğu (J) - gerilim (V) karakterizasyonu yöntemi ile analiz edildi. Saf ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ foto-anotlar karşılaştırılarak katkılamanın etkisi belirlendi. Elde edilen sonuçlar, Pr⁺³ katkısının TiO₂ foto-anotlarının verimlilik değerini % 5.40’dan 6.20’ye arttırdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş pilleri, praseodymium (Pr⁺³), foto anot

ABSTRACT

MS THESIS

APPLICATION OF Pr⁺³ DOPED TiO₂ FILMS AS A PHOTO-ANODE IN DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Besime BİLGİÇ

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

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN
2019, 56 Pages

Jury
Prof. Dr. Berna GÜLVEREN
Prof. Dr. Gültekin ÇELİK
Asst. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

In this work, Praseodymium (Pr⁺³) is used to modify the TiO₂ photoanodes to increase the performance of DSSC. For this purpose, the pure and Pr⁺³ doped TiO₂ solutions 1% (M) were synthesized by sol-gel method and then they were mixed with TiO₂ nanopowder. The prepared pastes were applied on FTO substrates by using doctor blade technique. The films were used as photoanodes for DSSCs after thermal annealing process at 500°C. The morphological, structural and optical properties of the photoanodes were characterized by SEM (Scanning Electron Microscope), XRD (X-Ray Diffraction) and UV (Ultraviolet) analysis. To define the electrical properties and efficiencies of made cells. The photovoltaic parameters such as short current density (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), filling factor (FF) and efficiency (η) of DSSCs were analyzed by current density (J) - voltage (V) characterization method. The effect of doping of TiO₂ with Pr⁺³ was determined by comparing the results of pure TiO₂ cells with doped ones. The results showed that Pr⁺³ doping increased the efficiency value of the cells from 5.40 % from to 6.20.

Keywords: Dye sensitized solar cell, praseodymium (Pr⁺³), photo anode

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim hayatımda her zaman yanımda olduğunu hissettiren bilgisi ve deneyimleriyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Berna GÜLVEREN'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda benden yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ, Arş. Gör. Dr. Teoman ÖZTÜRK, Arş. Gör. Dr. Ahmet Emre KAVRUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Besime BİLGİÇ
KONYA-2019



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1.GİRİŞ VE KAYNAKÇA	1
2. İDEAL GÜNEŞ PİLİ.....	7
2.1.Karanlıkta ve Aydınlanma Altında İdeal Diyot	12
2.2.Güneş Pili Parametreleri ve Eş değer Devre.....	14
3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ (BDGP)	17
3.1. BDGP Bileşenleri	18
3.1.1. Foto-anot.....	18
3.1.2. Yarıiletken Oksit Film	18
3.1.3. Elektrolit	19
3.1.4. Foto Katot (Karşıt Elektrot).....	20
3.1.5. Duyarlaştırıcı (Boyar Madde).....	20
3.2.Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
4.1. Alt Tabaka Olarak Camların Hazırlanması	24
4.2. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Hazırlanması	25
4.2.1. Sol- Jel Yöntemi ile Saf ve %1 Pr^{+3} katkılı Çözeltilerin Hazırlanması	25
4.2.2. Saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 Pastaların Hazırlanması.....	26
4.3.Foto- Katotların Hazırlanma Evresi.....	28
4.4.Sıvı Elektrolit Üretimi	29
4.5. N-719 Boyar Madde (Duyarlaştırıcı) Hazırlanması	29
4.6.Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Üretilmesi.....	30
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
5.1. BDGP'nin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	31
5.1.1. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Yapısal Özellikleri.....	31
5.1.2. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Morfolojik Özellikleri	35
5.1.3. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Optiksel Analizi.....	36
5.2. Saf ve Pr^{+3} Katkılı BDGP'nin Elektriksel Performansının Belirlenmesi	38
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
Gr	Gram
M	Molar
MA	Moleküler Ağırlık
L	Litre
Mg	Miligram
mL	Mililitre
dk	Dakika
sn	Saniye
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
V	Volt
mV	Milivolt
A	Amper
mA	Miliamper
°C	Santigrat Derece

Kısaltmalar	Açıklama
BDGP	Boya duyarlı güneş pili
FTO	Flor katkılı kalay oksit
ITO	İndiyum katkılanmış kalay oksit
N-719	Rutenyum katkılı boya
Isc	Kısa devre akımı
Jsc	Kısa devre akım yoğunluğu
Voc	Açık devre gerilimi
FF	Dolum faktörü
η	Verim
λ	Dalga boyu
IPCE	Gelen fotonun akım dönüştürme verimliliği
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını kırınımı
TiO ₂	Titanyum dioksit
Pr ⁺³	Praseodymium

1. GİRİŞ VE KAYNAKÇA

Modern dünyadaki teknolojik ilerlemelerde, enerji hayatın temel ihtiyaçlarından biri haline gelmiştir (Gong, J., ve ark., 2012). Nobel ödüllü Richard Smalley, önümüzdeki 50 yıl içinde karşılaşacağımız zorlukların enerji ve çevre sorunları olduğunu ifade etmektedir. Enerji üretimindeki artış dünyanın petrol rezervlerinin tükenmesini hızlandırarak, fosil yakıtların yanması, çevre kirliliği ve sera etkisi ile sonuçlanmıştır. Bu tür sorunların ortaya çıkması yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmıştır. Avrupa Birliğinde (AB) 2020 yılına kadar yenilenebilir enerji tüketiminin %20 olmasını beklenmiş ve bu durum 2008 yılında %10,3 olarak tespit edilmiştir. ABD’de Amerikan Kurtarma ve Yeniden Yatırım Yasası 2020 yılına kadar sera gazı salınımını yakıtların çevre ve iklim üzerindeki büyük etkisini % 28 oranında azaltmayı amaçlamıştır. Yenilenebilir enerji tüketim payı 2003 yılında %13, 2008 yılında ise %19’luk artış göstermiştir. Ülkemizde, son yıllarda yapılan araştırma sonuçlarına göre yenilenebilir enerji tüketim payı %3 olarak tespit edilmiştir.

Tüm yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, enerji tüketiminin karşılanmasında önemli bir seçenek haline gelmiştir. Güneş ışıması mevcut enerji ihtiyacından yaklaşık 10.000 kat fazla olan 3,8 milyon E.j/yıldır (Gong, J., ve ark., 2012). Güneş enerjisi, elektrik üretmek için kullanılabilen temiz, ücretsiz ve uzun vadeli bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisinden yararlanmak için farklı yöntemler izlenmiştir. Bunlardan biri, belli dalga boyu aralığındaki fotonların güneş pilleri aracılığı ile elektrik enerjisine çevrilmesidir. Güneş pilinin herhangi bir maliyet gerektirmemesi, bitmek bilmeyen enerji kaynağı olması ve çevre dostu olması güneş pillerinin önemini arttırmıştır.

Güneş pilleri performanslarına ve maliyetine göre üç kuşakta sınıflandırılır. Birinci nesil güneş pilleri silikon tabanlar üzerinde üretilir. En eski ve yüksek güç verimliliği nedeniyle en popüler teknolojidir fakat maliyeti oldukça yüksektir. Silikon tabanlı piller iki alt gruba ayrılmıştır. Bunlar tek/mono kristal birinci nesil güneş pilleri ve poli kristal silikon güneş pilleridir (Choubey, P.C. ve ark., 2012; Bagher, A.M. ve ark., 2015). Güneş pillerinde tercih edilen malzemeler arasında tek kristal silisyum ilk sıradadır. Tek kristal silisyum ile üretilen güneş pilleri en çok kızılötesi ışığa duyarlıdır. Tek kristal güneş pilleri; adından da anlaşılacağı gibi, tek kristal bir silikondan üretilir (Bertolli, M., 2008). Bu güne kadar elde edilen en yüksek verim %25 civarında olup tek kristal bir silikon güneş pillerine aittir. Poli silikon güneş pilleri ise, birbirine tek bir noktadan bağlanmış farklı yönelime sahip kristallerden oluşur ve tek kristal silikon güneş pillerine göre maliyeti daha düşüktür (Jayakumar, P., 2009). İkinci nesil güneş pilleri, ince film güneş pilleriyle karşılaştırıldığında

daha ekonomiktir. Silisyum güneş pilleri genelde 350 μm kalınlığa kadar ışık emici katmanlara sahip iken ince film güneş pilleri genelde 1 μm kalınlıkta çok ince ışık emici katmanlara sahiptir. İnce film güneş pilleri kendi içinde üçe ayrılır; Amorf silikon güneş pilleri, Kadmiyum tellur (CdTe) güneş pilleri ve bakır indiyum (CIGS) güneş pilleridir. Amorf silikon güneş pilleri, endüstriyel olarak üretilen ilk güneş pilleridir (Imamzai, M. ve ark., 2012; Maehlum, M.A., 2015). Kadmiyum Tellur güneş pilleri (CdTe), ince film güneş pilleri arasında gelişiminde lider adaylardan biridir. Daha ucuz, ekonomik olarak uygulanabilir fotovoltaik (PV) cihazlar ve aynı zamanda düşük maliyetli ilk PV teknolojisidir (Bertolli, M., 2008; Luque, A. ve Hegedus, S., 2003; Badawy, W. A., 2015). Bakır indiyum güneş pilleri dört elementten oluşan yani kendi içinde dörtlü bir bileşik yarı iletkenidir. Bunlar bakır, indiyum, galyum ve selenyumdur (Bagher, A.M. ve ark., 2015; Andorka, F., 2014; Srinivas, B. ve ark., 2011). Üçüncü nesil güneş pilleri gelecek vaat eden teknolojilerdir, ancak ticari olarak ayrıntılı olarak incelenmemektedir. Geliştirilen 3. nesil güneş pili tiplerinin çoğu: nano kristal tabanlı güneş pilleri, polimer tabanlı güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleridir. Nano kristal tabanlı güneş pilleri, genel olarak kuantum nokta (QD) güneş pilleri olarak bilinir ve yarı iletken malzemelerden yapılan nanokristal boyutundaki kuantum noktalarından meydana gelir. QD, tipik olarak birkaç nanometre büyüklüğündedir. Nano teknolojinin ilerlemesiyle, yarı iletken malzemenin bu nano kristalleri, yarı iletken malzemenin Si, CdTe veya CIGS gibi toplu halde değiştirilmesini hedefler. Polimer güneş pilleri, (PSC) genellikle polimer yüzeyleri nedeniyle esnek güneş pilleridir. İlk PSC, Tang ve ark., (2016) araştırma grubu tarafından Kodak Araştırma Laboratuvarında üretilmiştir. PSC, bir polimer folyo veya şerit üzerine kaplanmış seri olarak bağlanan ince fonksiyonel katmanlardan oluşur. Genellikle bir polimer bir alıcı kombinasyonu ile çalışır. Bir eşlenik / iletken polimer gibi organik malzemeler de dahil olmak üzere güneş ışığının emilmesi için çeşitli malzemeler vardır (Choubey, P.C. ve ark., 2012 ; Ganesh, B.N.V.S. ve ark., 2013).

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), güneşten gelen ışığı organik molekül tabakası ile absorbe eden ve doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. Boya duyarlı güneş pilleri üzerinde yapılan araştırmalarda, nano teknoloji kullanılarak ışık enerjisini toplayıp güneş pillerinin verimliliğini artırmak amaçlanmıştır (Li, B. ve ark., 2006). Gratzel, (1991) tarafından yapılan araştırmalar sonucunda yaklaşık olarak %10 verim elde edilmiştir. İlk BDGP, İsviçre federal teknoloji enstitüsünde Michael Gratzel tarafından tanıtılmıştır (Bagher, A.M. ve ark., 2015 ; Srinivas, B. ve ark., 2015).

BDGP tabanlı güneş pilleri genellikle boya molekülleri arasında farklı elektrotlar kullanılarak oluşturulur. BDGP dört esas bileşenden oluşur: foto-anot , duyarlı boya, redoks

elektrolit (I^-/I^{3-}) ve foto-katot (Suhaimi, S. ve ark., 2015). Basit geleneksel işleme yöntemleri nedeniyle çekici olan BDGP'leri de oldukça esnek, şeffaf ve düşük maliyetlidir (Bagher, A.M. ve ark., 2015). Bununla birlikte, boya moleküllerinin bozulması ve dolayısıyla stabilite sorunları gibi bazı zorlukları mevcuttur (Bagher, A.M. ve ark., 2015). Zayıf dönüşüm verimliliği ile sonuçlanan bu durum duyarlı boyaların düşük soğurmasından kaynaklanmaktadır. Boya molekülleri genellikle, UV ve IR radyasyona maruz kaldıktan sonra, pillerin ömründe düşüşe yol açar ve bozulma meydana gelir (Bertolli, M., 2008).

Boya duyarlı güneş pilleri üretilirken iki özel bileşen foto anot ve foto katot ile ilgili çalışmalar son zamanlarda dikkati çekmektedir (Bagdat, S. ve ark., 2017). Foto anot genellikle FTO yada ITO gibi alt taşların TiO_2 , ZnO ve SnO_2 geniş bant aralığına sahip yarı iletken malzemelerin kaplanması ile oluşturulur (Bagdat, S. ve ark., 2017). Yarı iletken malzeme elektron transferinde önemli rol oynar. TiO_2 tabakasının gözenekliliği ve morfolojisi yüzeyden emilen boya moleküllerinin miktarını belirleyen baskın faktörlerdendir, bu durum gelen ışığın toplanmasını sağlayan tek katmanlı boya molekülleri için önemli bir reaksiyon sağlayabilmektedir (Gong, J. ve ark., 2012). Kullanılan oksit tabakaların içinde TiO_2 çok yaygın bulunabilen ve kimyasal stabiliteye sahip yarı iletken bir malzemedir. Maliyetinin düşük olması, piyasada rahat bulunması, toksik olmayan yapısı ve yüksek performans sergilemesi TiO_2 'nin önemini büyük oranda arttırmıştır. Bu nedenle, TiO_2 nano yapısal malzemeler, geniş materyal karakterizasyonu, foto katalizör, güneş pilleri ve sensörler gibi özel uygulamaları açısından oldukça ilgi görmüştür (Rasoulnezhad, 2017; Shim, 2018; Singh, 2017; Sarma, 2017).

Literatürde TiO_2 'nin çeşitli boyut ve şekillerde sentezlemelerin yanında metal ve metal olmayan malzemelerle modifikasyonlarının elektronik ve fiziksel yapılarını geliştireceğine ve dolayısı ile BDGP'nin performansının değiştirilebileceğine dair çalışmalar mevcuttur (Panigrahi, 2017; Nemashkalo, 2016; Maicu, 2015; Senthil, 2011; Zhang, 2010). Wang ve ark., (2000) yaptıkları çalışmada Fe katkılı TiO_2 foto anot kullanarak boya duyarlı güneş pili üretmişlerdir. Katkısız TiO_2 ile karşılaştırıldığında katkılı olarak üretilen güneş pilinin daha yüksek kısa devre fotoakıma ve daha büyük açık devre gerilimine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Fotoakım yoğunluğunun 1.94 mA/cm^2 'den 2.84 mA/cm^2 ye çıktığı başka bir deyişle % 46'lık bir artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Foto akımdaki artışın sebebi boya ile TiO_2 arasındaki elektron enjeksiyon hızının artmasıdır. Açık devre gerilimi 0.68 V 'dan 0.71 V 'a geçmiştir. Bu artışın sebebi, Fermi enerji seviyesinin yukarıya taşınması ve elektron rekombinasyon oranının katkılama ile birlikte düşmesi olarak yorumlanmıştır. Katkılama ile birlikte idealite faktöründe de artış elde edilmiştir. Ozturk, T.

ve ark., (2017) yaptıkları çalışmada, % 0,4 Mn ile TiO_2 'yi birleştirerek %7,33'lük verim elde etmişlerdir, bu işlem Degussa P25 ve saf TiO_2 foto-anotlar için elde edilen verimden %17 ve % 65 daha yüksektir. Ayrıca, foto kaynaklı elektron transfer (PET) ölçümleri %0,4 Mn katkılı TiO_2 için ($k_{\text{ET}} = 0.99 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$), saf TiO_2 ($0.74 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) ve ticari Degussa P25 ($0.94 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) için etkin ara yüzey yük transferini gösterir. Yang, Z., ve ark., (2015) Boya duyarlı güneş pillerinin performansını arttırmak için Flor katkılı TiO_2 nano parçacıkları kolay bir yöntem kullanarak hazırlamış daha sonra cihazların fotovoltaiik ve elektro kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Flor katkılı foto-anotun dönüşüm verimliliği Voc ve FF'in artması ile 1,13 kat artmıştır. TiO_2 'yi F ile katkılamanın anataz fazın yüzdesini ve boya yüzeyindeki emilimi arttıracakını gözlemlemişlerdir. Bu durum TiO_2 'nin yüzeyinde oluşan oksijen boşluk yoğunluğunun azalmasını sağlamaktadır. Saçılmalardaki azalma nedeniyle elektron taşınımının boya ile TiO_2 ara yüzeyi arasında yük geçişini kolaylaştırdığını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, TiO_2 'yi Flor ile katkılıyıp foto-anot üretmeye çalışmışlardır. Chitra, S., ve ark., (2015) boya duyarlı güneş pilleri (BDGP'leri) için alternatif foto-anot malzemeleri araştırırken TiO_2 içine %5 mol Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} ekleyerek TiO_2 özelliklerini araştırmışlardır. Zn ve Ni'nin sırasıyla %4,2 ve %3,6'ya kadar yüksek güç dönüşüm verimliliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Yaptıkları sentez sonucunda UV bant boşluk yapısının katkılama ile 3.204'den 3.556'ya yükseldiğini görmüşler ve enerji bant boşluğundaki bu değişimin güneş pilleriyle uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Saf ve TiO_2 katkılı nano kristaller 400nm'nin üzerinde dalga boyuna sahip görünür bölgede ışınları soğurmaktadır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, güneş ışınlarının görünür bölgedeki ışınları toplama kabiliyetini gözlemlemişlerdir. Mehmood ve ark., (2016) daha fazla elektron hareketliliği için TiO_2 foto-anotuna elektronik özelliklere sahip karbonu ekleyerek boya duyarlı güneş pili üretmişlerdir. TiO_2 'nin bant aralığındaki azalmanın nedeni foto-anotun içine enjekte edilen foto-elektronların alternatif akımla karşılaşmasıdır. Alternatif akımın gözenekliliği TiO_2 foto-anotunun soğurma gücünü arttırmış benzer boya duyarlı güneş pilinden daha iyi foton yakaladığını göstermiştir. Yao ve ark., (2016) %8,8 verim elde etmek için TiO_2 'yi $\text{NiO: Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ile katkılıyıp ara yüzey rekombinasyonun azaltarak boya duyarlı güneş pili için foto-anot üretmeye çalışmışlardır. NiO p-tipi yarı iletken olup oldukça geniş bant aralığına sahiptir, $E_g=3,55\text{eV}$ ve n-tipi yarı iletkenlerle kombinasyonu sonucunda p-n eklem oluşturmuşlardır. Boya moleküllerinin NiO 'ya yapışması gerekmektedir fakat NiO 'nun iletim bandı içine çekilen foto elektronlar TiO_2 'nin iletim bandına aktarılmıştır. NiO 'nun TiO_2 filmi ve I/I^3 elektroliti arasında yük geçişini engelleyen bir katman oluşturduğu ve J_{sc} , Voc etkileyerek güç dönüşüm verimliliğini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$

