



**Nb KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN
ÜRETİLMESİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİNE UYGULANMASI**

Doktora Tezi

Melih ŞENEL

Eskişehir, 2022

**NB KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE BOYA DUYARLI
GÜNEŞ HÜCRELERİNE UYGULANMASI**

Melih ŞENEL

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Metin KUL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2022

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1707F455 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Melih ŞENEL'in NB KATKILI TİO₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNE UYGULANMASI başlıklı çalışması 05/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Fizik Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Prof. Dr. İlhami ÇELİK	
Üye	: Prof. Dr. Suat PAT	
Üye	: Prof. Dr. Cem TOZLU	
Üye	: Prof. Dr. Evren TURAN	
Üye	: Doç. Dr. Salih KÖSE	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

05/09/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Melih şENEL, NB KATKILI TİO2 İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE BOYA DUYARLI GüNEş HÜCRELERİNE UYGULANMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Metin KUL

ÖZET

NB KATKILI TiO_2 İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNE UYGULANMASI

Melih ŞENEL

Fizik Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2022

Danışman: Prof. Dr. Metin KUL

Bu tez çalışmasında yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan boya duyarlı güneş hücresi, yapısına engelleyici katman eklenerek elde edilmiştir. Engelleyici katman olarak katkısız ve Niyobyum (Nb) katkılı TiO_2 ince filmler, FTO kaplı cam taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilmiştir. Katkılama, %1, %3, %5 ve %7 hacim oranlarında yapılmıştır. Elde edilen engelleyici katmanların yapısal, optik ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Mezogözenekli metal oksit olarak TiO_2 film FTO taban üzerinde doktor blade yöntemi ile elde edilmiştir. Mezogözenekli TiO_2 (m- TiO_2) filmin yapısal, optik ve yüzey özellikleri incelenmiştir. FTO/m- TiO_2 film yapısı hazırlanan N719 boya çözeltisine daldırılarak farklı sürelerde en yüksek soğurma gösteren çalışma yapı belirlenmiştir. Belirlenen boyaya daldırma süresi, FTO/Engelleyici katman/m- TiO_2 yapısına uygulanmış ve fotoelektrotlar elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen fotoelektrotlarının optik özellikleri incelenmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt film, doktor blade yöntemi ile FTO kaplı cam taban üzerinde elde edilmiş, yapısal ve optik özellikleri belirlenmiştir. Fotoelektrot ve karşıt elektrot kapalı hücre yöntemi ile birleştirilerek Nb katkılı boya duyarlı güneş hücresi elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş hücresinin AM 1.5 aydınlatma altında I - V ölçümü incelenmiştir. I - V ölçümlerinde, kullanılan engelleyici katmana göre verim değerlerinin değiştiği belirlenmiştir. En yüksek verim %4,68 ile %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman film kullanılan boya duyarlı güneş hücresinden elde edilmiştir. Yüksek verim, %3 Nb katkılı TiO_2 filmin yüksek optik geçirgenliğe ve yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olması ile ilişkilendirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Boya duyarlı güneş hücresi, Niyobyum katkılı titanyum dioksit, katkılı yarıiletken, yarıiletken aygıt, yeni nesil güneş hücresi

ABSTRACT

PRODUCTION OF NB DOPED TiO₂ THIN FILMS AND THEIR APPLICATION TO DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Melih ŞENEL

Department of Physics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2022

Supervisor: Prof. Dr. Metin KUL

In this thesis, a dye-sensitized solar cell, which is used in the direct conversion of solar energy from renewable energy sources into electrical energy, was produced by adding a blocking layer to its structure. Undoped and Nb-doped TiO₂ thin films as blocking layer were produced by dip coating method on FTO coated glass substrate. Doping was done at 1%, 3%, 5% and 7% volume ratios. The structural, optical and surface properties of the produced blocking layers were investigated. TiO₂ film as mesoporous metal oxide was produced on FTO substrate by doctor blade method. The structural, optical and surface properties of the mesoporous TiO₂ film were investigated. FTO/m-TiO₂ film structure was dipped into the prepared N719 dye solution and the photoelectrode showing the highest absorption at different dipping times was determined. Dye dipping was also applied to the FTO/Blocking layer/TiO₂ structure for the specified time, and the photoelectrodes were produced. The optical properties of the photoelectrodes obtained in this way were compared. Pt film as counter electrode was produced on FTO coated glass base by doctor blade method, and its structural and optical properties were determined. A Nb-doped dye-sensitized solar cell was produced by combining the photoelectrode and counter-electrode with the closed cell method. *I-V* measurement was taken under AM 1.5 illumination. In *I-V* measurements, it was determined that the efficiency values changed according to the blocking layer used. The highest efficiency with 4.68% was obtained from the dye-sensitized solar cell using 3% Nb-doped TiO₂ barrier layer. High efficiency is associated with the high optical transmittance and high surface roughness of the 3% Nb-doped TiO₂ blocking layer.

Keywords: Dye sensitized solar cells, Niobium doped titanium dioxide, semiconductor device, Emerging solar cells.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, tecrübelerinden yararlandığım ve bilimsel katkılarını gördüğüm saygı değer hocam Prof. Dr. Metin KUL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez izleme komitesinde bulunan sayın hocalarım Prof. Dr. Suat PAT ve Prof. Dr. İlhami ÇELİK'e katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Evren TURAN'a FESEM görüntülerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Bu aşamaya gelinceye kadar yetişmemde emeği geçen Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Covid-19 pandemisi sırasında doktora öğrencilerine çalışma izni veren Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Suat PAT'a AFM ve yansıma spektroskopisi ölçümlerinin alınmasındaki yardımları ve bilimsel katkıları için teşekkürlerimi sunarım. Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. İlhami ÇELİK'e bilimsel katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Sedef DİKMEN'e tartım ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Eskişehir Teknik Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Feridun AY'a Raman spektroskopisi ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Filiz YILMAZ'a FTIR spektroskopisi ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. FTO cam taban konusunda bilimsel katkılarından dolayı Endüstri Mühendisi Görkem ÜNALDI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve bugünlere gelmemdeki en büyük pay sahibi olan aileme, beni yılmadan destekleyen, çalışmalarına bilimsel katkı sunan çok sevgili eşim Ece ŞENEL'e çok teşekkür ederim.

Melih ŞENEL

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Melih ŞENEL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
GÖRSELLER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Güneş ve Güneş Işınları.....	2
1.2. Fotovoltaik Etki.....	4
1.3. Yarıiletkenler.....	4
1.4. Amaç.....	7
2. GÜNEŞ HÜCRELERİ	9
2.1. Güneş Hücresi	9
2.2. Güneş Hücrelerinde Enerji Dönüşüm Mekanizmaları.....	9
2.2.1. Gelen ışınların soğurulması ve optik kayıplar.....	10
2.2.2. Yüklerin uyarılması	12
2.2.3. Yüklerin ayrılması.....	14
2.2.3.1. <i>p-n eklemi</i>	14
2.2.3.2. <i>Fotoelektrokimyasal dönüşüm</i>	15
2.2.4. Yüklerin toplanması.....	16