katyonları elektron transferinde hızlanmaya neden olan yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu azaltmıştır. Elde edilen verim katkısız boya duyarlı güneş pilinden elde edilen verimden %6,17 daha fazladır. Bu durum TiO_2 foto-anotlarında katkılama maddesi kullanılması gerektiği düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Genel olarak TiO_2 kompozitlerinin diğer materyallerle oluşturduğu katkı maddelerinin dahil edilmesi foto-anotların optimizasyonu için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. TiO_2 'nin UV bölgesinde stabilitesinin düşük olduğu bilinmektedir. TiO_2 'nin yüksek bant aralığı UV ışığı altında elektron-hol çiftlerinin üretilmesiyle sonuçlanır, bu durum yüzeyde ışık tabakasının oluşmasına neden olur. Birçok avantajı olmasına rağmen boya duyarlı güneş pilleri için foto-anotlara alternatif yarı iletken oksitler araştırılmıştır. Jose ve ark., (2009) saf pilleri, %0,5 ve %1 oranlarıyla Nb^{+5} ile katkılayarak yüksek verim elde etmeyi amaçlamışlardır. Pillerden elde edilen sonuçlara göre verimliliğin, TiO_2 içerisindeki Nb^{+5} iyonlarının katılmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Hesaplanan V_{oc} değeri, %0,5 ve %1 Nb^{+5} katkılı numuneler için artmış, bu durum TiO_2 'deki iyonların Nb^{+5} iyonları ile birleştiğini göstermiştir. Saf TiO_2 'den elde edilen V_{oc} değeri 0,77 iken %0,5 Nb^{+5} için 0,83 ve %1 Nb^{+5} için 0,84 olarak hesaplanmıştır. Saf TiO_2 için J_{sc} değeri 2,15, %0,5 ve %1 katkılı Nb^{+5} için J_{sc} değeri sırasıyla 3,11 ve 4,89 olarak hesaplanmıştır. Hem dolum faktörünün hem de akım yoğunluğunun Nb^{+5} katkılı numunelerde daha fazla olduğu görülmüştür.

Pr^{+3} katkılı TiO_2 malzemelerle yapılan çalışmalar literatürde ilgi çekmektedir. Örneğin, Francesca ve ark., (2012) tarafından yapılan deneysel çalışmada Pr katkılı TiO_2 malzemeler incelenmiştir. Pr katkılı TiO_2 örnekler klasik sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve Pr/ TiO_2 ile (0,2, 0,3, 0,5 ve 0,7) sentezlenen malzemelerin, foto elektrokimyasal karakterizasyonu ayrıca foto akım ve foto voltaj ölçümleri de yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler yeniden birleşme oranlarının katkılama ile azaldığını göstermiştir. Katkı maddesinin bant enerji seviyesi, yüzey alanı, gözenek hacmi ve Pr katkılı TiO_2 örneklerinin kristal boyutu üzerindeki etkileri de sistematik olarak incelenmiştir. Yapılan katkılama, bant boşluğundan kaynaklanan enerji sorunlarının anlaşılmasını sağlamıştır ayrıca, yapısal ve elektronik serbestlik dereceleri arasındaki etkileşime dair önemli bilgiler vermiştir. Özellikle, Pr iyonunun TiO_2 ile katılanmasının önemli gelişmeler sağladığına dair güçlü kanıtlar ortaya çıkmıştır. Elektronik foto uyarma geliştirmelerinin, iletim bandının hemen altındaki f orbitallerinin varlığıyla üretildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, nanoyapılı Pr katkılı TiO_2 foto-anotlar umut verici bir fotokatalitik malzeme olarak kabul edilebileceğini göstermiştir.

Boya duyarlı güneş pili üretiminde kullanılan yöntemler arasında sol-jel (Zelazowska, E. ve ark., 2012; Panigrahi, M., R. ve Devi, M., 2017), solvo termal (Carlucci,

C., 2014), hidrotermal (Shim J.H. ve ark., 2018), spre pyrolysis (Zhang, 2010) mevcuttur. Tipik bir sol-jel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez ve çözücünden ayrılmazlar. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. Bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaştığında jel formu elde edilir (Panigrahi ve ark., 2014). Sol- jel tekniği diğer yöntemlerden çok daha fazla avantaja sahiptir bu yüzden daha çok tercih edilmektedir. Avantajlarından bazıları; saf ve homojen yapıdaki filmlerin düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi, çevre kirliliğine sebebiyet vermemesi, üretim maliyetinin düşük olması, istenilen kalınlıkta ve çok katlı kaplamanın yapılabilmesidir (Panigrahi ve ark., 2014). Ayrıca başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenler olan sol-jel yöntemi seramik ve cam malzemeler yapmak için oldukça kullanışlıdır.

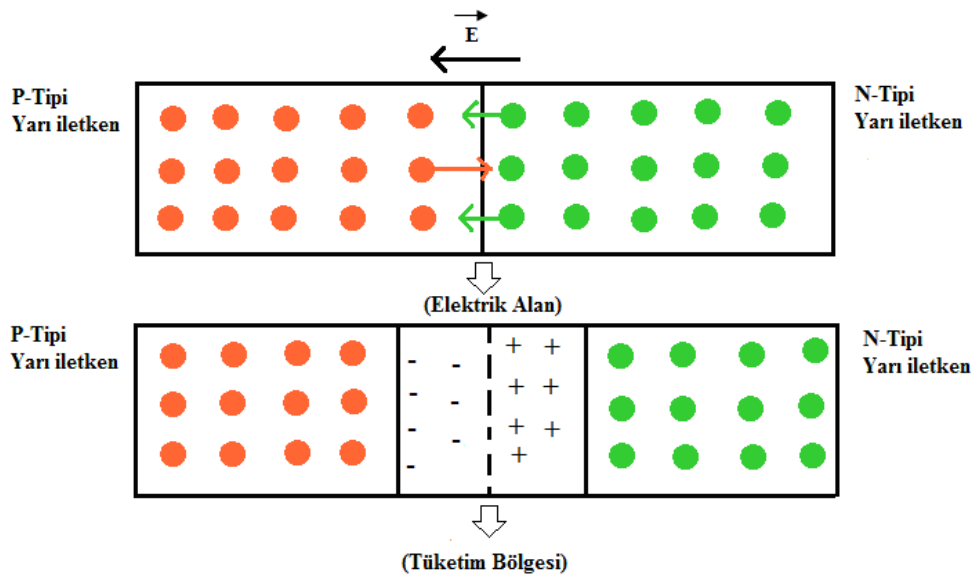
Bu çalışmada, lantanit ($Ln^{+3} = Pr^{+3}$) katkılı TiO_2 fotoelektrotlar boya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) fotovoltaiik verimliliğini arttırmak için kullanılacaktır. Bilindiği kadarıyla literatür de, Pr^{+3} katkılama ile üretilen foto elektrotların kullanıldığı boya duyarlı güneş pili ve parametreleri üzerine detaylı bir araştırma mevcut değildir. Bu amaçla öncelikle, saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 'nin sol-jel yöntemi ile sentezlenerek, FTO alt taşlar üzerine büyütülecek, daha sonra filmlerin morfolojik, yapısal ve optiksel karakteristik parametreleri belirlenecek fotoanotta katkılama ile meydana gelen değişimin üretilen boya duyarlı güneş pillerinin foto dönüşüm verimliliği üzerindeki etkisi analiz edilecektir.

2. İDEAL GÜNEŞ PİLİ



Şekil 2.1 Birleştirilmiş p-n eklem görüntüsü

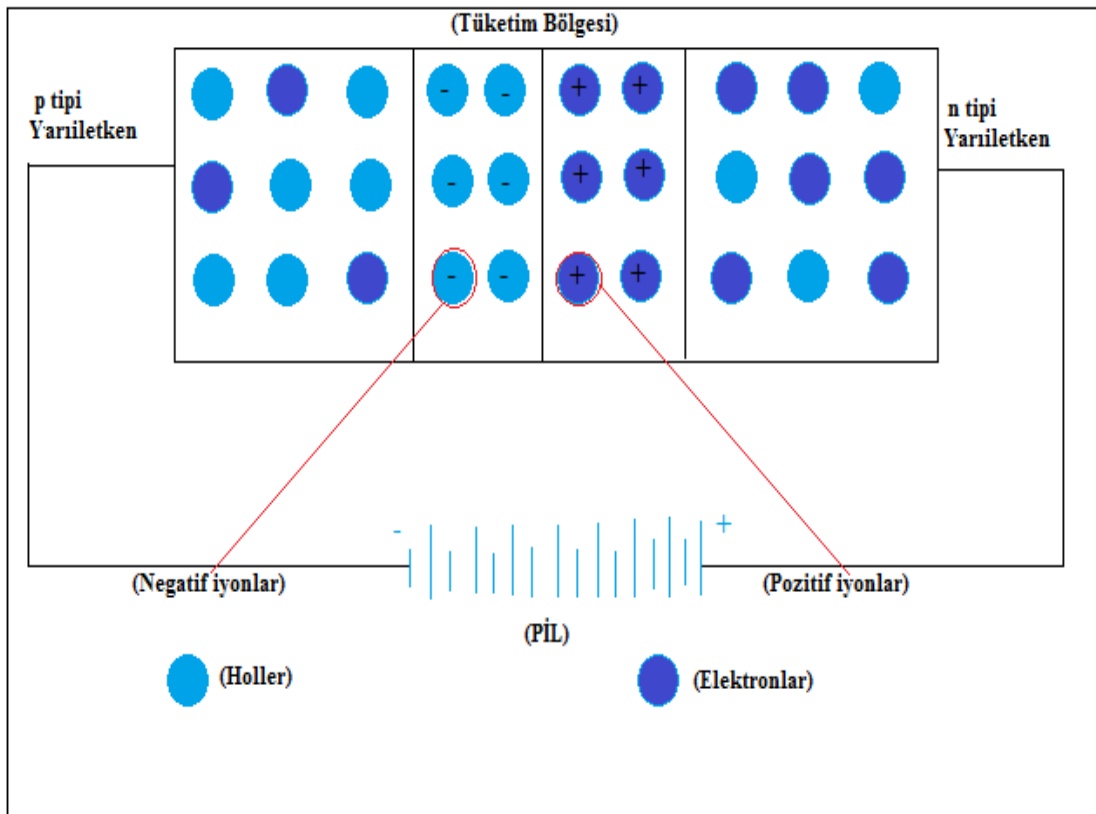
İdeal bir güneş pili p-n eklem ile oluşturulur (Şekil 2.1). P tipi yarıiletken, silikon gibi (4A grubuna) ait yarıiletken malzemenin bor gibi (3A grubu) atomlarla katkılanması sonucu oluşturulur. Bu tip katkılı yarıiletkenler için yük taşıyıcıları hollerdir. N tipi yarıiletkende ise silikon gibi bir malzeme kendisinden daha fazla değerlik elektronuna sahip fosfor gibi (5A grubu) atomlarla katkılanması sonucu oluşturulur. Bu tip katkılı yarıiletkenler için ağırlıklı yük taşıyıcıları elektronlardır. Bir p-n eklem oluşturulduğunda her iki bölgenin taşıyıcı yoğunlukları arasındaki fark sebebiyle ağırlık taşıyıcı difüzyonu meydana gelir. Serbest elektronlar n tipi bölgeden p tipi bölgeye hareket eder ve burada bulunan hollerle birleşir ve geride(n tipi bölgede) hareketsiz pozitif iyonlar bırakır. Benzer bir biçimde holler p tipi bölgeden n tipi bölgeye hareket ederler ve negatif iyonların oluşmasına sebep olurlar (Şekil 2.2). Yüksek sayıda pozitif ve negatif iyon n ve p tipi bölgelerde birikir. Eklem bölgesinde oluşan bu bölgeye “tüketim bölgesi” denir ve bu bölgede bir statik elektrik alan meydana gelir. Bu bölgede oluşan potansiyel bariyer pozitif ve negatif iyonların akışını engeller (Şekil 2.2).



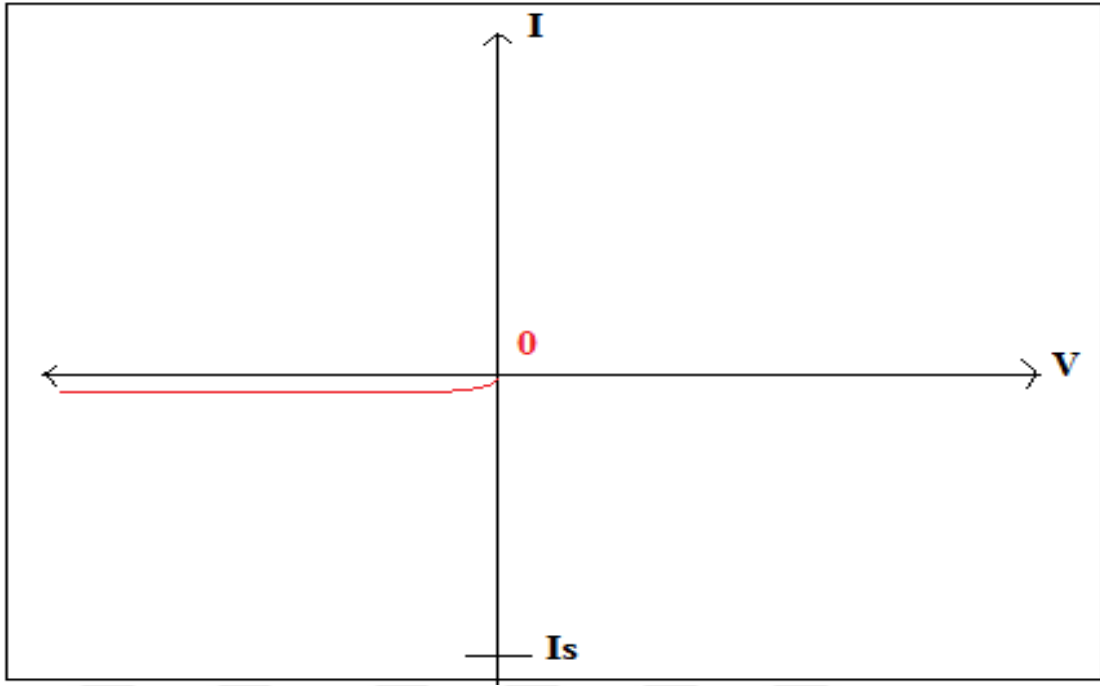
Şekil 2.2 P-n eklem tüketim bölgesi

Bir p-n eklemde p tipi yarıiletkenin olduğu uca negatif gerilim n tipi yarıiletkenin olduğu uca pozitif gerilim uygulandığında ters besleme oluşturulur (Şekil 2.3). Uygulanan gerilim, çoğunluk taşıyıcılarını kendilerine doğru çekmekte ve azınlık taşıyıcılarını yerinde bırakmaktadır. Bu durum gerilim engelini artırır ve tükenme bölgesini genişletir. İki fermi seviyesi arasındaki fark ters gerilime eşittir. Ters beslemede bir elektron potansiyel engeli aşmak için yeterli enerjiye sahip olmalıdır. Birleşme noktası elektron akışına izin vermeyen bir yalıtkan gibi davranır. Artan tükenme bölgesi ile difüzyon akımı (I_D) çok küçüktür ve sistemdeki toplam akım sürüklenme akımına (I_S) eşittir denklem 2.1’de gösterilmiştir. Bu akım sıfıra eşit olacaktır fakat sistemde az miktarda sızıntı akımı vardır (Şekil 2.4).

$$I_{toplam} = I_S + I_D \approx I_S \quad (2.1)$$



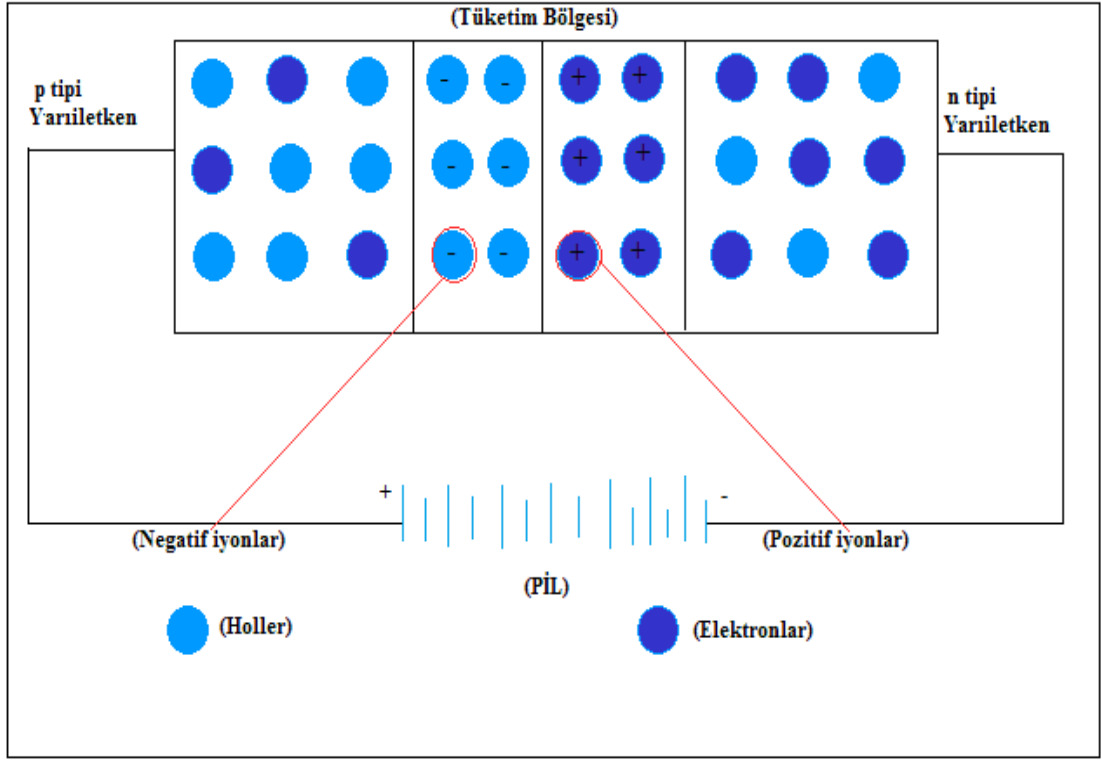
Şekil 2.3. Ters besleme durumundaki p-n eklem şematik görüntüsü