2.3. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması	16
2.3.1. I. nesil güneş hücreleri	17
2.3.2. II. nesil güneş hücreleri.....	19
2.3.2.1. <i>CdTe güneş hücreleri</i>	19
2.3.2.2. <i>CIGS ince film güneş hücreleri</i>	20
2.3.2.3. <i>a-Si:H güneş hücreleri</i>	21
2.3.3. III. nesil güneş hücreleri	21
2.3.3.1. <i>Organik güneş hücreleri</i>	21
2.3.3.2. <i>Kuantum nokta güneş hücreleri</i>	22
2.3.3.3. <i>Perovskite güneş hücreleri</i>	23
2.3.3.4. <i>Boya duyarlı güneş hücreleri</i>	24
2.4. Güneş Hücresi Karakterizasyonu.....	27
3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ	29
3.1. Mezogözenekli Metal Oksit Filmler	29
3.2. Metal Oksitlerin Duyarlılaştırılması	30
3.3. Sıvı Eklem	32
3.4. Elektrolit-Karşıt Elektrot.....	33
3.5. DSSC’de Engelleyici Katman Kullanımı	33
3.6. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Bileşenleri.....	33
3.6.1. Geçirgen iletken oksit taban	33
3.6.2. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katman.....	34
3.6.3. Mezogözenekli metal oksit TiO ₂ yarıiletken film.....	35
3.6.4. N719 duyarlılaştırıcı boya.....	37
3.6.5. İyodür/triiodür elektrolit	39
3.6.6. Pt karşıt elektrot	40
4. DSSC BİLEŞENLERİNİN ELDE EDİLMESİ.....	42
4.1. Engelleyici Katman	42
4.1.1. Daldırarak kaplama yöntemi	42
4.1.2. Daldırarak kaplama yöntemi ile katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ filmlerin elde edilmesi	44
4.1.2.1. <i>FTO geçirgen iletken oksit tabanların temizlenmesi</i>	44
4.1.2.2. <i>Çözeltilerin hazırlanması</i>	45

4.1.2.3. <i>Katkısız ve Nb katkılı TiO₂ filmlerin elde edilmesi</i>	46
4.2. Mezogözenekli TiO ₂ Film	47
4.2.1. Doktor blade yöntemi.....	47
4.2.2. Mezogözenekli TiO ₂ filmin elde edilmesi	48
4.3. Duyarlaştırıcı Boya	48
4.4. Fotoelektrot.....	49
4.5. Elektrolit	50
4.6. Karşıt elektrot.....	50
5. DSSC BİLEŞENLERİNİN KARAKTERİZASYONU	51
5.1. Karakterizasyon Yöntemleri.....	51
5.1.1. X-ışını kırınımı.....	51
5.1.2. Soğurma spektroskopisi ve optik bant aralığının belirlenmesi.....	51
5.1.3. Raman ve FTIR spektroskopisi.....	52
5.1.4. Alan emisyonlu taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskopisi	52
5.1.5. Kalınlıkların belirlenmesi.....	52
5.2. Flor Katkılı Kalay Oksit Kaplı Cam Taban Karakterizasyonu	53
5.2.1. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın x-ışını kırınım deseni	53
5.2.2. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın kalınlığı	55
5.2.3. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın geçirgenlik spektrumu.....	55
5.2.4. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın soğurma spektroskopisi ve optik yasak enerji aralığı	56
5.2.5. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ölçümleri	57
5.2.6. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın AFM görüntüleri	59
5.2.7. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	59
5.2.7. Raman spektroskopisi.....	60
5.3. Katkısız ve Nb Katkılı TiO ₂ Engelleyici Katman Karakterizasyonu.....	61
5.3.1. Katkısız ve Nb katkı TiO ₂ engelleyici katman x-ışını kırınımı analizi.....	61

5.3.2. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların kalınlıkları	64
5.3.2. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların geçirgenlik spektroskopisi	66
5.3.4. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların soğurma spektroskopisi ve optik yasak enerji aralığı.....	67
5.3.5. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların FTIR spektroskopisi	75
5.3.6. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların Raman spektroskopisi	76
5.3.7. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların FESEM görüntüleri	79
5.3.8. Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katmanların AFM görüntüleri	85
5.4. Mezogözenekli TiO ₂ Film	88
5.4.1. Mezogözenekli TiO ₂ film kalınlıkları	89
5.4.2. m-TiO ₂ filmin geçirgenlik spektrumu.....	89
5.4.3. m-TiO ₂ filmin soğurma spektroskopisi ve optik bant aralığı	90
5.4.4. m-TiO ₂ filmin x-ışını kırınımı analizi	92
5.4.5. m-TiO ₂ filmin FESEM görüntüleri.....	93
5.4.6. m-TiO ₂ filmin Raman spektroskopisi	95
5.5. N719 Boya	96
5.5.1. N719 boyanın geçirgenliği.....	96
5.6. Fotoelektrot.....	97
5.6.1 Fotoelektrodun soğurma spektroskopisi	97
5.6.2 Fotoelektrodun geçirgenlik spektroskopisi	99
5.7. Karşıt Elektrot.....	101
5.7.1. Pt film x-ışını kırınımı analizi.....	101
5.7.2. Pt filmin yansıma spektroskopisi	102
6. BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ	103
6.1. Katkısız ve Nb Katkılı TiO ₂ DSSC Üretimi.....	104
6.1.1. Engelleyici katman kullanılmayan DSSC	106
6.1.2. Engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi	106