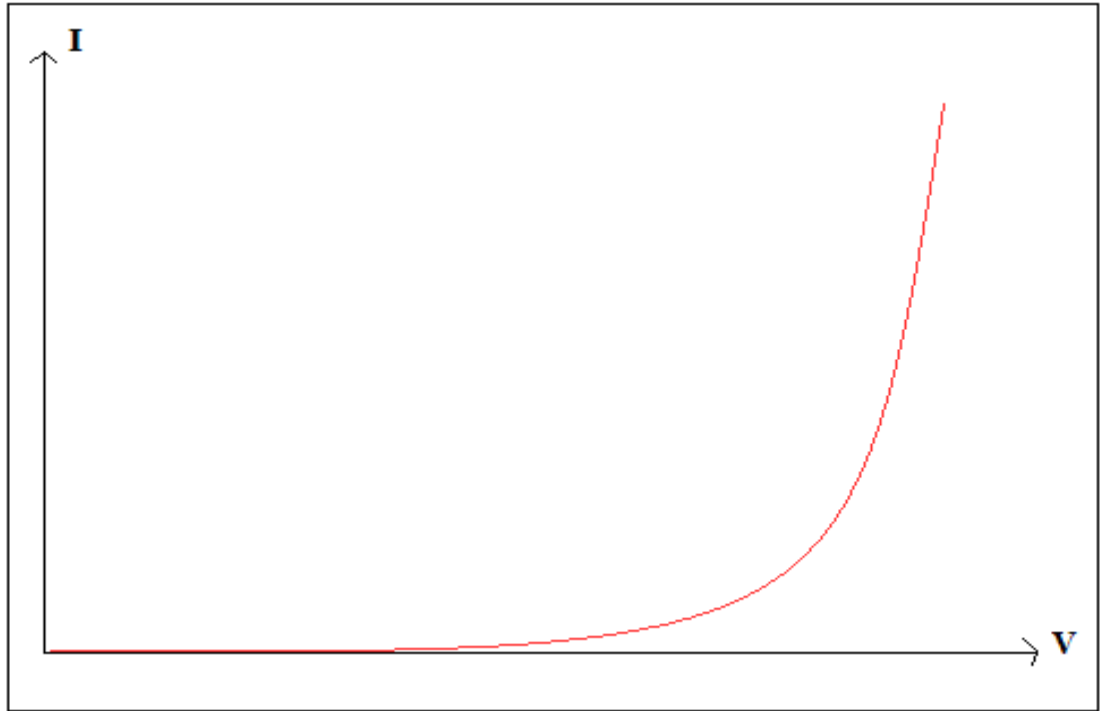
Şekil 2.4. Ters besleme durumundaki p-n eklemnin I-V karakteristiği

Şekil 2.5’de gösterildiği gibi N-tipi bölgeye negatif, p-tipi bölgeye pozitif gerilim uygulanması ileri besleme olarak kabul edilir. Burada ileri besleme, bölge içerisinde geliştirilen alanı daraltır. N-bölgesinden p-bölgesine sürekli hareket eden çoğunluk taşıyıcıları elektronlar, p-bölgesinde azınlık taşıyıcıları haline gelir. Benzer şekilde p-bölgesindeki holler ise n-bölgesinde azınlık taşıyıcıları haline gelir. P bölgesindeki holler potansiyel engeli geçen elektronlarla birleşebilirler. Bu şekilde p-n eklemde elektron akışı başlar. Daha önceden olduğu gibi, üretilen akımın bir kısmı sürüklenmeden (I_s) bir kısmı ise difüzyondan kaynaklanmaktadır (I_D). Bununla birlikte ileri beslemede difüzyon akımı, azalan tükenme bölgesi nedeniyle sürüklenme akımından çok daha büyüktür (Şekil 2.6).

$$I_{toplaml} = I_s + I_D \approx I_D \quad (2.2)$$

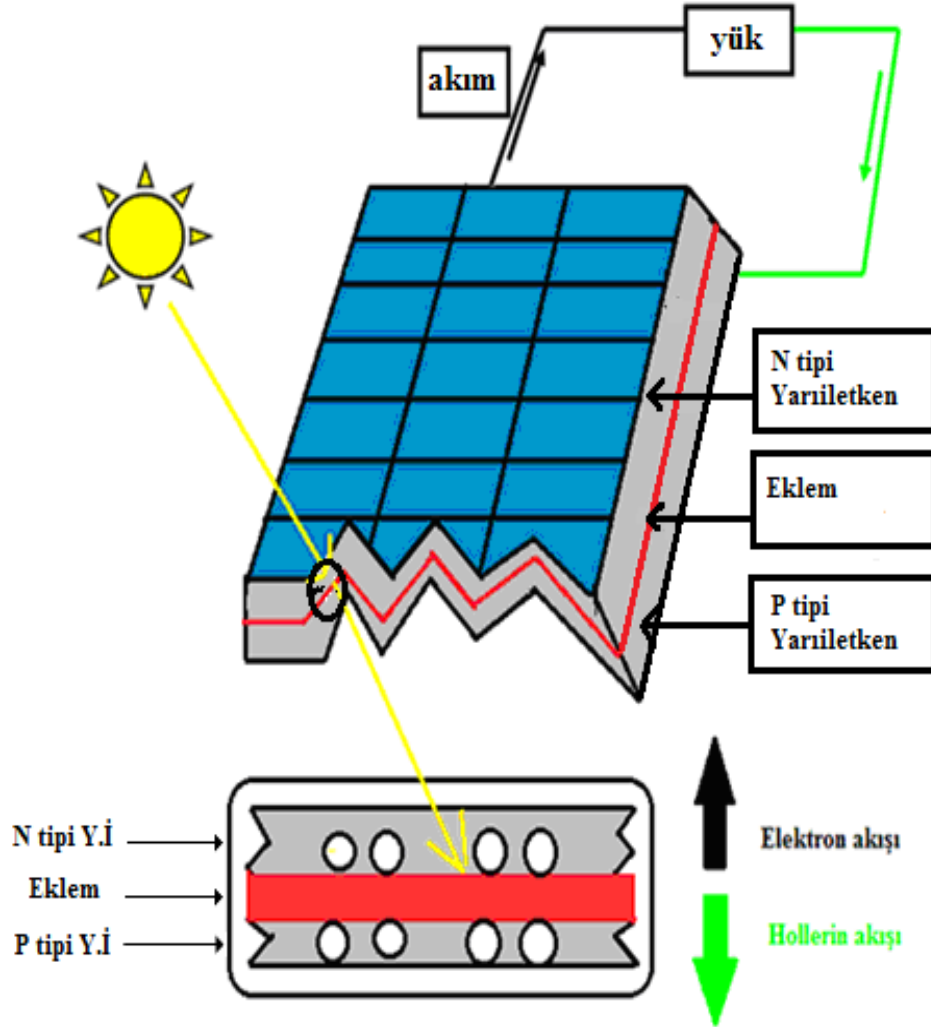


Şekil 2.5. İleri beslemede p-n eklem şematik görüntüsü



Şekil 2.6. ileri beslemede p-n eklem I-V karakteristik eğrisi

Bir yarıiletken malzeme güneş ışığı ile aydınlatıldığında gelen güneş ışığını fotovoltaiik etkiyle doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Güneş ışığından gelen fotonlar valans elektronlarını serbest hale geçirir. Serbest hale geçen elektronların bir kısmı yarıiletken malzeme tarafından soğurulurken bir kısmı geri yansır. Fotonların soğurulmasıyla elektrik alanda elektron-hol çiftleri oluşur. Foton soğurulma olayı tüketim bölgesinde meydana gelmektedir. Tüketim bölgesindeki azınlık taşıyıcılar, elektrik alan tarafından sürüklenerek tüketim bölgesi boyunca yarı-nötr bölgeye doğru hareket ederler. Elektrik alanda oluşan elektronlar ve holler metal kontaklar aracılığıyla dış devreye aktarılırlar. Bu durum güneş pilinin çalışma mekanizması olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 P-n eklem aracılığıyla oluşturulmuş güneş pili

2.1.Karanlıkta ve Aydınlanma Altında İdeal Diyot

Güneş pilinin çalışma şeklini daha detaylı anlamak için ideal bir p-n diyot kavramını analiz etmek gerekir. Genel olarak karanlık koşullardaki ideal bir diyotun, I-V karakteristiğine ait denklem 2.3’de gösterildiği gibidir;

$$I = I_0 \left(e^{qV/k_B T - 1} \right). \quad (2.3)$$

Denklem 2.3, ideal bir diyot veya shockley denklemidir. Burada I, diyottan geçen akım, I_0 , diyot doygunluk akımıdır. T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık, k_B Boltzman sabiti, q elektron yükü, V ideal bir p-n diyotlarının iki ucu arasındaki gerilimdir. Ayrıca diyot doygunluk akımı I_0 ifadesi aşağıdaki denklem ile ifade edilir;

$$I_0 = qA \left(\frac{D_e}{L_e} \cdot \frac{n_i^2}{N_A} + \frac{D_h}{L_h} \cdot \frac{n_i^2}{N_D} \right). \quad (2.4)$$

Burada A, p-n diyotunun kesit alanıdır. n_i , elektron-hol çifti sayısı, D_e elektron difüzyon katsayısıdır, D_h hole difüzyon katsayısıdır. Azınlık taşıyıcı difüzyon uzunlukları L_e ve L_h aşağıdaki denklemlerle tanımlanır.

$$L_e = \sqrt{D_e \cdot T_e} \quad (2.5)$$

$$L_h = \sqrt{D_h \cdot T_h} \quad (2.6)$$

T_h ve T_e taşıyıcı zaman sabitleridir. Yukarıdaki denklemlerden anlaşılacağı gibi diyot, akım, doyma akımı, diyot üretiminde kullanılan malzemeye bağlıdır.

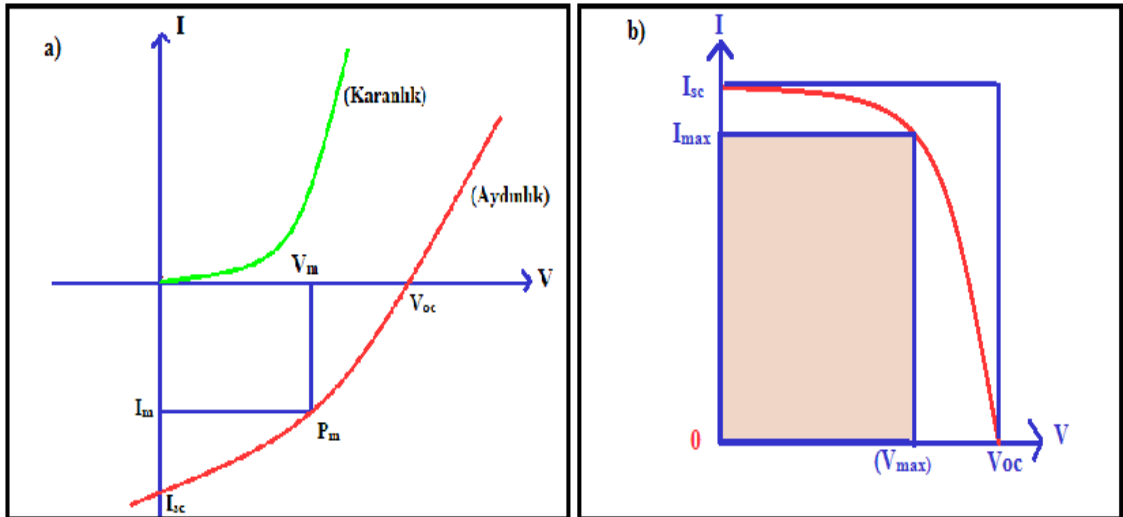
Aydınlanma altında p-n eklemdeki elektrotlar arasına bir yük bağlanırsa üretilen foto-akımın bir kısmı dış devre boyunca akar. N-tipi ve p-tipi bölgeler arasındaki potansiyel fark, yük üzerindeki gerilimin düşmesiyle azalacaktır. Ayrıca tükenme bölgesi üzerindeki elektro statik potansiyel fark azaltıldığında rekombinasyon akımının artmasına neden olacaktır. Süper pozisyon teoremini uygulayarak yük boyunca akan toplam net akım, uç bölgelerde üretilen fotoakımların I-V karakteristik eğrileri şekil 2.8a)'da gösterildiği gibidir. İdeal bir diyot güneş pilinin p-n eklem I-V karakteristiği aşağıdaki shockley denklemi ile verilmiştir.

$$I = I_{foton} - I_0 \left(e^{qV/k_B T} - 1 \right) \quad (2.7)$$

Shockley denklemi p-n diyotunun akım-gerilim analizini tanımlayan temel fizik denklemdir. I_{foton} üretilen akımdır ve aşağıdaki denklem ile tanımlanır.

$$I_{foton} = q A G (L_e + W + L_h) \quad (2.8)$$

G, diyot elektron-hole çifti üretim hızı, W tükenme bölgesinin genişliği ve A cihazın ışık altındaki toplam kesit alanıdır. Foto-voltaik sistemlerde I-V eğrisi ile Kısa Devre Akımı (I_{sc}), Açık Devre Gerilimi (V_{oc}), Dolum Faktörü (FF), Güç (P) ve Verimlilik (η) gibi bazı parametreler hesaplanabilir(Şekil 2.8b).



Şekil 2.8 a) Karanlıkta ve aydınlanma altında p-n eklem I-V karakteristik eğrileri, **b)** Güneş pillerinin bazı karakteristik parametrelerinin I-V eğrisi üzerinde gösterimi

2.2. Güneş Pili Parametreleri ve Eş değer Devre

a) Kısa Devre Akımı (I_{sc}) : Kısa devre akımı I_{sc} , güneş pilindeki elektrotların kısa devre yaptığında dış devreden geçen akımdır. Bir güneş pilinin kısa devre akımı, güneş ışığında meydana gelen foton akısı yoğunluğuna bağlıdır ve bu durum gelen ışığın spektrumu ile belirlenir. I_{sc} , güneş pilinin alanına bağlıdır. Güneş pillerinde akım yoğunluğu J_{sc} ;

$$J_{sc} = I_{sc} / A \quad (2.9)$$

ile ifade edilir.

b) Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Açık devre gerilimi bir güneş pilinden elde edilen maksimum gerilimdir. Bir yük direnci bağlandığında elde edilir. V_{oc} , karanlık akımda oluşan foto-akıma karşılık gelir. İdeal bir p-n eklem pilinde V_{oc} ;

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{foton}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, V_{oc} , üretilen foto-akıma I_{foton} ve I_0 doyma akımına bağlıdır. Doyma akımı I_0 , güneş pilindeki rekombinasyona bağlı olduğu için açık devre gerilimi cihazdaki rekombinasyon oranının bir ölçüsüdür.

c) Dolum Faktörü (FF): Dolum faktörü, güneş pili tarafından üretilen maksimum gücün bir ölçüsüdür. I-V eğrisindeki maksimum gücü temsil eder;

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

Burada, V_m ile I_m maksimum güç noktasında elde edilen gerilimi ve akımı gösterir. Dolum faktörü aynı fiziksel parametrelerin oranıdır birimi yoktur.

d) Güç (P): Bir pilin maksimum çıkış gücü I-V eğrisi üzerinde belirlenen maksimum akım (I_{max}) ve maksimum gerilim (V_{max}) değerlerinin çarpımı ile belirlenir. I-V'nin maksimum olduğu değerleri bulabilmek için I-V eğrisindeki değişik noktalarda I-V çarpımları hesaplanır maksimum olduğu nokta belirlenir. Bir güneş pili ile üretilen güç P, aşağıdaki formül ile hesaplanır. Güneş pilinde üretilen güç;

$$P = I \cdot V \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

d) Verim (η): Pilden elde edilen maksimum gücün ($P_{\max}$), pil üzerine düşen ışığın gücüne oranıdır (P_{in}). Başka bir ifadeyle ışığın elektrik enerjisine dönüştürülmesinin ölçüsüdür ve

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. P_{in} , güneş ışığından gelen gücü ifade eder.

e) Kuantum Verimliliği (IPCE): Kuantum verimliliği belirli frekans aralığında üretilen yük taşıyıcılarının oranıdır, foton üreten ve yük üretmede güneş pilinin ne kadar önemli olduğunu gösteren bir ölçümdür. Oluşan fotonların sayısının yük taşıyıcılarına oranı ve uyarılan dalga boyunun bir fonksiyonu olarak tanımlanır;

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \cdot J_{sc}}{\lambda \cdot \phi} \quad (2.14)$$

Burada J_{sc} kısa devre akımı (mA/cm^2), λ dalga boyu (nm) ve ϕ belli oranlarda radyasyon ışık akısıdır (W/m^2).

Yeterli enerji seviyesine ve dalga boyuna sahip olan ışık, pil yüzeyine çarptığı zaman, bazı fotonlar güneş pillerinin yüzeyinden yansıtılmaktadır; Bütün bunlar verimin düşmesine yol açar. Maksimum emilimin sağlanması için, düşük yansıtıcısı olan pil malzemesinin kullanılması veya pil yüzeyi üzerine ince bir yansıma önleyici kaplamanın yerleştirilmesidir. Yansıtmanın azaltılmasında başka bir yöntem ise yüzeye yansıyan ışığın yönünün aşağıya doğru düşecek şekilde çevrilmesidir, böylece yansıtılan fotonlar pil tarafından tekrar emilebilir ve dönüşüm verimi artar.