6.1.2.1. <i>Katkısız TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi</i>	107
6.1.2.2. <i>%1 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi</i>	107
6.1.2.3. <i>%3 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi</i>	107
6.1.2.4. <i>%5 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi</i>	108
6.1.2.5. <i>%7 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi</i>	108
6.2. <i>I-V Ölçümleri</i>	109
6.2.1. <i>DSSC'lerin I-V ölçümleri</i>	109
6.2.1.1. <i>Engelleyici katman kullanılmayan DSSC I-V ölçümü</i>	110
6.2.1.2. <i>Katkısız TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü</i>	111
6.2.1.3. <i>%1 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü</i>	111
6.2.1.4. <i>%3 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü</i>	112
6.2.1.5. <i>%5 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü</i>	113
6.2.1.6. <i>%7 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü</i>	113
7. <i>SONUÇ</i>	117
<i>KAYNAKÇA</i>	122
<i>ÖZGEÇMİŞ</i>	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 5.1. FTO kaplı cam tabandan elde edilen x-ışını kırınım verileri.....	54
Tablo 5.2. TiO ₂ filmlerin Nb katkılanması ile (1 0 1) pikindeki değişimler.....	62
Tablo 5.3. Katkısız ve Nb katkılı filmlerin kristal boyutları.....	63
Tablo 5.4. Katman sayısına göre m-TiO ₂ film kalınlıkları	89
Tablo 5.5. m-TiO ₂ filmin gözlenen kırınım pikleri ve d mesafeleri	93
Tablo 6.1. Fotoelektrot-1 yapısının kullanıldığı boya duyarlı güneş hücresinin fotovoltaik değişkenleri	111
Tablo 6.2. Katkısız TiO ₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaik değişkenler.....	111
Tablo 6.3. %1 Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaik değişkenler.....	112
Tablo 6.4. %3 Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaik değişkenler.....	113
Tablo 6.5. %5 Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaik değişkenler.....	113
Tablo 6.6. %7 Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaik değişkenler.....	114
Tablo 6.7. Elde edilen DSSC'lerin fotovoltaik parametreleri.....	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Güneş Spektrumu (http-1).	3
Şekil 1.2. a) Amorf, b) Polikristal, c) Tek kristal gösterimi (Neamen,2003).	5
Şekil 1.3. Enerji bant diyagramı (Neamen,2003)	5
Şekil 1.4. Malzeme türlerine göre yasak enerji aralığı gösterimi (Neamen,2003).....	6
Şekil 1.5. Yarıiletkenlerde iletim ve valans bantları (Neamen,2003)	6
Şekil 1.6. n-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı (Neamen,2003)	7
Şekil 1.7. p-tipi yarı iletken enerji bant diyagramı (Neamen,2003)	7
Şekil 2.1. Malzeme-ışın etkileşimi.	10
Şekil 2.2. Beer-Lambert gelen ışınların soğurulması (Emery ve Camps, 2017).	11
Şekil 2.3. Yarıiletkenlerde fotouyarılma ile banttan banda geçiş.....	12
Şekil 2.4. Moleküler geçiş	13
Şekil 2.5. Yarıiletkenlerde ısı geçiş.....	13
Şekil 2.6. p-n eklemi yapısı (Neamann,2003)	15
Şekil 2.7. n-tipi yarıiletken kullanılan fotoelektrokimyasal hücrede dönüşüm.....	15
Şekil 2.8. Tek kristal ve polikristal Si güneş hücreleri (Saga,2010)	17
Şekil 2.9. Si güneş hücresi yapısı	18
Şekil 2.10. CdTe güneş hücresi yapısı (Bonnet, 2012)	20
Şekil 2.11. CIGS güneş hücresi yapısı (Chang ,2014)	20
Şekil 2.12. Organik güneş hücresi yapısı (Abdulrezzaq vd., 2013)	22
Şekil 2.13. KN güneş hücresi yapısı (Etgar, 2013)	22
Şekil 2.14. Perovskite güneş hücresi yapısı.....	23
Şekil 2.15. Boya duyarlı güneş hücresi yapısı (Karthick vd., 2020)	24
Şekil 2.16. DSSC’de gerçekleşen elektron döngüsü (Meyer vd., 2018)	26
Şekil 2.17. Bir güneş hücresi için tipik bir J-V grafiği (Pazoki vd.,2017)	27
Şekil 3.1. DSSC ara yüzlerinde elektron transferi (Thavasi vd., 2003)	29
Şekil 3.2. DSSC’de yük transfer kinetikleri (Durrant ve Gratzel, 2008).....	31
Şekil 3.3. N719, N3 ve Z907 duyarlılaştırıcı boya moleküllerinin kimyasal yapıları (Karthick vd., 2020).....	31
Şekil 3.4. TiO ₂ ’nin rutil, brukit ve anataz (soldan sağa) fazlarının kristal yapısı (Moellmann vd., 2012)	37

Şekil 4.1. Daldırarak kaplama yönteminin temel aşamaları (Aegether ve Menning, 2004)	44
Şekil 4.2. Doktor Blade yöntemi (Savariraj ve Mangalaraja, 2020)	47
Şekil 4.3. Fotoelektrot-1'in yapısının şematik gösterimi	49
Şekil 4.4. Fotoelektrot-2'nin yapısının şematik gösterimi	49
Şekil 5.1. FTO kaplı cam tabana ait x-ışını kırınım deseni	53
Şekil 5.2. FTO kaplı cam tabanların FESEM mikroskobu ile alınan kesit görüntüsü.....	55
Şekil 5.3. FTO kaplı cam tabandan alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu	56
Şekil 5.4. FTO kaplı cam tabandan alınan temel soğurma spektrumu	56
Şekil 5.5. FTO kaplı cam tabanda $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi	57
Şekil 5.6. FTO tabandan 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.7. FTO tabandan 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.8. FTO tabandan 40 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.9. FTO kaplı cam tabandan alınan 3 boyutlu AFM görüntüsü.....	59
Şekil 5.10. FTO kaplı cam tabandan alınan FTIR spektrumu	60
Şekil 5.11. FTO tabandan alınan Raman spektroskopisi.....	60
Şekil 5.12. FTO tabanlar üzerindeki katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerden alınan x-ışını kırınım deseni	61
Şekil 5.13. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerdeki (1 0 1) kristal piki	62
Şekil 5.14. FTO taban üzerine kaplanan katkısız TiO_2 film kalınlığı	64
Şekil 5.15. FTO taban üzerine kaplanan N1TO film kalınlığı	65
Şekil 5.16. FTO taban üzerine kaplanan N3TO film kalınlığı	65
Şekil 5.17. FTO taban üzerine kaplanan N5TO film kalınlığı	65
Şekil 5.18. FTO kaplı cam taban üzerine kaplanan N7TO film kalınlığı.....	66
Şekil 5.19. Film kalınlıklarının katkı oranı ile değişimi.....	66
Şekil 5.20. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 ince filmlerden alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu.....	67
Şekil 5.21. FTO taban üzerinde elde edilen katkısız TiO_2 numuneye ait soğurma spektrumu.....	67
Şekil 5.22. FTO taban üzerine elde edilen katkısız TiO_2 filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi.....	68

Şekil 5.23. FTO taban üzerine elde edilen %1 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait soğurma spektrumu	68
Şekil 5.24. FTO taban üzerine elde edilen %1 Nb katkılı TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi	69
Şekil 5.25. FTO taban üzerine 5 kat olarak elde edilen %3 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait soğurma spektrumu	70
Şekil 5.26. FTO taban üzerine elde edilen %3 Nb katkılı TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişimi	70
Şekil 5.27. FTO taban üzerine 5 kat olarak elde edilen %5 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait soğurma spektrumu	71
Şekil 5.28. FTO taban üzerine elde edilen %5 Nb katkılı TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişimi	71
Şekil 5.29. FTO taban üzerine 5 kat olarak elde edilen %7 Nb katkılı TiO ₂ filme ait soğurma spektrumu	72
Şekil 5.30. FTO taban üzerine elde edilen %7 Nb katkılı TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi	73
Şekil 5.31. Katkı oranına bağlı olarak yasak enerji aralığı değişimi	74
Şekil 5.32. FTO taban üzerinde elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ numunelere ait FTIR spektrumu	76
Şekil 5.33. FTO taban üzerinde elde edilen katkısız TiO ₂ numuneye ait Raman spektrumu	76
Şekil 5.34. FTO taban üzerinde elde edilen %1 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait Raman spektrumu	77
Şekil 5.35. FTO taban üzerinde elde edilen %3 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait Raman spektrumu	78
Şekil 5.36. FTO taban üzerinde elde edilen %5 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait Raman spektrumu	78
Şekil 5.37. FTO taban üzerinde elde edilen %7 Nb katkılı TiO ₂ numuneye ait Raman spektrumu.	79
Şekil 5.38. Katkısız TiO ₂ filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü	79
Şekil 5.39. Katkısız TiO ₂ filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü	80
Şekil 5.40. Katkısız TiO ₂ filminden 50 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü	80

Şekil 5.41. %1 Nb katkılı TiO ₂ filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	81
Şekil 5.42. %1 Nb katkılı TiO ₂ filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	81
Şekil 5.43. %3 Nb katkılı TiO ₂ filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	82
Şekil 5.44. %3 Nb katkılı TiO ₂ filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	82
Şekil 5.45. %5 Nb katkılı TiO ₂ filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	83
Şekil 5.46. %5 Nb katkılı TiO ₂ filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	83
Şekil 5.47. %7 Nb katkılı TiO ₂ filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	84
Şekil 5.48. %7 Nb katkılı TiO ₂ filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.....	84
Şekil 5.49. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen katkısız TiO ₂ ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü.....	85
Şekil 5.50. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %1 Nb katkılı TiO ₂ ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü	86
Şekil 5.51. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %3 Nb katkılı TiO ₂ ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü	87
Şekil 5.52. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %5 Nb katkılı TiO ₂ ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü	87
Şekil 5.53. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %7 Nb katkılı TiO ₂ ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü	88
Şekil 5.54. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak ayrı ayrı üretilen mezogözenekli TiO ₂ filmlerden alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu.....	89
Şekil 5.55. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO ₂ filmin soğurma spektrumu	90
Şekil 5.56. FTO taban üzerine 1 kat olarak elde edilen mezogözenekli TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi	91

Şekil 5.57. FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen mezogözenekli TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi.....	91
Şekil 5.58. FTO taban üzerine 3 kat olarak elde edilen mezogözenekli TiO ₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi.....	92
Şekil 5.59. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO ₂ filmin 20 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	94
Şekil 5.60. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO ₂ filmin 100 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	94
Şekil 5.61. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO ₂ filmin 250 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	95
Şekil 5.62. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO ₂ filmin 490 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	95
Şekil 5.63. Farklı çözücüler ile hazırlanan N719 boyanın görünür bölge geçirgenlik spektrumu.....	97
Şekil 5.64. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO ₂ filmin cam tarafından alınan soğurma spektrumu	98
Şekil 5.65. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO ₂ filmin film kaplı tarafından alınan soğurma spektrumu	98
Şekil 5.66. FTO taban üzerinde elde edilen 2 kat TiO ₂ filmin farklı sürelerde boya adsorplandırılmasından sonra görünür bölge geçirgenlik spektrumu.....	100
Şekil 5.67. FTO taban üzerinde 1 kat ve 2 kat elde edilen m-TiO ₂ /N719 boyanın görünür bölge geçirgenlik spektrumu	100
Şekil 5.68. FTO taban üzerinde elde edilen Pt filmin görünür bölgede yansıtma spektrumu.....	102
Şekil 6.1. Fotoelektrot-1 yapısının kullanıldığı DSSC'nin şematik gösterimi.....	106
Şekil 6.2. Engelleyici katman kullanılan DSSC yapısının şematik gösterimi.....	107
Şekil 6.3. Ölçüm için üretilen DSSC'ler	108
Şekil 6.4. I-V ölçüm devresi	109
Şekil 6.5. Engelleyici katman kullanılmadan elde edilen DSSC'ye ait J-V değişimi.....	110
Şekil 6.6. Katkısız TiO ₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği.....	111

Şekil 6.7. %1 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği.....	112
Şekil 6.8. %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği.....	112
Şekil 6.9. %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği.....	113
Şekil 6.10. %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V ölçümü.....	114
Şekil 6.11. DSSC verimlerinin engelleyici katmanlara katkılanan Nb yüzdesi ile değişimi.....	115
Şekil 7.1. Elde edilen DSSC'lerinin J-V grafikleri	120

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 5.1. FTO taban üzerinde elde edilen (aşağıdan yukarı) 1 kat, 2 kat ve 3 kat FTO/m-TiO ₂ /N719 boya oluşan Fotoelektrot-1 yapıları	99
Görsel 6.1. Tez kapsamında açık hücre yöntemi ile üretilmiş bir DSSC.....	103
Görsel 6.2. Tez kapsamında enjeksiyon deliği açılmış bir FTO taban	104
Görsel 6.3. Kapalı hücre yöntemi ile üretilmiş 1 cm ² aktif bölgeye sahip DSSC'nin üstten ve yandan görünüşü (soldan sağa)	106
Görsel 6.4. I-V ölçümü için kurulan düzenek	110



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\text{\AA}$	: Angstorm
a, c	: Örgü sabitleri
A_{1g}, B_{1g}, E_g	: Raman modlar
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopi
$AM0$	: Hava kütlesi 0
$AM1$	: Hava kütlesi 1
$AM1.5$	: Hava kütlesi 1.5
AR	: Yansıma önleyici
$DSSC$	: Boya duyarlı güneş hücresi
$BIPV$	: Binalara entegre fotovoltaiik
c	: Işık hızı
$c-Si$	: Tek kristal Silisyum
d	: Örgü sabiti
e	: Elektron
E_a	: Alıcı enerji seviyesi
E_C	: İletim bandı
E_d	: Verici enerji seviyesi
E_g	: Optik bant aralığı
eV	: Elektron volt
E_V	: Valans bandı
$FESEM$	: Alan emisyonlu tarayıcı elektron mikroskopi
FF	: Dolum faktörü
$FTIR$	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
h	: Planck sabiti
$h\ k\ l$	: Miller indisleri
$HOMO$	En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
IM	: En yüksek akım
IR	: Kızılötesi
I_{SC}	: Kısa devre akımı

<i>ITO</i>	: İndiyum katkılı kalay oksit
<i>J_{SC}</i>	: Kısa devre akım yoğunluğu
<i>LUMO</i>	En düşük işgal edilmemiş moleküler orbitak
<i>KN</i>	: Kuantum nokta
<i>MPP</i>	: En yüksek güç noktası
<i>m-TiO₂</i>	: Mezogözenekli Titanyum dioksit
<i>n</i>	: Kırınım indisi
<i>N1TO</i>	: %1 Nb katkılı titanyum dioksit
<i>N3TO</i>	: %3 Nb katkılı titanyum dioksit
<i>N5TO</i>	: %5 Nb katkılı titanyum dioksit
<i>N7TO</i>	: %7 Nb katkılı titanyum dioksit
<i>N_a</i>	: Negatif yüklü alıcı atom
<i>N_d</i>	: Pozitif yüklü verici atom
<i>nm</i>	: nanometre
<i>°C</i>	: Santigrat derece
<i>OPEC</i>	: Petrol ihraç eden ülkeler örgütü
<i>R</i>	: Yansıma katsayısı
<i>t</i>	: Tanecik boyutu
<i>TC</i>	: Yapılanma katsayısı
<i>TCO</i>	: Geçirgen iletken oksit
<i>TSKB</i>	: Türkiye Sınai Kalkınma Bankası
<i>TTIP</i>	: Titanyum isopropoksit
<i>V</i>	: Volt
<i>V_M</i>	: En yüksek voltaj
<i>V_{OC}</i>	: Açık devre voltajı
<i>α</i>	: Soğurma katsayısı
<i>κ</i>	: Sönümlleme katsayısı
<i>λ</i>	: Dalgaboyu
<i>λ_g</i>	: Soğurma sınırı
<i>ν</i>	: frekans
<i>ρ_f</i>	Film yoğunluğu

1. GİRİŞ

İnsan yaşamını sürdürebilmek için enerjiye ihtiyaç duyar. Önceleri, insan enerji gereksinimini besin ve yakacaklardan karşılamaktaydı. 18. yüzyılda sanayi devrimi ile başlayan endüstriyel üretim, beraberinde artan kentleşme insanın sosyal ve kültürel özelliklerini değiştirmiştir. Bu değişim enerjiyi farklı ihtiyaçları da karşılayacak bir gereksinim haline getirmiştir. Günümüzde, enerjiye bağımlı hale gelen insanoğlu, dünya genelinde büyüyen ekonomiler ve hızla artan nüfus göz önüne alındığında, bu devasa ihtiyacı karşılamak için hidrokarbon yakıtlar, nükleer enerji ve yenilenebilir enerji gibi farklı enerji kaynaklarını kullanmaktadır.