Verimin düşmesine sebep olan diğer bir kayıp da shunt direnci (R_{sh}) ve seri dirençtir (R_s).

a) Shunt Direnci (R_{sh}): Shunt direnci (R_{sh}), cihazın kenarlarında oluşan farklı kutuplara ait temas noktaları arasındaki akım sızıntısından kaynaklanır. Shunt direnci ampermetreye zarar verebilecek akımları ölçmek için kullanılabilir. Devreden geçen akımın büyüklüğü veya birden yükselmesi gibi durumlarda Shunt direnci belirlenebilir. Düşük shunt direnci foto-akımda meydana gelen güç kaybına alternatif bir akım yolu sağlar. Düşük shunt direnci; dolum faktörü (FF), açık devre gerilimi (V_{oc}) ve güç (P)

gibi parametreleri etkiler. Kısa devre akımı düşük bir değer almadığı sürece etkilenmez. Shunt direncinin yaklaşık değeri I-V eğrisinin eğiminden hesaplanabilir.

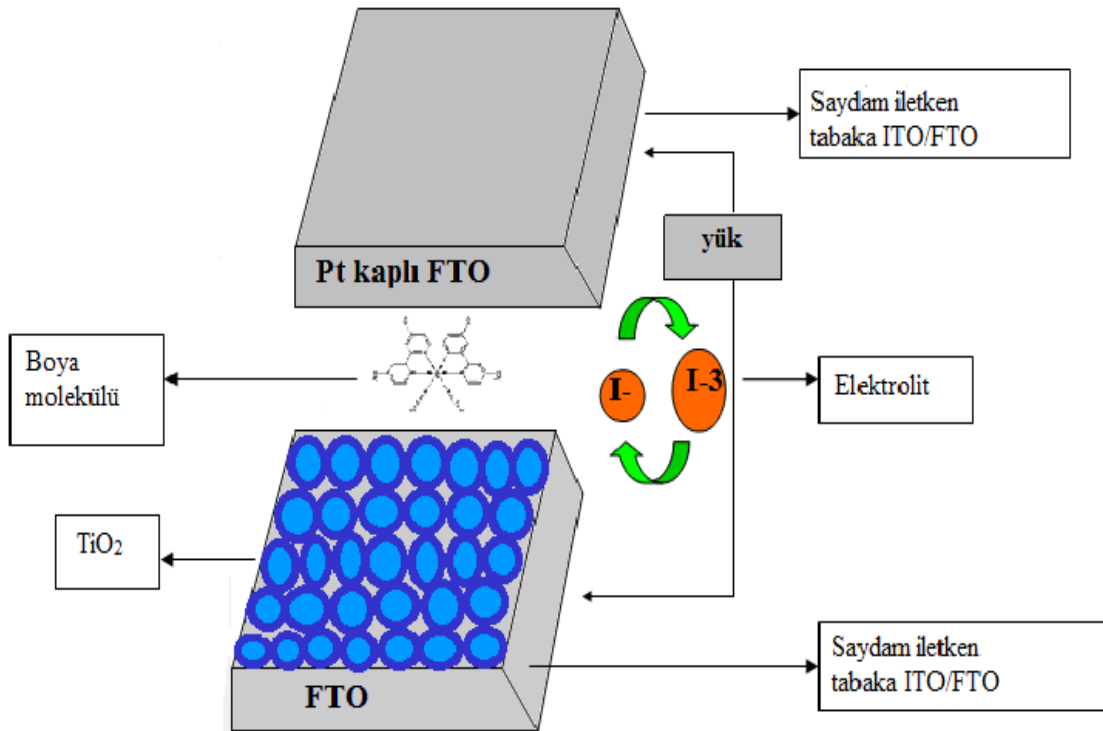
b) Seri Direnç (R_s): Yarı iletken malzeme üzerindeki etkileşim direnci ve yük transfer sürecinin sonucudur. Seri direnç, dolum faktörünün güç çıkışını azaltır, aşırı yüksek R_s değeri kısa devre akımına sebep olabilir. Açık devre gerilimi bu durumdan etkilenmez çünkü V_{oc} 'de seri direnç boyunca toplam akım sıfırdır. Seri direncin yaklaşık değeri, açık devre gerilimindeki I-V eğrisinin eğiminden belirlenebilir. Parazit dirençlerin etkisi, I-V karakteristik eğrilerinde oluşan dikdörtgen alanı ($V_{oc} \cdot I_{sc}$) azalmasıyla oluşur. Pil üretiminde meydana gelen iyileşme ve malzeme kimyasının kontrolü, optimum pil direncinin ve verimliliğin artmasında önemli bir etken olmuştur.



3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ (BDGP)

Günümüzde boya duyarlı güneş pilleriyle ilgili ilk düzenleme 1980'li yıllarda yapılmıştır (Vlachopoulos, N. ve ark.,1988). Grätzel ve O'Regan, (1991) yılında yaptıkları çalışmada boya duyarlı güneş pillerinin uygulanabilir bir alternatif enerji kaynağı olacağını kanıtlamışlardır. Geleneksel Ru bazlı boya duyarlı güneş pilleri için elde edilen en yüksek verimi %11,5 olarak hesaplamışlardır (Chen, C. ve ark., 2009; Chiba, Y. ve ark., 2006).

Boya duyarlı güneş pilleri, mevcut iletkenler olarak görev yapan yarı iletken ve katalizörün biriktirilmesi için alt tabakaya yardımcı olan iki iletken saydam malzeme ile yapılır (Mehmood, U., ve ark., 2014). Yarı iletken filmler, gözenekli olmayan duyarlaştırıcı boyalar, redoks elektroliti, iletken alt tabaka ve karşıt elektrot da dahil olmak üzere boya duyarlı güneş pilinin temel bileşenlerindendir (Kong, FT. ve ark., 2007) (Şekil 3.1). Yüzeylerde büyük oranda saydamlık vardır (saydam > % 80), optimum güneş ışığının pilin etkili alanına geçmesine izin verir. Elektrik iletkenliği de yük geçiş sürecinde enerji kaybını azaltmak için yüksek olmalıdır. Bu iki özellik boya duyarlı güneş pilinin verimini belirleyen önemli parametrelerdendir (Mehmood, U., ve ark., 2014).



Şekil 3.1. Boya duyarlı güneş pilinin temel görüntüsü

3.1. BDGP Bileşenleri

3.1.1. Foto-anot

BDGP'nin önemli bileşenlerinden biri olan foto-anot, mezo-gözenekli yarı iletken oksit (ZnO , TiO_2 gibi) iletken transparan oksit cam (FTO/ITO gibi) ile oluşturulur. Flor katkılı kalay oksit (FTO) saydam iletken yüzeyi üzerinde elektron taşımaya kolaylaştırır.

3.1.2. Yarıiletken Oksit Film

Yarı iletken film boyanın emilmesi için yüzey alanı sağlar. Boya elektronları kabul eder ve dış devrede elektrik akımı üretir. TiO_2 , ZnO , SnO_2 gibi yarıiletkenler, diğer metallerle göre daha fazla enerji depolamanın yanında yarıiletkenin yapısında bulunan valans bandı (VB) ve iletim bandı (CB) zayıf ışık altında redoks işlemini kolaylaştırmak için duyarlılık görevi görür. Işık toplanırken duyarlaştırıcılardan yayılan fotoelektronlar, yarı iletkenin iletim bandına enjekte edilir (Gong, J. ve ark., 2012, Bhagwat, S. ve ark., 2017).

Boya duyarlı güneş pilleri ile yapılan deneylerde TiO_2 kullanımı dikkati çekmektedir. TiO_2 , rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç doğal biçimde bulunur. Bunlar arasında en kararlı biçim, herhangi bir sıcaklık için denge fazında olan rutildir. Rutil form daha stabil olmasına rağmen, anataz fazın boya duyarlı güneş pillerinde kullanımında kimyasal olarak daha aktif olduğu düşünülmektedir. Park, N.G. ve ark., (2000), 12 μm kalınlığında rutil TiO_2 filmler kullanarak boya duyarlı güneş pillerini üretmişlerdir. Rutil tabanlı güneş pillerinin fotovoltaj özelliklerini anataz tabanlı film sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Buna göre, bu iki pilin fotovoltaj sonuçları aynı olmasına rağmen rutil tabanlı pilin kısa devre akım değerinin anataz tabanlıya göre %30 daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır. Anataz faz ve rutil fazla üretilen piller karşılaştırıldığında rutil faz kullanılarak üretilen filmin anataza göre daha az miktarda absorbe ettiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yoğunluk modüllü foto-akım spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ölçüm verileri elektronun rutil tabakada anataza oranla daha yavaş taşındığını göstermiştir.

3.1.3. Elektrolit

Elektrolit, boya duyarlı güneş pillerinde foto-elektrot ve karşı elektrot arasında yükün taşınmasını sağlayarak çok önemli bir rol üstlenir. İdeal elektrolit çözeltisi düşük buhar basıncı, çok düşük viskozite, yüksek dielektrik özellikler ve yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır. Endüstriyel olarak bakıldığında, kolay işlem, sağlamlık (kimyasal eylemsizlik) ve çevresel faktörler de kullanılan elektrolit çiftinin önemini arttırmıştır (Adedokun, O. ve ark., 2016). Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan en başarılı redoks çifti, organik iyodür / triiyodür (I/I_3) içeren sıvı elektrolit çözeltisidir. BDGP'nde I/I_3 , Br^- / Br^2 , kobalt(II), kobalt(III) vb. elektrolitlerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bir cihazın dayanıklılığını ve stabilitesini önemli ölçüde etkileyen sıvı elektrolit içerisinde istenmeyen bazı durumlar meydana gelebilir. Örneğin, toksik organik çözücünün sızması çevre kirliliğine neden olur, aynı zamanda uçucu iyodür iyonlarının buharlaşması, yük taşıyıcı konsantrasyon oranını düşürerek genel iç direnci de artıracaktır. Bu dezavantajları aşmak için, geleneksel olmayan elektrolitler, oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar (RTIL'ler), yarı katı hal ve katı hal elektrolitlerini geliştirmek için araştırmalar yapılmış ve sıvı elektrolit çözeltisi üzerinde durulmuştur (Gong, J., ve ark., 2012).

İyonik sıvılar, yüksek iyonik iletkenlik, kimyasal stabilite gibi avantajlar sağlayan alternatif elektrolitlerdir. TiO_2 'nin iletim bandına elektron enjekte edilerek, I_3 ile elektron rekombinasyonundan çok daha hızlı olan femtosaniye zaman aralığında meydana gelir ve okside olmuş boya molekülü, enjekte edilen elektronlarla bir araya gelmeden I^- reaksiyonu yapar. Elektrolit, I_3 elektronlarını toplamak için katoda yayılır ve buna karşılık olarak, yeniden düzenlenmiş boya moleküllerinde TiO_2 elektrotuna doğru ters yönde yeni bir ürün ortaya çıkar. Gözenekli TiO_2 yapısında I^- iyonlarının difüzyon katsayısı yaklaşık $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{sn}$ 'dir (Huang, S.Y. ve ark., 1997). I^- / I_3^- redoks çiftini kullanırken dikkat edilmesi gereken önemli bir konu ise konsantrasyon oranıdır. Düşük iyodür konsantrasyonda, yeterli elektrolit iletkenliğini ve hızlı redoks reaksiyonunu korumak zordur. Diğer taraftan, iyodür konsantrasyonu yüksek olduğunda, TiO_2 ara yüzeyinde elektron rekombinasyonu, boya duyarlı güneş pillerinin performansını düşürür ve redoks çifti tarafından ışık soğurma oranını artırır (Zanni, M. T., ve ark., 1999). 4-tert bütülpiridin (4TBP), guanidiyum-tiyosiyanat ve metilbenzimidazol (MBI) gibi elektrolitlere katkı maddeleri eklenerek rekombinasyon oranının bastırılabilceği bulunmuştur (Boschloo, G. ve ark., 2006; Kopidakis, N. ve

ark., 2006; Figgemeier, E. ve ark., 2004). Bu katkı maddeleri, temel foto elektrokimyasal işlemlere katılmamalarına rağmen verimliliği ve kararlılığı artırabilir. En muhtemel mekanizma, TiO_2 yüzeyi tarafından soğurulduğunda bu katkı maddelerinin elektron alıcı moleküller ile temas etmesini engellemektir.

3.1.4. Foto Katot

Karşıt elektrot, harici devreden gelen redoks elektrolitine elektron transferini sağlar. Ayrıca, güneş pillerinin genişliği boyunca foto-akım taşımaya yarar. Bu nedenle, verimli bir karşıt elektrot iletken olmalı ve redoks çiftinin azaltılması için düşük gerilim değerine sahip olmalıdır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda platin (Pt), I^- azaltmada mükemmel performans göstermiş ve karşıt elektrot için en çok tercih edilen malzeme haline gelmiştir (Luque, A. ve Hegedus, S., 2003).

3.1.5. Duyarlaştırıcı (Boyar Madde)

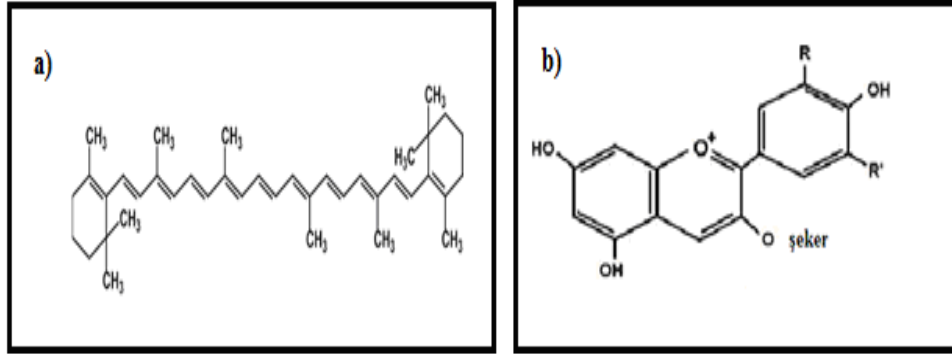
İdeal bir boya, güneş ışığını fazla soğurabilmek için geniş soğurma aralığına sahip olmalıdır. Bununla beraber verimli yük aktarımı için boyanın, yarı iletkenlerin alıcı yörüngelerine hizalanması gerekir. Boyadaki LUMO seviyesinin, titanyum 3d orbitallerine elektronik olarak bağlanması gerekir (Zakeeruddin, S.M ve ark., 1997). Boya üzerindeki fonksiyonel gruplar Emilimi hızlı olmalıdır. Bu durum yarı iletken yüzey üzerinde boyanın uyarılmış hali ile TiO_2 iletim bandı arasında elektron taşınmasını kolaylaştırır. Yarı iletken oksitin iletim bandıyla eşleşmesi sırasında potansiyel kayıpları en aza indirmek için boya rejenerasyon hızı 0.3 eV potansiyel farka sahip olmalıdır (Gratzel, M., 2004). Mevcut teknolojilerle rekabet edebilmek için yaklaşık 10^8 redoks reaksiyon döngüsüne karşılık gelen 20 yıl kullanım ömrüne sahip olmalıdır (Zakeeruddin, S.M ve ark., 1997).

Günümüzde en verimli boyar maddelerin soğurma spektrumları 400–800nm aralığında verilmiştir. Verimleri yakın kızılötesi ile kızılötesi bölgelerinde oldukça düşüktür. Bugüne kadar elde edilen en yüksek verim Siyah Boyaya aittir. Siyah boya için, HOMO seviyesi 5.0 eV, LUMO seviyesi ise yaklaşık 3.5 eV'dir. TiO_2 iletim bandından (4.0 eV) oldukça yüksektir, TiO_2 'nin bant aralığı (3,2 eV)'dur bu yüzden 380nm ve daha az dalga boyuna sahip fotonları soğurur. Boyanın bant boşluğunun azalması, yakın kızıl ötesi bölgede ışığın soğurulmasını sağlayacaktır (Nazeeruddin,

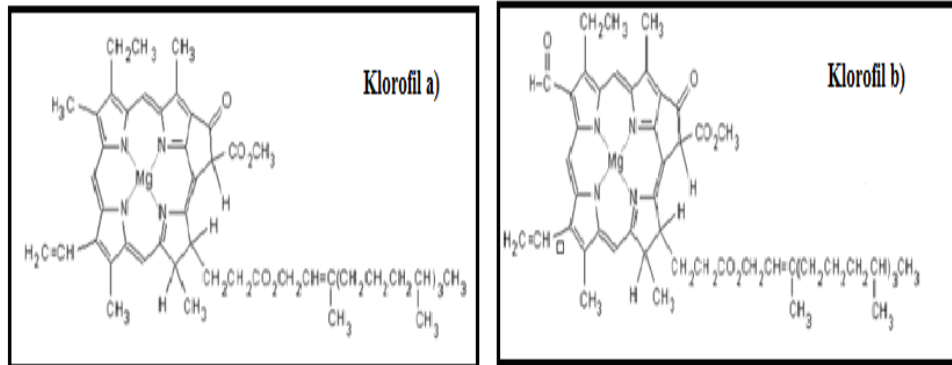
M.K. ve ark. 2001). Boyar maddenin LUMO seviyesinin düşürülmesi, daha verimli boyanın sentezlenmesi için fırsattır, ancak elektron enjeksiyon verimliliğini azaltır ve yük rekombinasyonunu artırır. Bu nedenle, kısa devre akımını ve BDGP'nin verimliliğini arttırmanın bir yolu, elektron enjeksiyon verimliliğini arttırmak ve yük rekombinasyonunu azaltmaktır (Gratzel, M. ve Durrant, J., 2005). Boyalar, güneş enerjisini soğurmada ve elektrik enerjisine dönüştürmede önemli rol oynamaktadır. Bazı inorganik metal komplekslerin moleküler mühendislikte ve organik boyalar üzerinde çok sayıda araştırması mevcuttur. Doğal boyalar kullanılırken bitkinin meyvelerinden, çiçeklerinden ve yapraklarından faydalanılır. Elde edilen renkler kırmızıdan ve mora kadar farklılık göstermektedir. Bu boyalar bazı yöntemler ile geliştirilerek boya duyarlı güneş pili üretiminde kullanılabilir (Chang, H. ve Lo, Y.J., 2010). Basit uygulama teknikleri, uygun maliyeti, kolay elde edilebilirlik, saflık, çevre dostu, soy metalin yüksek oranda indirgenmesi ve kimyasal sentez maliyetlerinden dolayı boya duyarlı güneş pilleri için umut verici bir alternatif olarak duyarlılaştırıcı doğal boya pigmentleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Kishimoto, S. ve ark., 2005; Nishantha, M.R. ve ark., 2012). Bitki pigmentasyonu, dalga boylarını değiştirmek için güneş ışığı ile reaksiyona giren pigmentlerin elektronik yapısından kaynaklanır. Pigment, maksimum soğurma dalga boyu (λ_{max}) ile tanımlanabilir (Davies, M.K., 2004). Yaygın pigmentler olarak: (a) Betalainler, (b) Karotenoidler, (c) Klorofil ve (d) Antosiyaninler (Flavonoidler) vb. BDGP'lerinde kullanılan bazı doğal boyaların kimyasal yapıları şekil 3.2'de gösterilmiştir. Betalain pigmentinde elde edilen en yüksek verim %1,70 olarak hesaplanmış, Antosiyaninden elde edilen verim ise % 0,56 olarak hesaplanmıştır. Klorofil ise yüzeye tutunamamış bu durumda en düşük verim klorofile aittir ve %0,52 olarak hesaplanmıştır (Adedokun, O. ve ark., 2016). Organik boyalarla yapılan deneylerde, elektrik üretmek için boya duyarlı yarı iletken film, yapay sentez yoluyla duyarlaştırılmış ZnO'dan oluşmaktadır (Tributsch, H., 1972).

Geçiş koordinasyon kompleksleri, AM 1.5 güneş ışığında standart küresel hava kütesinden yaklaşık %11 oranında güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürerek yük aktarımında duyarlaştırıcı olarak kullanılır (Ludin, N.A. ve ark., 2014). Bu kompleksler ayrıca daha yüksek verim, kimyasal stabilite, uygun fotoelektrokimyasal özellikler göstermesi nedeniyle en etkili duyarlaştırıcılardandır (Hao, S. ve ark., 2006; Hernandez-Martinez A.R ve ark., 2012). Bununla birlikte, Ru kompleksleri (Şekil 3.3) karmaşık ve pahalı sentezlerinin yanı sıra çevresel olarak da tehlikeli olan ağır metalleri içermektedir. Ru kompleksleri su varlığında bozulma eğilimindedir (Gratzel, M., 1991;

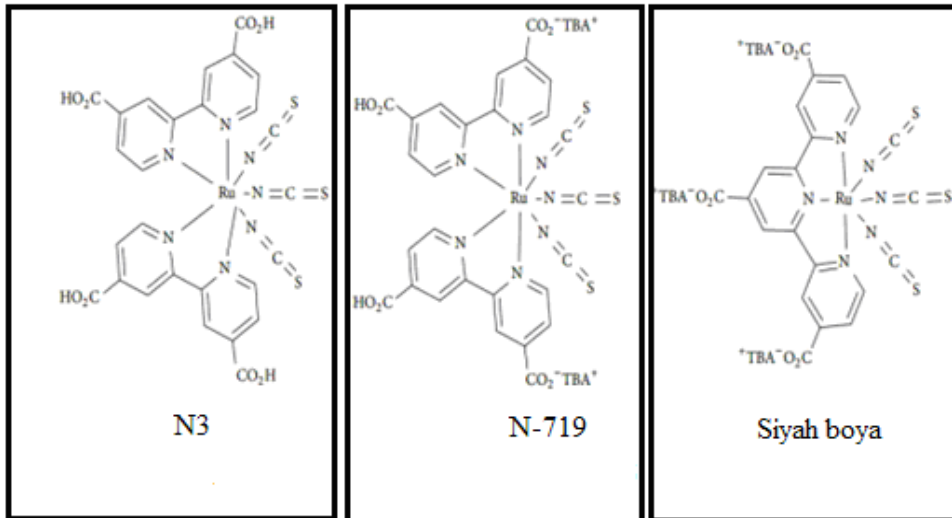
Zhang, D., 2008; Greg, P.S., Grätzel, M., 1998). Grätzel ve grubu yaptıkları araştırmalar sonucunda Ru kompleksli foto-duyarlılaştırıcılarını görünür bölgeden yakın kızılötesi bölgesine kadar bölgelerde yaklaşık olarak % 11 bulmuşlardır (Monari, A. ve ark., 2011; Nazeeruddin, M.K. ve ark., 2001). Ru kompleksleri, güneş enerjisi dönüşümü için görünür bölgedeki verimli ışık toplama kapasitesine sahiptir (Adeloye, A.O. ve ark., A.O. ve ark., 2011; Yuancheng, Q. ve Peng, Q., 2012).



Şekil 3.2. a) Karotenoidlerin kimyasal yapısı, b) Antosiyaninlerin kimyasal yapısı,

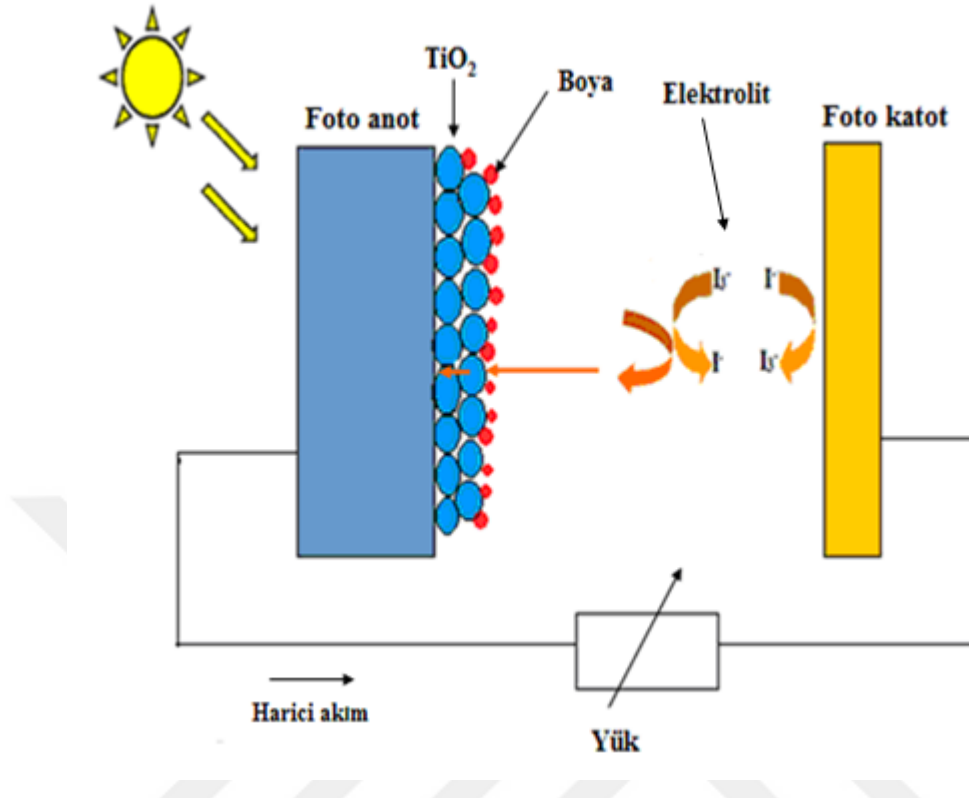


c) Klorofil a ve klorofil b'nin kimyasal yapısı



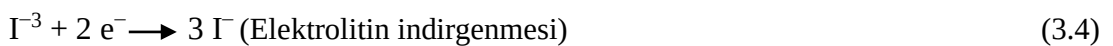
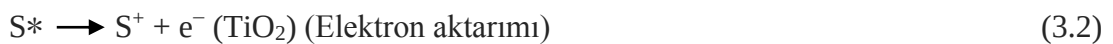
Şekil 3.3. Ru bazlı N3, N719 ve siyah boyar maddenin kimyasal yapısı

3.2. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi



Şekil 3.4. Boya duyarlı güneş pilinin çalışma prensibi

Boya duyarlı güneş pilinde meydana gelen foto elektrik işlem Yao, (2016); Gelen ışının önce boya molekülü tarafından soğurulması ile başlar. Soğurulma sonucunda uyarılan elektron, boya molekülünden gözenekli yarıiletken elektrotun iletim bandına enjekte edilir ve boya oksitlenir. Bu işlem sonucunda elektrolit yükseltgenmiş olur. Daha sonra gözenekli düzlemdeki elektron saydam iletken oksit alt taşı taşınır ve dış devre yardımıyla Pt kaplı elektrota aktarılır. Elektrolit, tekrar katot (Pt) yüzeyinden elektron aktarılması ile indirgenir ve elektriksel çevrim tamamlanır. Elektrolit boyaya kaybetmiş olduğu elektronu vererek boyayı tekrar nötr hale getirir.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

Saf ve %1 (M) praseodymium katkılı TiO_2 foto-anotları kullanarak boya duyarlı güneş pillerinin üretilmesi ve karakterizasyonu için aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

- a)FTO camların temizlenmesi ve hazırlanması,
- b)Saf ve %1 (M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 çözeltilerin sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmesi,
- c)Sentezlenen saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 çözeltiler kullanılarak pasta üretilmesi ve FTO camlar (foto-anot) üzerine doctor blade yöntemi ile sürülmesi,
- d)Saf ve %1 (M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotların yapısal, optiksel analizinin yapılması. Bunun için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementlerin kantitatif analizi için enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi yapılması,
- e)Döndürmeli kaplama (Spin coating) yöntemi kullanılarak FTO filmler üretilmesi,
- f)Sıvı elektrolit çözeltisinin hazırlanması,
- g)N-719 Boyar madde hazırlanması,
- h)Hazırlanan pastaların boyar madde içerisinde bekletilmesi ve boya duyarlı güneş pillerinin üretilmesi.
- i)Maksimum akım(I_{max}), Açık devre voltajı (Voc) gibi parametrelerin Akım (I), Voltaj (V) eğrileri aracılığı ile belirlenmesi.

4.1. Alt Tabaka Olarak Camların Hazırlanması

Alt tabaka malzemesi olarak $1,5 \times 1,5\text{cm}^2$ kesilen camlar FTO (Flor katkılı kalay oksit) deterjan ile yıkandı ve durulandı. Kesilen camlar önce saf su daha sonra yıkama etanolü içine yerleştirilerek ultrasonik titreşim cihazında temizlendi. Beherden çıkarılan camlar sırasıyla de-iyonize su, yıkama etanolü ve tekrar de-iyonize su ile yıkandı. İşlem bittikten sonra FTO camlar 75°C 'de etüvde kurumaya bırakıldı.



Şekil 4.1. Hazırlanan temiz FTO

4.2. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Hazırlanması

4.2.1. Sol- Jel Yöntemi ile Saf ve %1 Pr^{+3} katkılı Çözeltilerin Hazırlanması

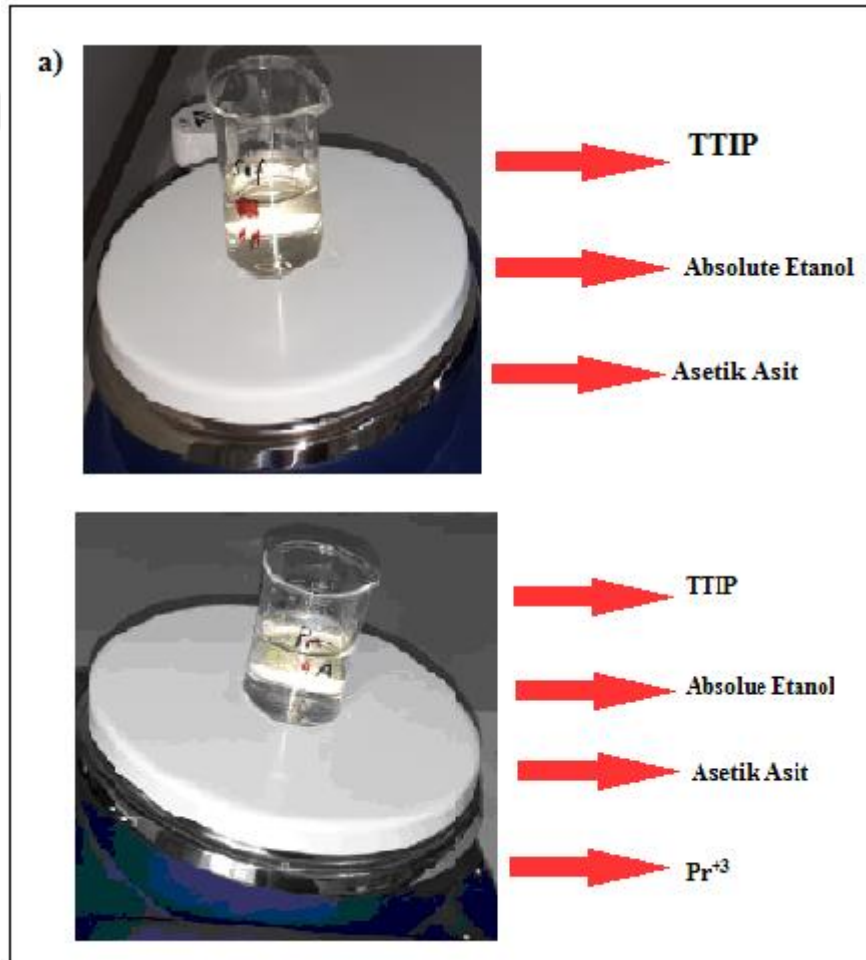
Sol- jel yöntemi ile saf ve %1 (M) Pr^{+3} katkılı çözeltiler hazırlanırken sırası ile aşağıdaki adımlar izlenmiştir (Saif, M., ve Abdel-Mottaleb, M.S.A., 2006).

a) 1,7 ml tetraizopropil ortotitanat (TTIP), 8ml absolute etanol ile 20dakika karıştırılmıştır.

b) 8,4 ml absolute etanol ile 3ml asetik asit çözeltisi 20dakika karıştırılmıştır.

c) Hazırlanan iki çözelti birbiri ile birleştirilip manyetik karıştırıcıda iki saat tekrar karışmaya bırakılmıştır.

d) Aynı aşamalar Pr^{+3} katkılı pastalar için de tekrarlanmış olup (b) adımıda Pr^{+3} çözeltiye eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler 24saat karanlık ortamda bekletilerek yaşlanması sağlanmıştır (Şekil 4.2).

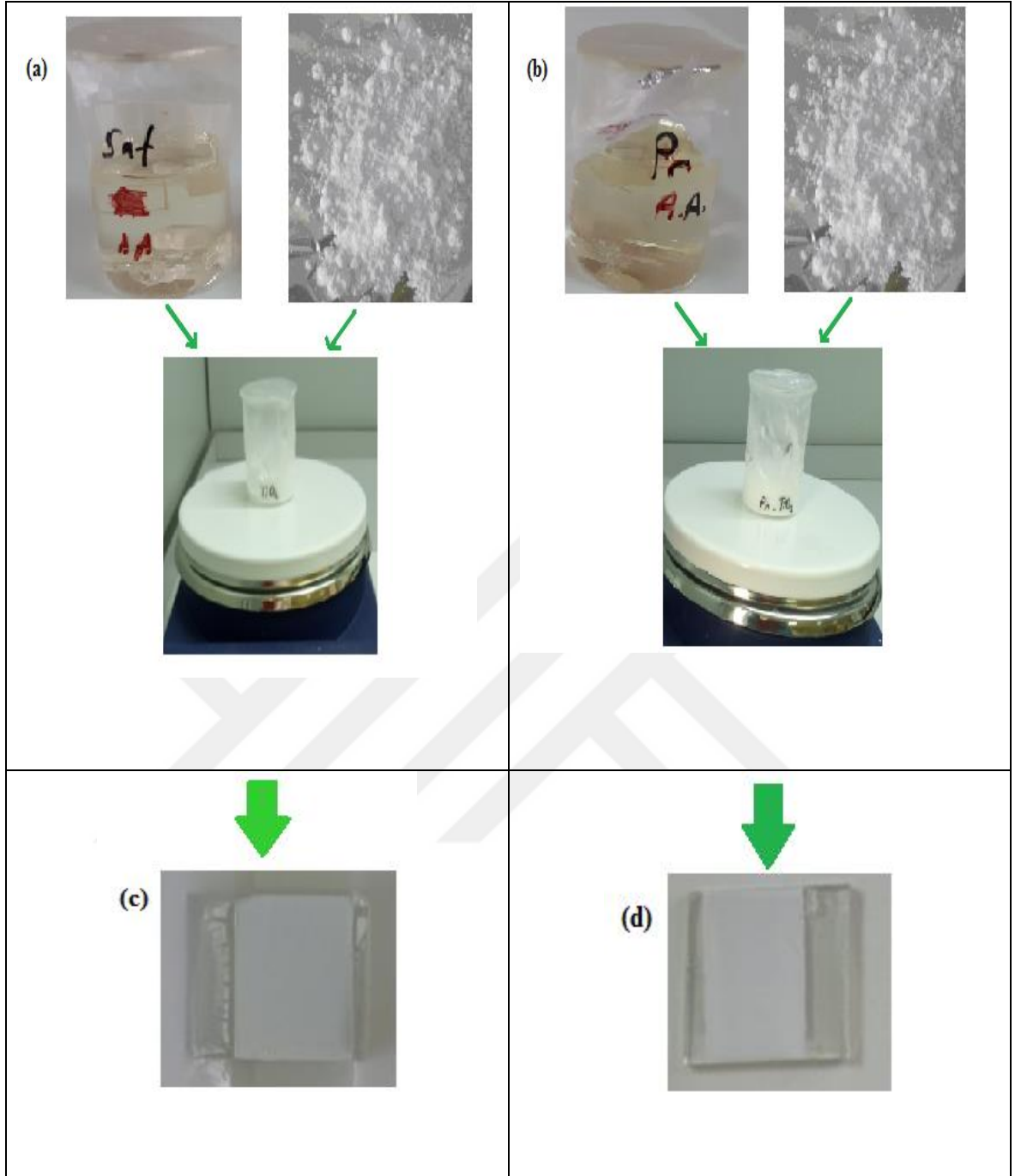




4.2. a) Sentez anında saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 çözeltiler, b) 24 saat beklettikten sonra saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 çözeltiler

4.2.2. Saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 Pastaların Hazırlanması

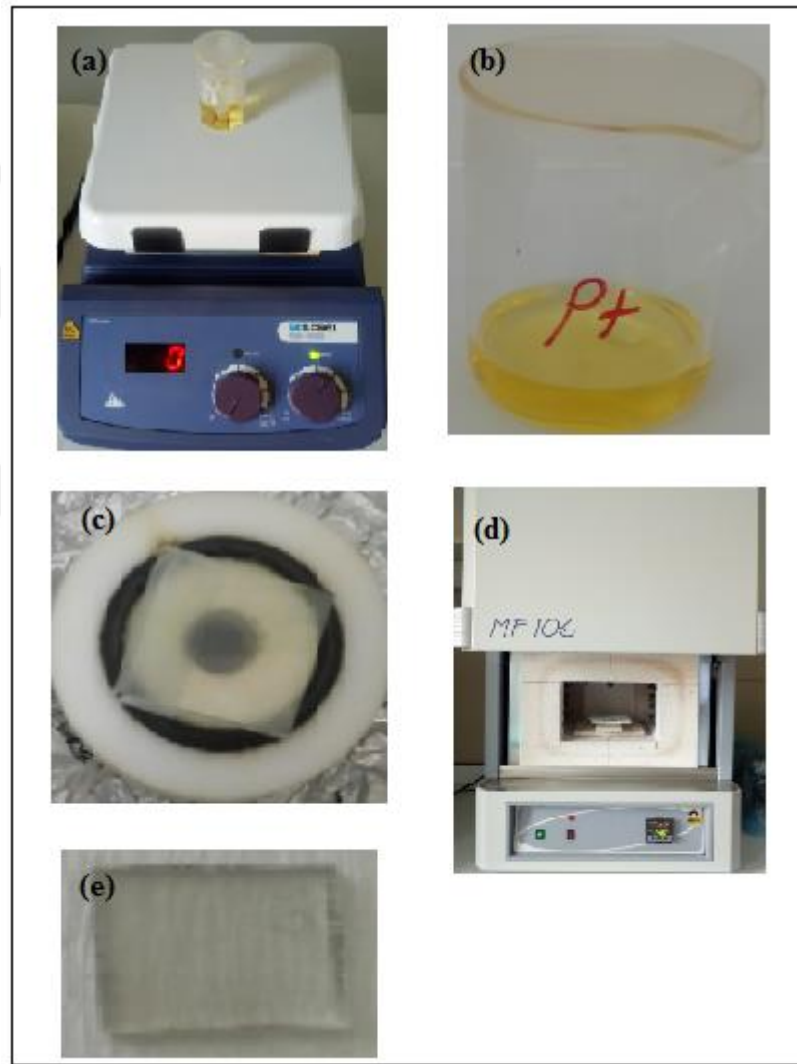
Saf ve Pr^{+3} katkılı sentezler, TiO_2 nano toz ile birleştirilerek pasta hazırlanmıştır. Hazırlanan pasta içerisinde topaklanmalar kaybolana kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu karışım içerisine manyetik karıştırıcı üzerinde bir kaç damla Triton X-100 ilave edildi. Hazırlanan pasta, FTO kaplı cam yüzeye doktor blade yöntemi uygulanarak homojen bir şekilde yüzeye dağıtılmıştır. Pasta kaplanan FTO camlar sıcaklığın aşamalı olarak 500°C 'ye kadar artırılması ile toplamda 1 saat tavlansmıştır (Şekil 4.3 a-d).