Enerji kaynaklarının kendi içerisinde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Enerjinin kullanım alanına göre avantaj ve dezavantajları değişim göstermektedir. İnsanların kullandığı ilk enerji kaynağı olan hidrokarbon yakıtlar kömür, doğalgaz ve petrol ürünlerinden oluşmaktadır. Fosil yakıtlar olarak da bilinen hidrokarbon enerji kaynakları, içerdikleri karbon moleküllerinin tüketimi sonucunda oluşan CO₂ gazı greenhouse etkisi meydana getirerek dünya sıcaklığını arttırmaktadır. Çevreye olan zararının yanında, hidrokarbon yakıtlar sınırlıdır. Hidrokarbon rezervlerini ellerinde bulunduran ülkeler sahip oldukları enerji kaynaklarını bir yaptırım aracı olarak kullanabilmektedir. Petrol rezervlerinin büyük bir bölümünü elinde bulunduran OPEC üyesi Arap ülkelerinin 1973 yılında, petrol üretimini azaltıp ABD, Kanada, Birleşik Krallık, Japonya ve Hollanda'ya ambargo uygulaması örnek olarak verilebilir. Enerji kaynaklarının kıtlığını göz önüne alarak gelişmiş ülkeler fosil enerji kaynaklarına alternatif olabilecek enerji kaynaklarını araştırmaya yönelmiştir.

Hidrokarbon yakıtlara alternatif kaynaklardan biri nükleer enerjidir. Nükleer enerji füzyon reaksiyonları ile üretilmektedir. Nükleer reaksiyonları oluşturmak ve kontrol etmek oldukça pahalı teçhizatlar, büyük bir bilgi birikimi ve uzman insan kaynağı gerektirmektedir. Reaksiyonların kontrolü hayati derecede önemli olup herhangi bir başarısızlık dahilinde kitleleri etkileyen yıkıcı çevresel etkilere sebep olabilmektedir. Reaksiyon kontrolünde başarısız olunan füzyon reaktörlerinden Ukrayna'nın Çernobil ve Japonya'nın Fukuşima kentlerindeki nükleer tesislerde gerçekleşen patlamaların yol açtığı çevresel felaketlerin etkileri geçen on yıllara rağmen halen sürmektedir. Son yıllarda nükleer füzyona alternatif yine bir nükleer enerji elde etme yöntemi olan fisyon reaksiyonları oluşturma çalışmaları başlatılmıştır. Tokamak adı verilen teknoloji ile elde

edilen fisyon enerjisi geleceğin nükleer enerji kaynağı kabul edilmektedir. Tokamak reaktörleri füzyon reaktörlerine göre daha çevreci reaktörlerdir. (Dolan ve Parrish, 2013).

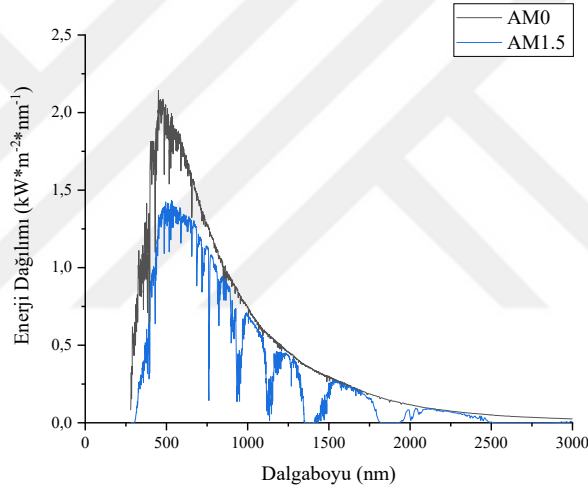
Fosil yakıtlara diğer bir alternatif ise yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu alan rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, okyanus enerjisi, biyokütle yakıtları, hidrojen hücreleri ve güneş enerjisini kapsamaktadır. Hidrokarbona alternatif olacak enerji kaynağının üretimi düşük maliyetli ve tüketim sonrası oluşan ürünleri çevreye ve insan sağlığına zararsız olmalıdır. Alternatif enerji kaynağı sürdürülebilir olmalı yani enerji kaynağı tükenmemelidir. Üretiminin ve tüketiminin temiz olması kriterlerini sağlamalıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları tüm bu kriterleri sağlamaktadır. Yenilenebilir enerji üretiminde ortaya çıkan elektrik enerjisi tüketimin de temiz olma koşulunu yerine getirmektedir. Bu sebep ile sanayi devrimin öncüleri olan gelişmiş ülkeler elektrik enerjisi üretimi ve tüketimine yoğunlaşmıştır. Bu kaynakların arayışı çok disiplinli, çok uluslu yüksek bütçeli projeler ile desteklenmektedir.

Ülkemizde durum dünya geneli ile benzerdir. Büyüyen ekonomimiz ve artan nüfusumuz nedeniyle enerji ihtiyacımız her geçen gün artmaktadır. Ülkemizde üretilen elektrik enerjisinin %64'ü hidrokarbon yakıtlarından, %18'i hidroelektrikten, %18'i yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmektedir (TSKB, 2021, s.12). Ürettiğimiz elektrik enerjisinin önemli bir kısmını fosil yakıtlardan elde ettiğimiz için enerji üretimimiz dışarıya bağımlı olduğunun altı çizilmelidir. Bu dışa bağımlı tablonun önüne geçebilmek için araştırmacılarımız yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çalışmalar yapmaktadır. Bu tezin amacı güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi ile ilgili alanyazına katkıda bulunmaktır.

1.1. Güneş ve Güneş Işınları

Güneş, çoğunlukla helyum ve hidrojen gazlarından oluşan, çekirdeğinde gerçekleşen nükleer füzyon tepkimeleri nedeni ile ısınan, mükemmel bir küredir. Sıcak bir cisim olarak güneş elektromanyetik ışıma yapmaktadır. Bu ışımanın uzaysal dağılımını belirlemek için güneşin mükemmel bir soğurucu diğer bir deyiş ile siyah cisim olduğu kabulü yapılır. Siyah cisim ışımasının uzaysal dağılımı Planck ışıma yasası ile açıklanır. Planck yasası, bir cismin ısıtıldığında yaydığı toplam enerji artarken, yayılan ışının tepe değerine karşılık gelen dalgaboyunun azalacağını söyler. Güneşin yüzey sıcaklığı yaklaşık olarak 5800 K'dir (Würfel, 2007).

Dünyanın yüzeyinde alınan güneş ışınlarının atmosferi etkileme derecesi hava kütlesi olarak tanımlanır. Zenith açısı ile gelen güneş ışınları hava kütlesi sıfır (Air Mass 0, AM0) olarak adlandırılır. AM0 1353 kW/m^2 olarak ölçülmüştür (Würfel, 2007). Güneş ışınları atmosferden geçip dünya yüzeyine ulaştığında %30'luk bir kayba uğramaktadır. Bu kayıp gelen ışınların atmosferde bulunan gazlar tarafından soğurulmasından kaynaklanmaktadır. Soğurulma derecesi bulunulan pozisyona göre de değişmektedir. Güneş ışınlarının şiddeti yeryüzüne dik geldiği durumda en yüksek değerini alır. Bu değer hava kütlesi bir (Air Mass One, AM1) olarak adlandırılır. Standart olarak AM1.5 güneş ışınlarının 48,2 derece açı ile geldiği durumda kullanılır. Bu durum için gelen ışımaya gücü 1 kW/m^2 kabul edilir (Würfel, 2007).