Şekil 4.3.a) Saf sentezin TiO_2 nano toz ile karıştırılması, **b)** Pr^{+3} katkılı sentezin TiO_2 nano toz ile karıştırılması, **c)** Hazırlanan saf pastaların doctor blade yöntemi ile FTO üzerinde sürülmüş hallerinin gösterimi **d)** Pr^{+3} katkılı pastaların doctor blade yöntemi ile FTO üzerine sürülmüş halleri

4.3. Foto-Katotların Hazırlanma Evresi

Karşıt elektrot malzemesi olarak Pt kaplı FTO kullanılmıştır. 10mL 2-propanol'ün içerisine 0,0205 gr platinik asit çözeltisi (H_2PtCl_6) eklenip iki saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. FTO camlar, sentezlenen platin çözeltisi kullanılarak döndürmeli kaplama (spin coating) yöntemi ile kaplanmıştır. Platin kaplı FTO'lar fırında 1 saat 450 °C 'de tavlanarak hazırlanmıştır (Şekil 4.4 a-d).



Şekil 4.4.a) Pt çözeltisi sentez aşaması, **b)** Sentez sonrası Pt çözeltisi, **c)** FTO camın Pt çözeltisiyle kaplanması, **d)** Pt kaplı filmlerin fırınlama aşaması, **e)** Fırınlama sonrası Pt kaplı foto katotlar

4.4. Sıvı Elektrolit Üretimi

Sıvı elektrolit çözeltisi hazırlanırken 0,48gr 1-bütil-3metilimidazoyum iyodür, 0,04 gr iyodin, 0,040 gr lityum iyodür hidrat, 0, 219ml 4-tert-bütilpiridine karışımı hazırlanarak 3-metoksipropiyonitril çözücüsü içerisinde 2saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırmaya bırakıldı (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Sıvı Elektrolit görüntüsü

4.5. N-719 Boyar Madde (Duyarlaştırıcı) Hazırlanması

10 mg N-719 boyar madde, 25 ml metanolün içerisine eklenerek 1saat 450rpm hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılarak boya çözeltisi elde edildi (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Boyar madde sentez görüntüsü

4.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Üretilmesi

Pasta kaplı pil örnekleri (Şekil 4.3) boyaya batırılıp 24 saat boyunca karanlık ortamda boyanın ışık almasını engelleyecek şekilde bekletildi. N-719 boyar madde ile duyarlaştırılmış pasta kaplı FTO alt camlar ile karşıt elektrot arasına elektrolit sıkılarak sandviç gibi üst üste yerleştirilip pil üretimi tamamlandı (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Foto-anotların boyar madde ile hazırlanması ve pil üretimi

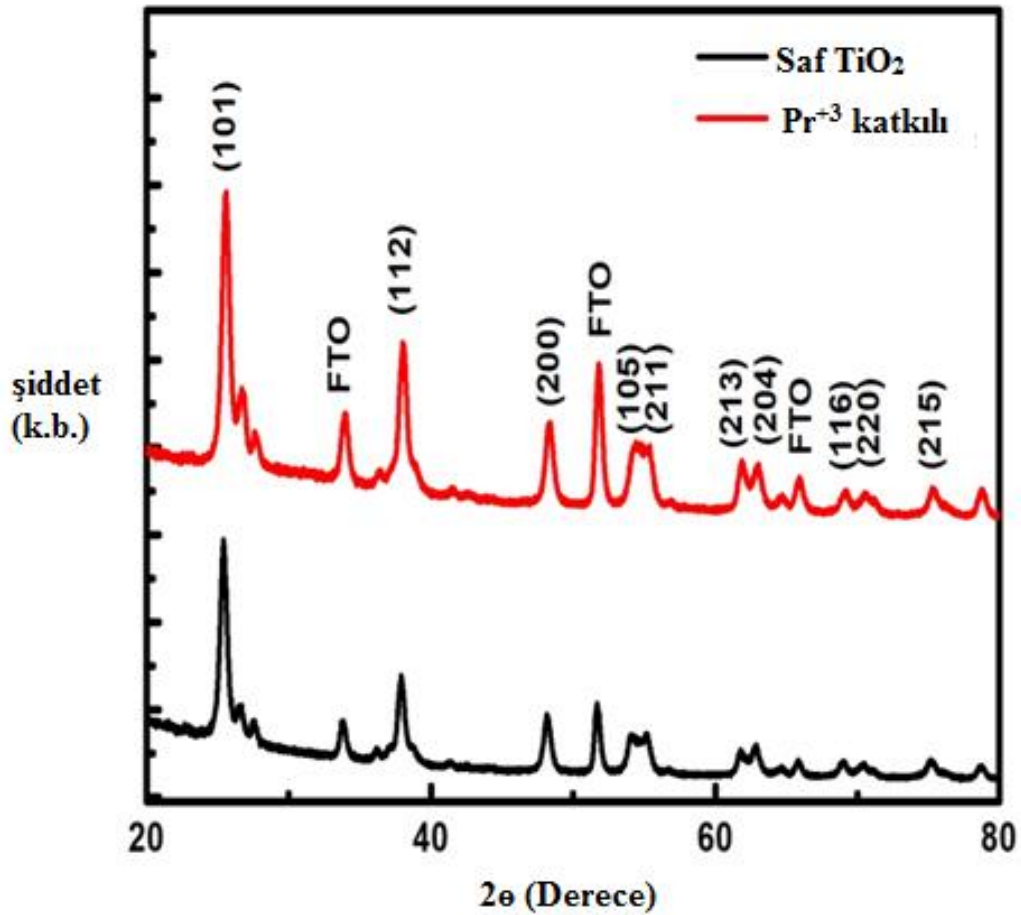
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. BDGP'nin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

5.1.1. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Yapısal Özellikleri

a) XRD ANALİZİ

X-ışını kırınım tekniği malzemenin içerdiği fazların belirlenmesinde, tanecik boyutunu belirlemede kullanılmıştır. Ölçümler, GNR-APD Pro 2000 X-ışını difraktometresi kullanılarak 20° - 80° aralığında $0,01^\circ$ adımlarla alınmıştır. X-ışını kaynağı olarak Cu-K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. X-ışını 40kV ile 30mA arasında meydana gelmektedir. X-ışını kırınım tekniği (XRD) desenlerinden filmlerdeki kristalleşmenin iyi veya kötü olduğunun anlaşılabilmesi için piklerin şiddetlerine ve genişliklerine bakılmıştır (Hafez ve ark., 2011).



Şekil 5.1. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 pastaların XRD analizi

Şekil 5.1.'de Saf TiO₂ ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ ince filmlerin XRD analizi incelendiğinde $2\theta = 25,30^\circ, 38,57^\circ, 48,04^\circ, 53,89^\circ, 55,06^\circ, 62,10^\circ, 62,68^\circ, 68,76^\circ, 70,29^\circ, 75,05^\circ$ değerlerindeki XRD ana piklerinin TiO₂ anataz faz düzlemleri (101), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220) ve (215) olduğu tespit edilmiştir. (PDF kart no: 03-065-5714). Bununla birlikte Şekil 5.1'den görüldüğü gibi X-ışınının alt tabakalara nüfuz etmesine bağlı olarak TiO₂ ve FTO'ya karşılık gelen bazı kırınım pikleri mevcuttur. XRD analizi ile oluşan kırınım desenlerinde katkılama ile birlikte piklerde genişleme meydana gelmiş ve pik şiddetleri artmıştır. XRD ölçümlerinin daha detaylı analizi için debye scherrer denkleminde parçacık büyüklüğü hesabı yapılmıştır. Parçacık boyutu Debye Scherrer formülü kullanılarak hesaplanabilir;

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

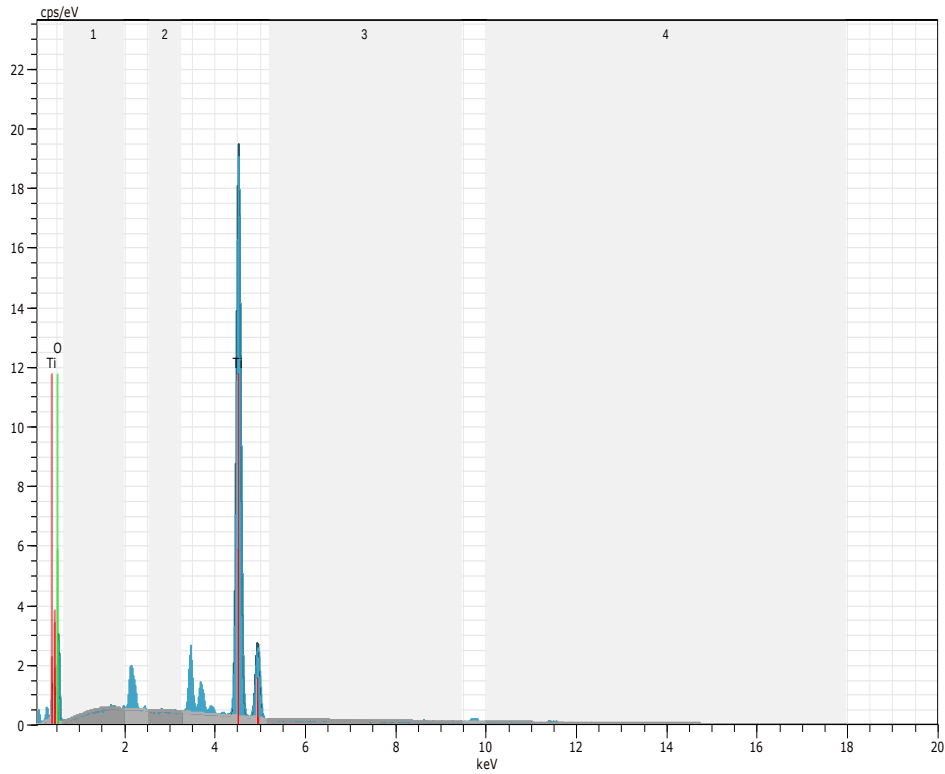
Yapılan hesaplamalarda D ; parçacık boyutu Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Saf ve Pr⁺³katkılı TiO₂ foto-anotlar için hesaplanan 2θ , β , D değerleri gösterilmiştir. Buna göre, Pr⁺³ ile katkılamanın parçacık boyutunu azalttığı ve 2θ değerini arttırdığı söylenebilir. β değerinde ise bir miktar değişim gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1. Saf ve Pr⁺³ katkılı foto-anotların kristal boyutu, 2θ (Derece), β (FWHM) gibi parametrelerin hesaplanması

Katkılama Miktarı	2θ (Derece)	β (FWHM) (rad)	D (Kristal Büyüklüğü) (nm)
% 0 Saf	25,40	0,54	14,70
%1 Pr+3 Katkılı	25,57	0,55	14,47

b) EDX ANALİZİ

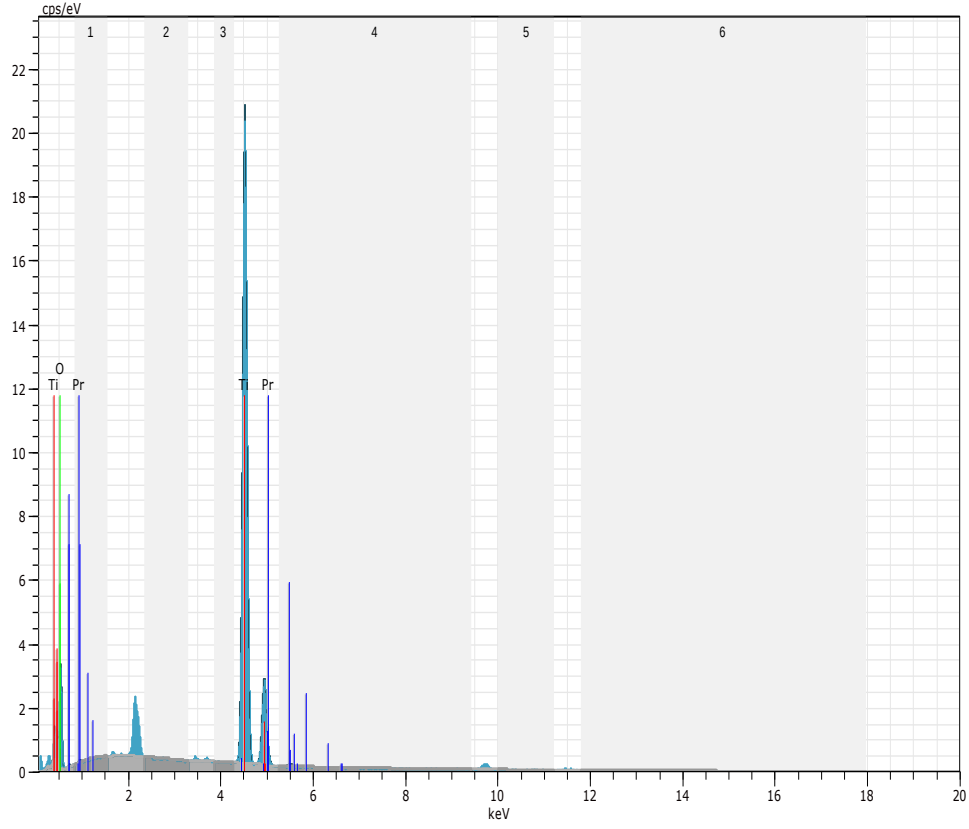
Üretilen saf ve Pr^{+3} katkılı malzemenin içindeki elementlerin bileşenleri ve yüzdeleri EDX analizi ile tespit edilmiş şekil 5.2 ve şekil 5.3’de gösterilmiştir. Bu yüzdeler elementlerin piklerinin altında kalan alanlarla orantılı olup elde edilen yüzde oranları Tablo 5.2 ve 5.3’de gösterildiği gibidir. EDX analizinde elde edilen sonuçlar Pr^{+3} ’ün yapıdaki varlığını kanıtlamıştır.



Şekil 5.2. Saf TiO_2 filmin EDX analizi

Tablo 5.2. a) EDX analizinde hesaplanan Saf TiO_2 filmin spektrum nesneleri

Elementler	Seriler	Elementin Ağırlık Yüzdesi	Normalizasyon Konsantrasyonu	Atomik Ağırlık Yüzdesi	Ağırlık Yüzde Hatası
Titanyum	K-serisi	48.44	59.22	32.67	1.4
Oksijen	K-serisi	33.36	40.78	67.33	53.0
Toplam		81.80	100.00		



Şekil 5.3. Pr^{+3} katkılı TiO_2 filmin EDX analizi

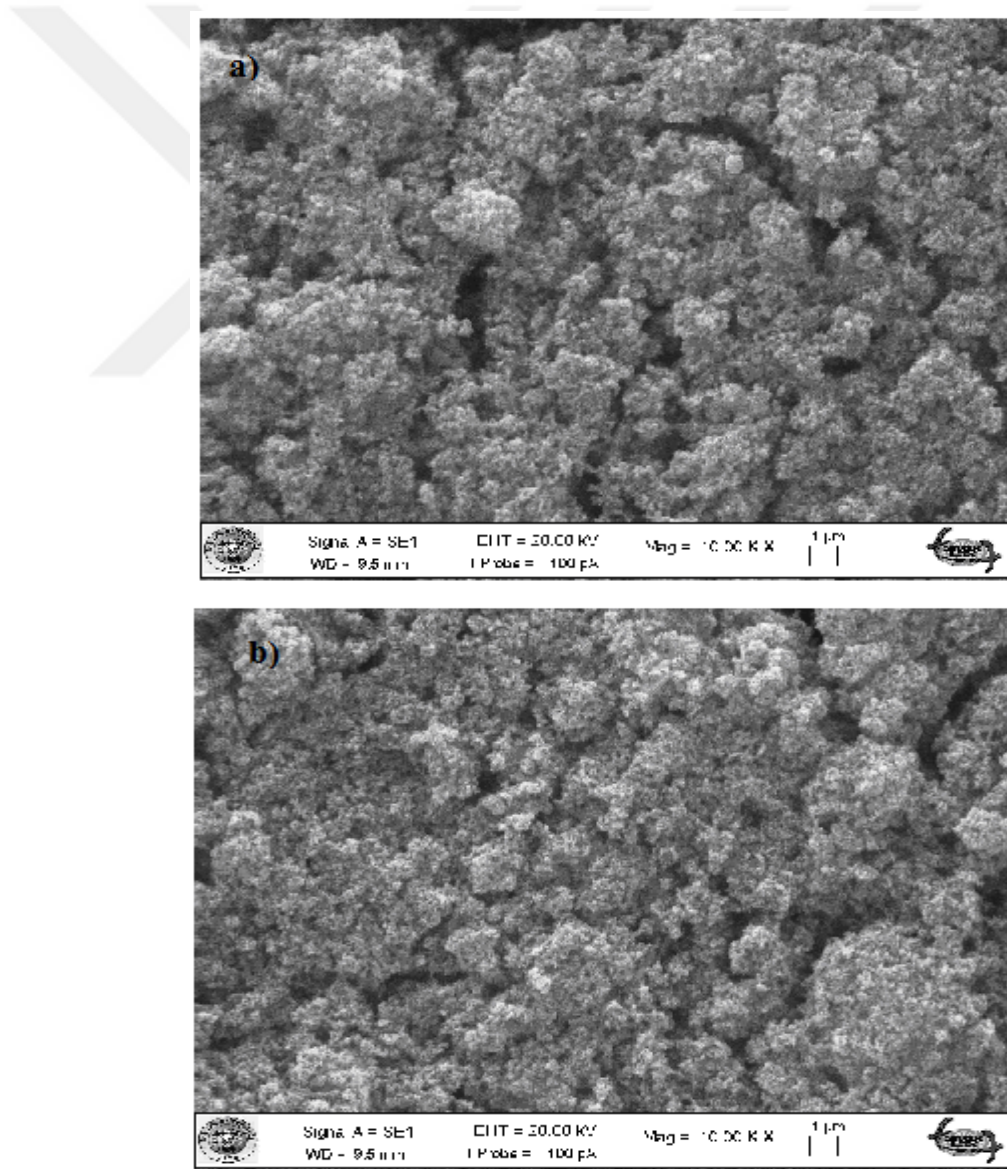
Tablo 5.2. b) EDX analizinde hesaplanan Pr^{+3} katkılı TiO_2 filmin spektrum nesneleri

Elementler	Seriler	Elementin Ağırlık Yüzdesi	Normalizasyon Konsantrasyonu	Atomik Ağırlık Yüzdesi	Ağırlık Yüzde Hatası
Titanyum	K-serisi	53.97	60.82	35.02	1.6
Oksijen	K-serisi	33.29	37.52	64.65	32.7
Praseodymium	L-serisi	1.48	1.67	0.33	0.1
Toplam		88.74	100.00	100.00	

5.1.2. Saf ve Pr^{+3} Katkılı Foto-anotların Morfolojik Özellikleri

a) SEM ANALİZİ

Saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotların yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizinden yararlanılmıştır. Şekil 5.4 de görüldüğü gibi Pr^{+3} ile katkılamanın yüzeyde oluşan çatlakların azalmasına katkı sağladığı görülmektedir. Yüzeyde oluşan çatlakların azalması boyanın yüzeye daha iyi yerleşmesini sağlamakta ve verim artışına neden olmaktadır. Pr^{+3} katkılama ile parçacık boyutunda küçülme meydana gelmiştir. Parçacık boyutunda küçülme meydana gelmesi boya duyarlı güneş pillerinde daha geniş soğurma yüzey alanı sağlamıştır.



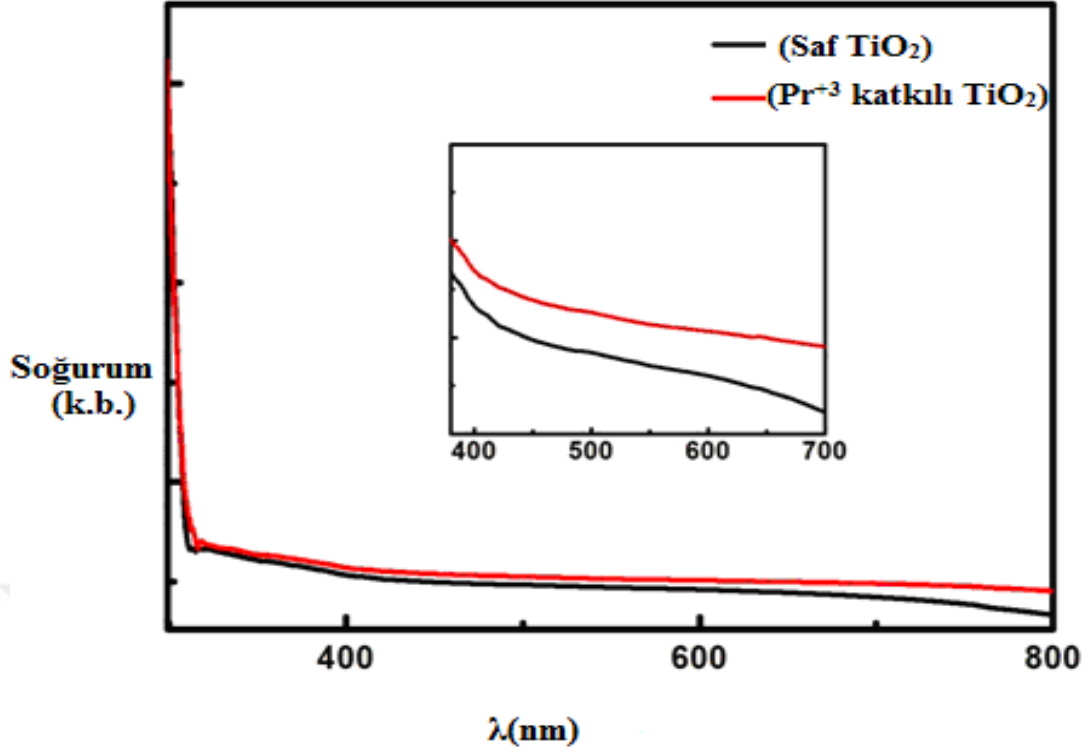
Şekil 5.4. SEM analizi, (a) Saf TiO_2 , (b) %1 (M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 filmlerin SEM görüntüsü

5.1.3. Saf ve Pr⁺³ Katkılı Foto-anotların Optiksel Analizi

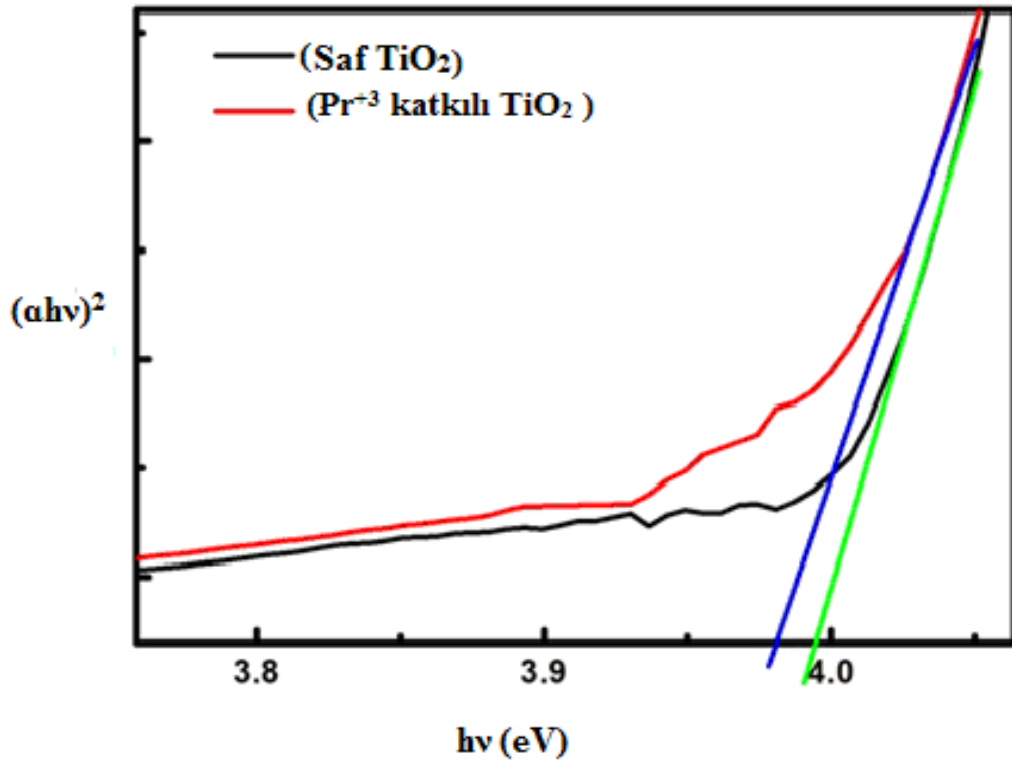
Uv-vis (mor ötesi-görünür bölge) spektroskopisi ile soğurma spektrumları alınarak saf ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ foto-anotların yasak enerji bant aralıkları belirlenmiştir. UV spektroskopisi ile 300-800nm aralığındaki saf ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ foto-anotların soğurma spektrumları alınarak Şekil 5.5 elde edilmiştir. Buna göre katkılama sonucunda malzemenin soğurma miktarının görünür bölgede arttığı söylenebilir. Bununla birlikte soğurma kenarında sağa doğru kayma meydana gelmiştir. Bir yarı iletkenin Eg (yasak bant aralığı), soğurma verilerinden faydalanılarak Tauc eşitliği ile hesaplanabilir (Pathan, H.M. ve ark, 2004). Bu eşitliğe göre, optiksel soğurma yoğunluğu foton enerjisi ile arasındaki farka bağlıdır;

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^m \quad (5.2)$$

Burada, B karakteristik muhtemelen “bozulma” parametresi olduğu durumlarda m elektronik geçişe bağlıdır, m yaklaşık olarak 0,5 ile 3 arasında bir değere sahiptir (Tauc, J. ve ark., 1966). Valans bandı ile iletim bandı arasındaki doğrudan geçiş için $m= 0,5$ değerine sahiptir, α soğurma katsayısıdır ve $h\nu$ foton enerjisidir. Anataz fazdaki TiO₂’nin bant aralığı tauc çizimi ile belirlenmiştir. Bunun için saf ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ foto-anotların Eg (yasak bant aralığı), $(\alpha hv)^2$ ’ye karşılık gelen $(h\nu)$ eğrisinin doğrusal bölgesinden faydalanılarak elde edilmiştir (Şekil 5.6). Saf ve %1 (M) Pr⁺³ katkılı foto-anotların Eg değerleri sırası ile 3,995 ve 3,980eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen foto-anotların yasak geçiş aralığındaki değerlere bakıldığında, katkılama ile Eg değerinde azalma meydana gelmiştir.



Şekil 5.5. Saf ve Pr^{+3} katkılı foto-anotların soğurma spektrumu

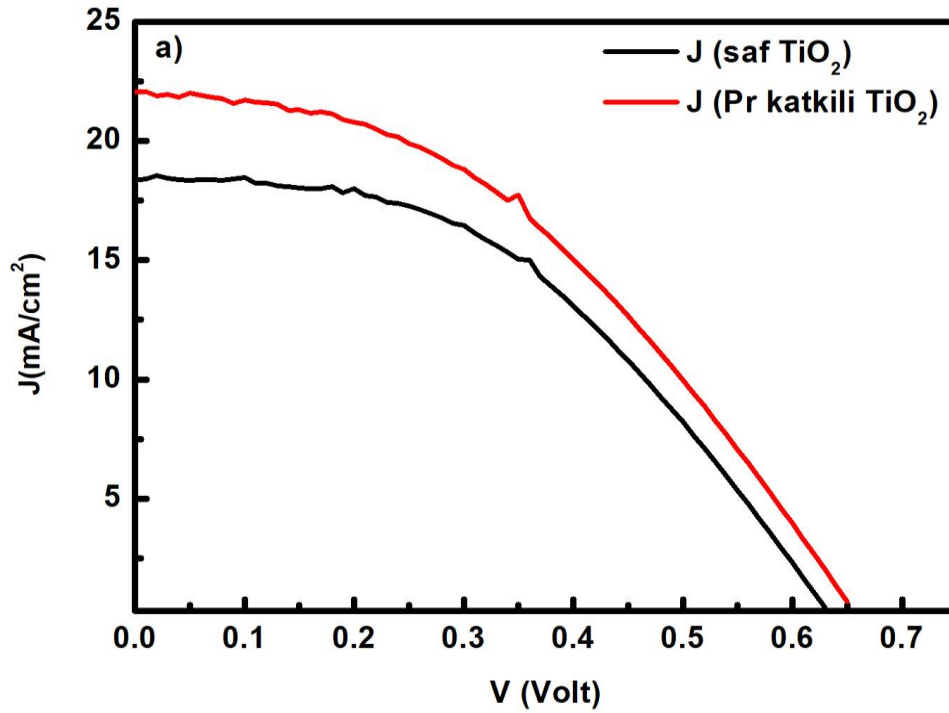


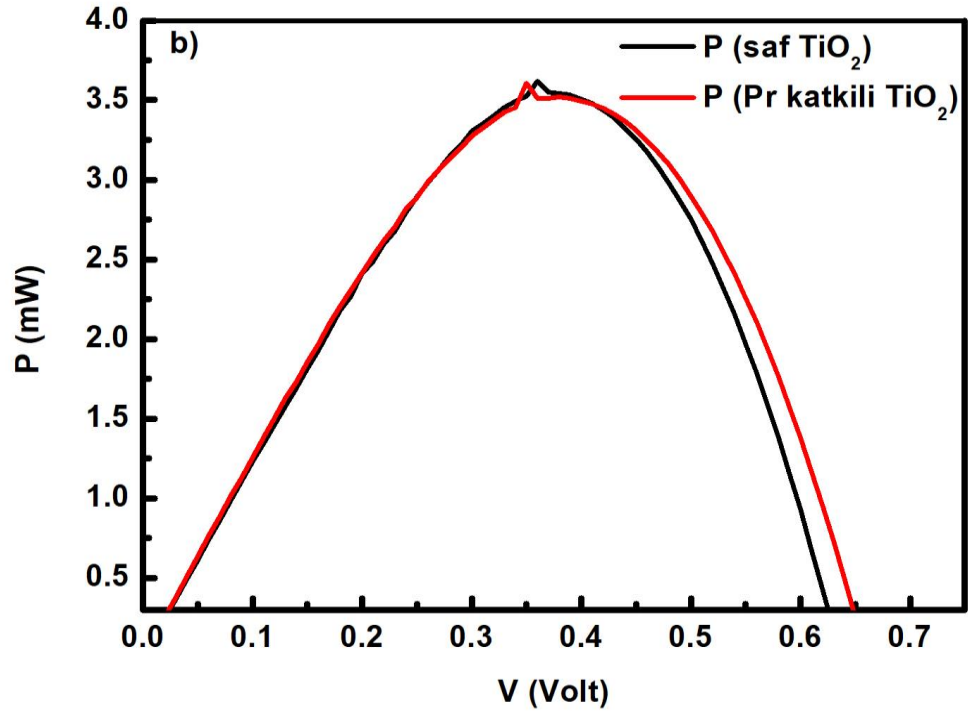
Şekil 5.6. Saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotlar için $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği

5.2. Saf ve Pr^{+3} Katkılı BDGP'nin Elektriksel Performansının Belirlenmesi

a) J-V Analizi

Saf ve %1(M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 numuneler ile belirlenen BDGP'nin verimlilik analiz sonuçları AM 1.5 spektrumuna standardize edilmiş ve akım-gerilim (J-V) grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.7). 1000W/m^2 aydınlanma altında Keithley 2450 ile akım-gerilim ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) denklem (2.9), açık devre gerilimi (V_{oc}) denklem (2.10), dolum faktörü (FF) denklem (2.11) ve verimlilik (η) denklem (2.13) gibi parametreler aracılığıyla hesaplanmıştır (Tablo 5.4). Tablo 5.4 incelendiğinde, J_{sc} değerinde önemli bir miktar artış olduğu görülmüştür. V_{oc} değerinde ise küçük miktarda değişim gözlemlenmektedir. Saf TiO_2 ile Pr^{+3} katkılı numunelerin verimlilikleri karşılaştırıldığında ise yapılan katkılamanın verimi arttığı görülmektedir.





Şekil 5.7. Saf ve Pr⁺³ katkılı TiO₂ numunelerin a) Akım yoğunluğu (J)-(V) Voltaj eğrisi, b) Güç(P)-Voltaj(V) değişim eğrisi

Tablo 5.4. BDGP örneklerinin fotovoltaiik parametreleri

BDGP	A(cm ²)	Jsc (A/ cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
Saf	0,67	18,3	0,63	0,46	5,40
%1 Pr ⁺³	0,58	22,1	0,65	0,43	6,20

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotlar kullanılarak boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini arttırmak amaçlanmıştır. Saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 numuneler, sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve TiO_2 nanotozlar yardımıyla pastalar oluşturulmuştur. Oluşturulan pastalar BDGP’nde foto-anot üretiminde kullanılmıştır. Saf ve %1(M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotların yapısal, optiksel analizinin yapılması. Bunun için X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementlerin kantitatif analizi için enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi yapılmıştır. XRD analizinden elde edilen sonuçlara göre tanecik boyutunda küçülme görülmektedir. Bu durum boyanın yapıya daha iyi yerleşmesini sağlamaktadır. Boya, yapı içerisinde daha geniş yüzey alanı bulduğunda daha fazla ışık soğurur. Ayrıca, yapılan katkılama ile E_g (yasak bant aralığı) değerinde azalma meydana gelmiştir. Bu durumun soğurma miktarını arttırdığı görülmektedir. EDX analizinden elde edilen sonuçlarda Pr^{+3} yapıdaki varlığını ispatlamaktadır (Tablo 5.3). SEM analiz sonuçları ise XRD analiz sonuçlarıyla uyuşmakta olup TiO_2 parçacık boyutunun katkılama ile küçüldüğünü göstermiştir.