Şekil 1.1. Güneş Spektrumu (<http-1>).

Güneş ışınlarının dalga boyu-enerji dağılımı grafiği Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Hava kütlesi AM1.5 değeri için görülen soğurma bantları atmosfer içinde bulunan moleküllerden kaynaklanmaktadır. Güneşten yeryüzüne ulaşan tayfın dalga boyu-enerji dağılımı incelendiğinde 0,6 eV ile 6 eV aralığında enerjiye karşılık gelen dalga boylarını kapsadığı ve şiddet dağılımında tepe noktasının 2,3 eV'ye karşılık gelen 550 nm civarında olduğu görülmektedir. Tasarlanan güneş hücrelerinde görünür bölgede yer alan 550 nm ve çevresini hedef alınmaktadır (Alnoman vd., 2021).

1.2. Fotovoltaik Etki

Bir aygıt üzerine düşen elektromanyetik dalganın sahip olduğu enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü fotovoltaik etki ile açıklanır. Fotovoltaik etki, bir malzeme üzerine düşen ışınların soğurularak malzeme içerisinde kimyasal potansiyel fark oluşturması ile ortaya çıkar. Eğer aygıtı gelen elektromanyetik dalgalar güneş ışınları ve bu aygıt elektrik enerjisi üretiminde kullanılıyorsa güneş hücresi olarak adlandırılır. Fotovoltaik etki ile elektrik enerjisi üretiminde fotoelektrokimyasal hücre veya p-n eklem temelli aygıtlar kullanılır.

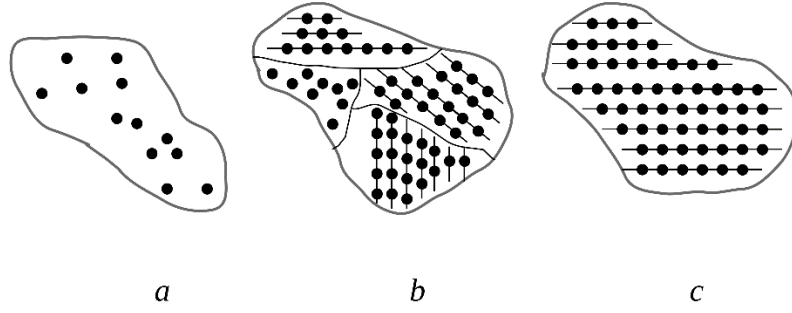
Fotovoltaik etki, ilk olarak D.H. Becquerel tarafından 1839 yılında gümüş klorür içeren bir elektrokimyasal hücrenin güneş ışınlarına tepkisinin ölçülmesi ile gösterilmiştir. p-n eklemlerinde ise 1954 yılında Bell Laboratuvarları'nda D.M Chapman ve C.S Fuller tarafından keşfedilmiştir. Bu keşiften birkaç yıl sonra %6 verim ile sahip çalışan güneş hücresi, p-n eklemi yapısı kullanılarak elde edilmiştir. Günümüzde güneş hücresi endüstrisinin %90'ı p-n eklemeye sahip yapıları kullanmaktadır. (Smestad, 2002).

1.3. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler fotovoltaik etki kullanılarak elektrik enerjisi üretiminde en çok kullanılan malzemelerdir. Yarıiletkenlerin en önemli özelliği elektriksel özelliklerinin sıcaklık, aydınlanma (illumination), manyetik alan gibi ortam koşullarına veya yapılarına eklenen safsızlık atomlarına göre değişken olmasıdır. Bu nedenle güneş hücrelerinde en çok tercih edilen malzemelerdir.

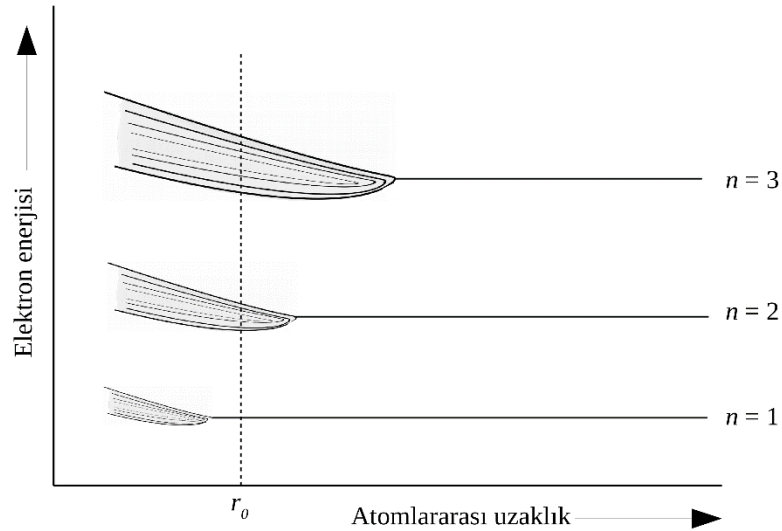
Bir yarıiletken malzeme bir veya birden fazla elementten oluşabilir. Tek bir elementten oluşan elementel yarıiletkenler periyodik cetvelin IV. grubunda yer alırlar. Birden fazla elementten oluşan yarıiletkenler bileşik yarıiletkenlerdir. Bileşik yarıiletkenlere periyodik cetvelin III. grubu ve V. grubunda yer alan elementlerin belirli oranda bir araya getirilmesi ile oluşan bileşikler örnek verilebilir (Neamen, 2003). Bileşik yarıiletkenlerin başka bir formu ise metal oksitlerdir. Bir geçiş metalinin O atomları ile bağ yapması sonucu meydana gelen bileşik yarıiletken özellik gösterebilir.

Bir yarıiletken tek kristal, polikristal veya amorf yapıda oluşabilir. Bu yapılar temsili olarak Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Kristal yapı, atomların üç boyutlu uzayda periyodik olarak dizilmeleri ile oluşur. Polikristal yapıda kristal periyodikliği kısa mesafelerde farklı doğrultudur.



Şekil 1.2. a) Amorf, b) Polikristal, c) Tek kristal gösterimi (Neamen,2003).

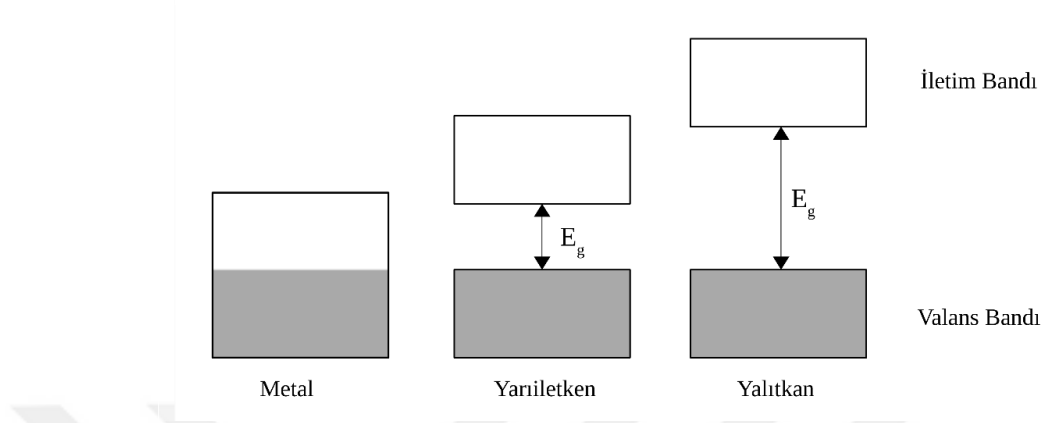
Bir yarıiletken kristali oluşturan atomlar serbest halde bulunduklarından daha farklı elektriksel özellikler gösterirler. Bu durum atomlar periyodik bir yapıda birbirlerine yaklaştıkça, sahip oldukları elektronların dalga fonksiyonları birbirleri ile etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. Etkileşim için Pauli ilkesi, çok atomlu bir yapıda iki elektronun aynı kuantum durumunda bulunamayacağını bildirir. Etkileşim sonucu Şekil 1.3'te gösterildiği çok atomlu yapı enerji seviyeleri bir bant oluşturacak şekilde yarılmaya başlar.



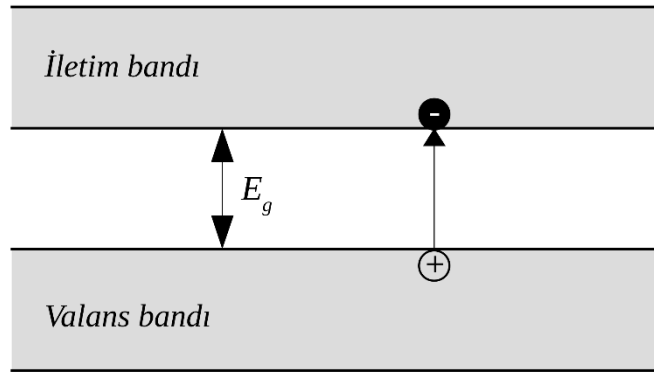
Şekil 1.3. Enerji bant diyagramı (Neamen,2003)

Katıyı oluşturan atomlar bir araya geldiğinde oluşan enerji bantları Şekil 1.4'te gösterildiği gibi birbirlerinden yasak enerji aralığı ile ayrılır. Dolu olan banda valans (valance) bandı ve boş veya kısmen dolu olan banda ise iletim (conduction) bandı olarak adlandırılır. Bir katıda enerji bantları üst üste bindiyse malzeme iletken (metal), valans

bandı ve iletim bant aralığı 4 eV'dan büyükse yalıtkan, bant aralığı 4 eV'dan küçükse yarıiletken olarak adlandırılabilir.



Şekil 1.4. Malzeme türlerine göre yasak enerji aralığı gösterimi (Neamen,2003)

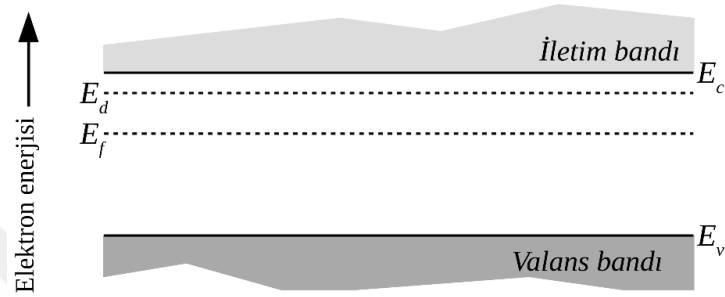


Şekil 1.5. Yarıiletkenlerde iletim ve valans bantları (Neamen,2003)

Yarıiletkenler has ve katkılı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Has yarıiletkenlerde mutlak sıfır sıcaklığında bütün elektronlar valans bandında bulunur. Başka bir deyiş ile valans bandı tamamen dolu, iletim bandı ise tamamen boştur. Valans bandındaki elektronlar sıcaklığın artması ile enerji kazanarak Şekil 1.5'te gösterildiği gibi iletim bandına geçiş yapabilirler. Bu durumda arkalarında bir hol(hole) bırakırlar.

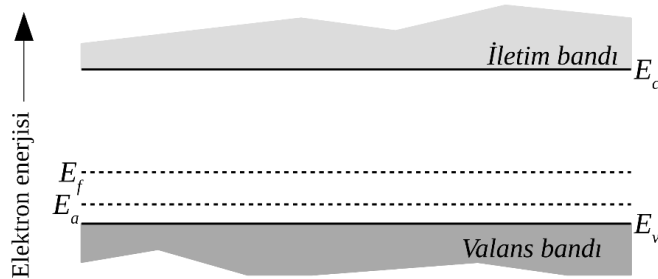
Yarıiletkenlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri yapılarına çeşitli teknikler kullanılarak eklenen safsızlık atomları ile değiştirilebilir. Örneğin bir malzemenin optik geçirgenliği arttırabilir (Ali vd., 2013). Bu işleme katkılama denilmektedir. Bir yarıiletkene katkılanan safsızlık atomları elektron verici (donör) veya elektron alıcı (akseptör) olarak seçilebilir. Katkılanan atom yarıiletken kristale ekstra bir elektron ilave ediyorsa, bu atom donör atomu olarak tanımlanır. Yarıiletkenin çok sayıda donör atomu

ile katkılandığında oda sıcaklığında bu atomların çoğu iyonlaşmış olur. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, ilave elektronun iyonlaşması için çok düşük bir enerji yeterlidir. Elektronlar Şekil 1.6'da gösterildiği gibi verici enerji seviyesi E_d 'de bulunurlar. Verici katkı atomlarının her biri kristale bir iletim elektronu sağlar. Böyle bir yarıiletken n-tipi olarak bilinir. Bir n-tipi yarıiletkende elektronlar çoğunluk ve holler azınlık taşıyıcı olarak tanımlanır.



Şekil 1.6. n-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı (Neamen,2003)

Bir katkı atomu kristale bir hol ilave ediyorsa alıcı atom olarak adlandırılır. Çok sayıda alıcı atomu ile yarıiletken katkılandığında oda sıcaklığında bu atomların çoğu iyonlaşmış olur ve katkı atomu başına bir hol katkıda bulunur. Elektronlar Şekil 1.7'de gösterildiği gibi akseptör enerji seviyesi E_a 'da bulunurlar. Sonuçta kristal elektron yoğunluğu ile karşılaştırıldığında daha fazla hol yoğunluğuna sahip olur. Böyle bir yarıiletken p-tipi yarıiletkendir (Streetman ve Banerjee, 2006).



Şekil 1.7. p-tipi yarı iletken enerji bant diyagramı (Neamen,2003)

1.4. Amaç

Bu çalışmada katkısız ve Nb katkılı TiO_2 yarıiletken ince filmlerin üretimi ve engelleyici katman olarak boya duyarlı güneş pillerine uygulanması amaçlanmıştır. İnce film elde edilmesinde daldırarak kaplama (dip coating) yöntemi kullanılarak düşük maliyetli,

pratik ve basit bir yöntem ile film üretimi sağlanacaktır. Bu yöntem ile üretilen katkısız TiO_2 ince filmin engelleyici katman olarak boya duyarlı güneş pillerine uygulanmasının güneş pili verimini arttıracakı ön görülmüştür. Bununla birlikte, TiO_2 filme Nb katkılamanın güneş pilleri verimine etkileri belirlenecektir. Hacimce yapılan katkılama için optimum hacim belirlenecektir. Bu şekilde üretilen engelleyici katmanlardan güneş pillerine uygulanarak boya duyarlı güneş pili verimi IV ölçümleri ile incelenecektir. Daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilen engelleyici katmanların güneş pillerine uygulanmasının bu alanda yapılan bilimsel çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



2. GÜNEŞ HÜCRELERİ

Güneş hücreleri yenilebilir enerji kaynaklarından olan güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretiminde kullanılan aygıtlardır. Güneşten yeryüzüne ulaşan elektromanyetik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgili geniş bir literatür bulunmaktadır. Son yıllarda kendini gösteren küresel ısınmadan kaynaklanan çevre sorunları ile göz önüne alındığında güneş hücrelerinin gelecekte de yoğun olarak çalışılacağı öngörülmektedir. Mevcut literatür incelendiğinde, zaman içerisinde farklı malzemeler ve teknolojiler kullanılarak farklı güneş hücreleri geliştirilmiştir. Araştırmacılar mevcut teknolojilerin maliyet ve verim odaklı olarak iyileştirilmesinin yanı sıra bu teknolojilere alternatif olma potansiyeli taşıyan teknoloji geliştirme çalışmalarına devam etmektedir.