Saf ve Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotlar Pt kaplı foto-katotlar ile birleştirilerek BDGP’leri üretilmiştir. Üretilen boya duyarlı güneş pillerinin maksimum akım yoğunluğu (J_{max}), açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), dolum faktörü (FF) ve verimlilik (η) gibi parametreleri J-V eğrilerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. J-V analizinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda saf ve %1 (M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anotlar karşılaştırılmıştır. %1 (M) Pr^{+3} katkılı TiO_2 foto-anottan % 6,20 güç dönüşüm verimliliği elde edilmiş, saf TiO_2 foto-anotunda ise güç dönüşüm verimliliği %5,40 olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği gibi katkılama ile birlikte verimde artış söz konusudur. Verim değerinde katkılama ile meydana gelen artışın ağırlıklı olarak J_{sc} ’deki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

ÖNERİLER

Literatürde boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini arttırmak amacıyla yapılan pek çok çalışma mevcuttur. Hazırlanan tez çalışmasında, saf TiO_2 'nin Pr^{+3} ile katkılanmasının sonucuna bağlı olarak TiO_2 foto-anotların morfolojik, yapısal ve optiksel özelliklerinde iyileşme meydana gelmiş ve buna bağlı olarak pil performansında artış gözlemlenmiştir. Bu tez çalışmasının, Pr^{+3} gibi lantanit katkılı TiO_2 malzemeler kullanılarak üretilen cihazlar için uygulanan teknik ve yöntem bakımından ön çalışma olarak faydalı olması beklenmektedir.



KAYNAKLAR

- Adeloye, A. O., & Ajibade, P. A. 2011. A high molar extinction coefficient mono-anthracenyl bipyridyl heteroleptic ruthenium (II) complex: Synthesis, photophysical and electrochemical properties. *Molecules*, 16(6), 4615-4631.
- Ahn, K. S., Kang, M. S., Lee, J. K., Shin, B. C., & Lee, J. W. 2006. Enhanced electron diffusion length of mesoporous TiO₂ film by using Nb₂O₅ energy barrier for dye-sensitized solar cells. *Applied physics letters*, 89(1), 013103.
- Andorka, F. 2014. CIGS Solar Cells Simplified. *Solar Power World*. Archived from the original on, 16.
- Badawy, W. A. 2015. A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots. *Journal of advanced research*, 6(2), 123-132.
- Bhagwat, S., Dani, R., Goswami, P., & Kerawalla, M. A. K. 2017. Recent advances in optimization of photoanodes and counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Current Science*, 113(2), 228.
- Bagher, A. M., Vahid, M. M. A., & Mohsen, M. 2015. Types of solar cells and application. *American Journal of optics and Photonics*, 3(5), 94-113.
- Barnes, P. R., Anderson, A. Y., Koops, S. E., Durrant, J. R., & O'Regan, B. C. 2009. Electron Injection Efficiency and Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells Derived from Incident Photon Conversion Efficiency Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(28), 12615-12615.
- Bertolli, M. 2008. Solar cell materials. Course: Solid State II. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville.
- Boschloo, G., Häggman, L., & Hagfeldt, A. 2006. Quantification of the effect of 4-tert-butylpyridine addition to I-/I³-redox electrolytes in dye-sensitized nanostructured TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26), 13144-13150.
- Carlucci, C., Xu, H., Scremin, B. F., Giannini, C., Altamura, D., Carlino, E., & Ciccarella, G. 2014. Selective synthesis of TiO₂ nanocrystals with morphology control with microwave-solvothermal method. *CrystEngComm*, 16(9), 1817-1824.
- Chen, C. Y., Wang, M., Li, J. Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C. H., & Zakeeruddin, S. M. 2009. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 3(10), 3103-3109.
- Cherepy, N. J., Smestad, G. P., Grätzel, M., & Zhang, J. Z. 1997. Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(45), 9342-9351.
- Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., & Han, L. 2006. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese journal of applied physics*, 45(7L), L638.
- Chitra, S., Easwaramoorthy, D., 2015, Effect of Divalent Metal Dopant on the Structural and optical Properties of TiO₂ Quantum Dots, *International Journal of ChemTech Research*, Vol.7, No.4, 1930-1937.
- Choubey, P. C., Oudhia, A., & Dewangan, R. 2012. A review: Solar cell current scenario and future trends. *Recent Research in Science and Technology*, 4(8).
- Cook, T. R., Dogutan, D. K., Reece, S. Y., Surendranath, Y., Teets, T. S., & Nocera, D. G. 2010. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. *Chemical reviews*, 110(11), 6474-6502.

- Davies, K. 2004. Plant pigments and their manipulation. Blackwell Publishing.
- Devi, M., Panigrahi, M. R., & Singh, U. P. 2015. Microstructures, optical and electrical properties of TiO₂ thin films prepared by unconventional sol–gel route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(2), 1186-1191.
- Diamant, Y., Chen, S. G., Melamed, O., & Zaban, A. 2003. Coreshell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of the SrTiO₃ shell on the electronic properties of the TiO₂ core. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(9), 1977-1981.
- Figgemeier, E., & Hagfeldt, A. 2004. Are dye-sensitized nano-structured solar cells stable? An overview of device testing and component analyses. *International journal of photoenergy*, 6(3), 127-140.
- Forissier, S., Roussel, H., Chaudouet, P., Pereira, A., Deschanvres, J. L., & Moine, B. 2012. Thulium and ytterbium-doped titanium oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of thermal spray technology*, 21(6), 1263-1268.
- Ganesh, B. N. V. S., Supriya, Y. V., & Vaddeswaram, G. 2013. Recent advancements and techniques in manufacture of solar cells: organic solar cells. *International Journal of Electronics and Computer Science Engineering*, 2(2), 565-573.
- Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. 2012. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5848-5860.
- Grätzel, M., 1991 Review article photo-electrochemical Cells, *Nature* 414, 338–344.
- Grätzel, M., 2000. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 8(1), 171-185.
- Grätzel, M. 2004. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1-3), 3-14.
- Grätzel, M., and Durrant, J. R. 2008. Dye sensitized mesoscopic solar cells. In *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion* (pp. 503-536).
- Graetzel, M., Janssen, R. A., Mitzi, D. B., & Sargent, E. H. 2012. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. *Nature*, 488(7411), 304.
- Hafez, H., Saif, M., & Abdel-Mottaleb, M. S. A. 2011. Down-converting lanthanide doped TiO₂ photoelectrodes for efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(13), 5792-5796.
- Hao, S., Wu, J., Huang, Y., & Lin, J. 2006. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar energy*, 80(2), 209-214.
- Hernandez-Martinez, A. R., Estevez, M., Vargas, S., Quintanilla, F., & Rodríguez, R. 2012. Natural pigment-based dye-sensitized solar cells. *Journal of applied research and technology*, 10(1), 38-47.
- Huang, S. Y., Schlichthörl, G., Nozik, A. J., Grätzel, M., & Frank, A. J. 1997. Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(14), 2576-2582.
- Imamzai, M., Aghaei, M., Thayoob, Y. H. M., & Forouzanfar, M. 2012, November. A review on comparison between traditional silicon solar cells and thin-film CdTe solar cells. In *Proceedings of National Graduate Conference (Nat-Grad)* (pp. 1-5).
- Jayakumar, P., 2009. *Solar Energy Resource Assessment Handbook*. Renewable Energy Corporation Network for the Asia Pacific.

- Jiao, Y., Wang, Y., Li, M., Liu, Y., Mao, P., & Yang, Y. 2017. Visible Light Excited Catalysis and Reusability Performances of TiO₂@ Pr: Y₂SiO₅ Upconversion Materials. *Journal of Nanomaterials*, 2017.
- Jose, R., Thavasi, V., & Ramakrishna, S. 2009. Metal oxides for dye - sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2), 289-301.
- Jung, H. S., Lee, J. K., Nastasi, M., Lee, S. W., Kim, J. Y., Park, J. S., & Shin, H. 2005. Preparation of nanoporous MgO-coated TiO₂ nanoparticles and their application to the electrode of dye-sensitized solar cells. *Langmuir*, 21(23), 10332-10335.
- Kishimoto, S., Maoka, T., Sumitomo, K., & Ohmiya, A. 2005. Analysis of carotenoid composition in petals of calendula (*Calendula officinalis* L.). *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 69(11), 2122-2128.
- Kong, F. T., Dai, S. Y., & Wang, K. J. 2007. Review of recent progress in dye-sensitized solar cells. *Advances in OptoElectronics*, 2007.
- Kopidakis, N., Neale, N. R., & Frank, A. J. 2006. Effect of an adsorbent on recombination and band-edge movement in dye-sensitized TiO₂ solar cells: evidence for surface passivation. *The journal of physical chemistry B*, 110(25), 12485-12489.
- Lee, C. H., Shie, J. L., Yang, Y. T., & Chang, C. Y. 2016. Photoelectrochemical characteristics, photodegradation and kinetics of metal and non-metal elements co-doped photocatalyst for pollution removal. *Chemical Engineering Journal*, 303, 477-488.
- Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P. ve Qiu, Y. 2006. Review of Recent Progress in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 549-573.
- Li, J., H., Yang, X. et al., 2009. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 3731-3738.
- Li, P. and Tang, Q. 2016. Highly transparent metal selenide counter electrodes for bifacial dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, , 317, 43-48.
- Liang, C., Liu, C. et al. 2009. *Chem. Eng. J.*, 147, 219-225.
- Liang, M., Xu, W., Cai, F.S., Chen, P.Q., Peng, B., Chen, J. and Li, Z.M. 2007. New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 4465-4472.
- Ludin, N.A., Al-Alwani Mahmoud, A.M., Mohamad, A., Kadhum, A.H., Sopian, K., Abdul Karim, N. S. 2014. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31: 386-396.
- Luque, A. and Hegedus, S. 2003. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken.
- Luo, W., Q., Liu, Y., S., et al., 2015. Lanthanide-Doped Semiconductor Nanocrystals: Electronic Structures And Optical Properties, *Science China-Materials*, Volume 58, 819-850.
- Maehlum, M.A. 2015. Energy Informative The Homeowner's Guide To Solar Panels, Best Thin Film Solar Panels-Amorphous, Cadmium Telluride or CIGS? Last updated 6 April 2015.
- Maicu, M., Gloess, D., et al., 2015. Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Modified With Ag And Pt Nanoparticles Deposited By Gas flow Sputtering, *Journal of Nanoscience And Nanotechnology*, Volume 5, 6478-6486.
- Mehmood, et al., 2016. Improvement in photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell using activated carbon-TiO₂ composites based photoanode. *IEEE J. Photovolt.*, , 6, 1191-1195.

- Mehmood, U., Rahman, S. U., Harrabi, K., Hussein, I. A., & Reddy, B. V. S. 2014. Recent advances in dye sensitized solar cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- Moon, E., Blaauw, D. 2017. Infrared Energy Harvesting in Millimeter-Scale GaAs Photovoltaics, *View Journal Impact*, Volume 64, 4554-4560.
- Nazeeruddin, M.K., Péchy, P., Renouard, T. 2001. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂ based solar cells. *J Am Chem Soc.*, 123:1613–24.
- Nemashkalo, A., Busko, T., et al., 2016. Electronic Band Structure Studies of Anatase TiO₂ Thin films Modified With Ag, Au, or ZrO₂ Nanophases, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, Volume 253, 1754-1764.
- Nishantha M.R., Yapa YPYP, Perera VPS. 2012. Sensitization of photoelectrochemical solar cells with a natural dye extracted from *Kopsia flavida* fruit. *Proceed Tech Sess.*, 28:54–8.
- Oregan, B., Gratzel, M. 1991. A Low Cost High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Thin films, *View Researcher ID and ORCID*, Volume 353, 737-740.
- O'regan, B., Gratzel, M. 1991, A- low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films, *nature*, 353(6346),737.
- Ozturk, T., Gulveren, B., Gulen, M., Akman, E., Sonmezoglu, S. 2017. An insight into titania nanopowders modifying with manganese ions: A promising route for highly efficient and stable photoelectrochemical solar cells
- Pahtan, H.M., Lokhande, C.D *Bull Mater.Sci.*27(2004)85-111.
- Pan, G., Jing, W., Qing-Ju, L., & Wen-Fang, Z. 2010. First-principles study on anatase TiO₂ codoped with nitrogen and praseodymium. *Chinese Physics B*, 19(8), 087103.
- Panigrahi, M., R., Devi, M. 2017. Effect of Annealing Temperature on Structural And Optical Properties of Fe Doped TiO₂ Thin films Prepared By Modified Sol-Gel Method, 61st Dae Solid State Physics Symposium, Volume 1832, DOI:10.1063/1.4980566.
- Park, N. G., Van de Lagemaat, J., & Frank, A. A. 2000. Comparison of dye-sensitized rutile-and anatase-based TiO₂ solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(38), 8989-8994.
- Philipps, S.P., Bett, A.W., Horowitz, K. and Kurtz, S. 2015. Current Status of Concentrator Photovoltaics (CPV) Technology. Report Version 1.2, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (NREL), September 2015.
- Rasoulnezhad, H., Kavei, G., et al., 2017. Visible Light Photocatalytic Degradation of Paraoxon And Parathion Pesticides on Carbon-Doped TiO₂ Nanorod Thin films, *Journal of Materials Science-Materials In Electronics*, Volume 28, 18337-18347.
- Roh, S., Mane, R. S., Min, S., Lee, W., Lokhande, C. D. and Han, S. 2006. “Achievement of 4.51% Conversion Efficiency Using ZnO Recombination Barrier Layer in TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells,” *Appl. Phy. Lett.*, 89, 253512.
- Saif, M., Abdel-Mottaleb, M.S.A. 2006. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: characterization and potential applications.
- Sarma, M., P., Kalita, J., M., et al., 2017. Chemical Bath Deposited Nanocrystalline TiO₂ Thin film As X-Ray Radiation Sensor, *Materials Research Express*, Volume 4, DOI:10.1088/2053-1591/aa6a91.

- Senthil, T., S., Muthukumarasamy, N., et al., 2011. Light Conversion Efficiency of Flower Like Structure TiO₂ Thin film Solar Cells, *Journal of Sol-Gel Science And Technology*, Volume 58, 296-301.
- Shim, Y., S., Moon, H., G., et al., 2011. *Sens.Actuators, B*, 160, 357-363.
- Shim, J. H., Bae, I.T., Cho, J. 2018. Microstructure development of hydrothermally grown TiO₂ thin films with vertically aligned nanorods, *Journal of the american ceramic society* vol:101, 1(50-60).
- Sima, C., Grigoriu, C., Antohe, S. 2010. Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films*;519(2):595–7.
- Singh, R., Kumar, M., et al., 2017. Growth of TiO₂ Thin films on Chemically Textured Si For Solar Cell Applications As a Hole-Blocking And Antireflection Layer, *Appl. Surf. Sci.*, Volume 418, 225-231.
- Smestad, G. P., and Gratzel, M. 1998. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye sensitized nanocrystalline energy converter. *Journal of chemical education*, 75(6), 752.
- Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Ceotto, M., Azzola, M. S., Presti, L. L., ... & Falciola, L. 2012. Role of Pr on the Semiconductor Properties of Nanotitania. An Experimental and First-Principles Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43), 23083-23093.
- Suhaimi, S., Shahimin, M.M., Alahmed, Z.A., Chyský, J. and Reshak, A.H. 2015. Materials for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 28-59.
- Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., *Physica status solidi (b)* 15 (1966) 627–637.
- Tributsch, H. 1972. Reaction of Excited Chlorophyll Molecules at Electrodes and in Photosynthesis; *Photochem. Photobiol.*, 16, 261-269.
- Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J., and Graetzel, M., 1988. Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films, *J. Am. Chem. Soc.*, , 110 (4), 1216–1220.
- Wang, Y., Chang, H., et al., 2000. The Preparation, characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal Ion Doped TiO₂ Nanoparticles , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 205-216.
- Wu, J., Quingju L.,et al., 2011. Influence of praseodymium and nitrogen co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂.
- Xing, L., Jia, J., B., et al., (2013) Lanthanide-Doped TiO₂ Nanoparticles Modified Electrode For Photoelectrocatalytic Degradation of Dye, *Enviromental Progress&Sustainable Energy*, Volume 32, 302-306.
- Yao, et al., 2016. Reduced interfacial recombination in dye-sensitized solar cells assisted with NiO : Eu³⁺, Tb³⁺ coated TiO₂ film. *Sci. Rep.*, 6, 31123.
- Ye, Q. L., Yang, X., Li, C., Li, Z. 2013. Synthesis of UV/NIR photocatalysts by coating TiO₂ shell on peanut-like YF₃:Yb, Tm upconversion nanocrystals. *Materials letters*, 106: 238-241.
- Yuancheng Q, Peng Q. 2012. Review articles: Ruthenium sensitizers and their application in dye sensitized solar cells. *Int. J Photoenergy*, 2012: 21 (Article ID291579).
- Zaban, A., Chen, S. G., Chappel, S. and Gregg, B. A. 2000. “Bilayer Nanoporous Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells,”*Chem. Commun. (Cambridge)*, [22] 2231–2

- Zhaoqi Yang, Xiaosheng Tang, Yuanfa Liu, 2015. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with fluorine doped nanocrystalline TiO₂ as photoanode.
- Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Rotzinger, F. P., Humphry-Baker, R., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Shklover, V. and Haibach, T. 1997. Molecular Engineering of Photosensitizers for Nanocrystalline Solar Cells: Synthesis and Characterization of Ru Dyes Based on Phosphonated Terpyridines, *Inorg. Chem.*, 36 (25), 5937–5946.
- Zalas, M., Klein, M., 2012. The Influence of Titania Electrode Modification With Lanthanide Ions Containing Thin Layer on The Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*, DOI: 10.1155/2012/927407.
- Zanni MT, Greenblatt BJ, Davis AV, Neumark DM. 1999. Photodissociation of gas phase I using femtosecond photoelectron spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*; 111(7) : 2991.
- Zhang, Y., Gao, Y., et al., 2010. Structural Engineering of Thin films of Vertically Aligned TiO₂ Nanorods, *Materials Letters*, Volume 64, 1614-1617.
- Zelazowska, E., Rysiakiewicz, P., et al., 2012. Sol-Gel Derived Hybrid Materials Multi-Doped With Rare-Earth Metal Ions, *Materials Science-Poland*, Volume 30, 105-120.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Besime BİLGİÇ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya/MERAM, 01.01.1991
Telefon : 0553 669 26 11
Faks :
e-mail : besimebilgicgr@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Muhittin Güzel Kılıç Lisesi, Meram, Konya	2009
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2014
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2019
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2017-2018	Çumra Arıkören Orta Okulu	Ücretli Öğretmen
2018-2019	Çumra Mesleki Ve Teknik Anadolu Lisesi	Ücretli Öğretmen
2019-2020	Selçuk Üniversitesi BAP	Bursiyer

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1- Besime Bilgiç, Ahmet Emre Kavruk, Teoman Öztürk, Mücahit Yılmaz, Berna Gülveren
 ‘Effect of Using Praseodymium (Pr^{+3}) Doped TiO_2 Photoanodes on the Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cells‘ International Science and Academic Congress, (insac '19) 19-20 April 2019, Konya-Turkey (Oral Presentation/ Abstract)