2.1. Güneş Hücresi

Güneş hücresi, yarıiletken malzemelerin özelliklerini kullanarak güneş ışınlarının sahip olduğu elektromanyetik enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşümün gerçekleşebilmesi için gelen güneş ışınların hücre tarafından soğurulması, soğurulan ışınların yapı içerisindeki yükleri uyatarak elektron-hol yük taşıyıcı çifti oluşturması, oluşan yük taşıyıcı çiftlerinin yeniden birleşmeden önce birbirinden ayrılması gerekmektedir. Her bir mekanizmanın verimli bir şekilde çalışması güneş hücresinin verimine etki etmektedir.

2.2. Güneş Hücrelerinde Enerji Dönüşüm Mekanizmaları

Güneş hücrelerinde enerji dönüşümü sağlayan yapının tasarımı için güneş spektrumu dikkate alınmalıdır. Güneşten yayılan elektromanyetik enerjinin dalgaboyu-şiddet dağılımı dikkate alınarak daha yüksek miktarda ışın soğurulmalı böylelikle daha fazla fotouyarılmış elektron oluşturulmalıdır. Oluşturulan elektron-hol çiftleri daha verimli bir şekilde birbirlerinden ayrılmalı ve düşük dirence sahip bağlantılardan dış devreye alınmalıdır.

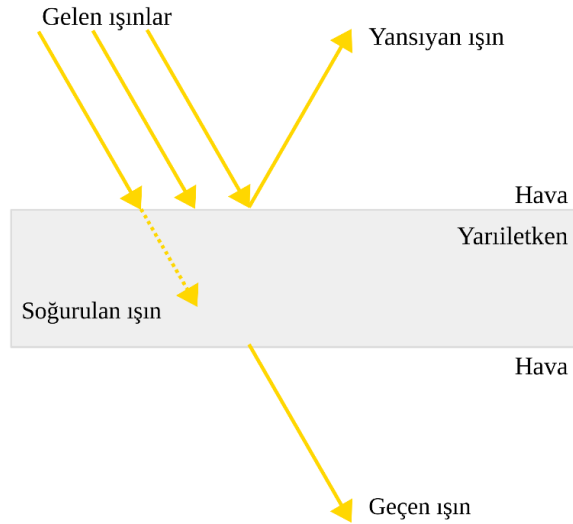
Bir güneş hücresinde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesi dört aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar:

- Gelen ışınların soğurulması
- Yüklerin uyarılması
- Yüklerin ayrılması
- Yüklerin toplanması

olarak ifade edilir. Bu mekanizmaların her birinden alınan verim toplam güneş hücresi verimini belirlemektedir.

2.2.1. Gelen ışınların soğurulması ve optik kayıplar

Güneş ışınlarının güneş hücresi bileşenleri ile etkileşimi sonucunda yansıtma, geçirme veya soğurma olayları gerçekleşir. Gelen ışınların bir kısmı malzeme-ortam ara yüzünden yansır, kalan kısmı da malzemeye giriş yaparlar. Giriş yapan ışınlar Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kırılarak malzeme içerisinde ilerler, bu ışınların bir kısmı soğurulabilir, soğurulmadan malzeme arka yüzeyine gelen ışınlar malzemeyi terk edebilir veya arka yüzeyden malzeme doğru geri yansıyabilirler. Bir güneş hücresi için malzeme yüzeyinden yansıyan ışınlar optik kayıp olarak tanımlanır (Wenham vd., 2007).



Şekil 2.1. Malzeme-ışın etkileşimi.

Bir yüzeyden yansıma, genel olarak yansıma katsayısı (reflection, R) ile ifade edilir ve yansıyan ışınların gelen ışınlara oranı olarak tanımlanır. Bir malzemenin geçirgenliği geçirme katsayısı (transmission, T) geçen ışınların gelen ışınlara oranı olarak tanımlanır. Bir malzemenin soğuruculuğu (absorbance, A) soğurma katsayısı ile belirtilir. Saçılma olmadığı durumda enerjinin korunumu yasası gereği, yansıma, geçirme ve soğurma katsayıları arasındaki ilişki, teorik olarak

$$A + R + T = 1 \quad (2.1)$$

ve deneysel olarak

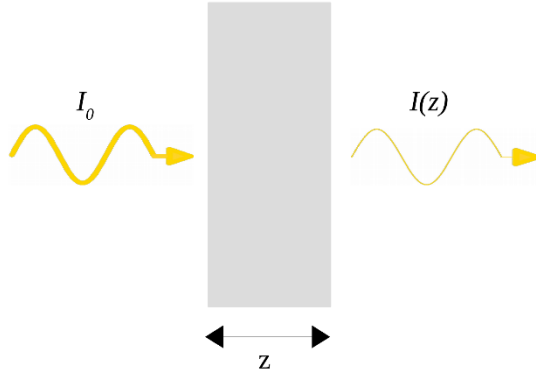
$$A + R + T < 1 \quad (2.2)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Bir güneş hücresinde hedeflenen, gelen ışınların tamamının güneş hücrenin soğurucu bileşenleri tarafından soğurulmasıdır ancak hiçbir zaman ışınların tamamı soğurulmaz. Soğurulan ışınların miktarı malzemenin karakteristik özelliği olan soğurma katsayısı tarafından belirlenir. Soğurma katsayısı gelen ışınların şiddetinin malzemenin birim uzunluğu tarafından soğurulan miktarı ile belirlenebilir. Işınların bir malzeme tarafından soğurulması Soğurma Katsayısını içeren Beer-Lambert yasası ile açıklanır. Bu yasaya göre Şekil 2.2'deki gibi bir ortam içerisinde z yönünde ilerleyen elektromanyetik dalgaların şiddeti $I(z)$, alınan yol ile logaritmik olarak azalır. Beer-Lambert yasasının matematiksel ifadesi

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.3)$$

ile verilmektedir (Fox, 2010). Bu eşitlikte $I(z)$ çıkan ışınların şiddetini, I_0 gelen ışınların şiddetini, α soğurma katsayısını ve z malzeme kalınlığını ifade etmektedir.



Şekil 2.2. Beer-Lambert gelen ışınların soğurulması (Emery ve Camps, 2017).

Gelen ışınların malzeme tarafından soğurulması için malzemenin karakteristik bir özelliği olan soğurma katsayısı α ve kalınlığı önemli parametrelerdir. Soğurma katsayısı gelen fotonların frekansına dolayısı ile dalgaboyuna bağlı bir parametredir. Soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{A}{t} \quad (2.4)$$

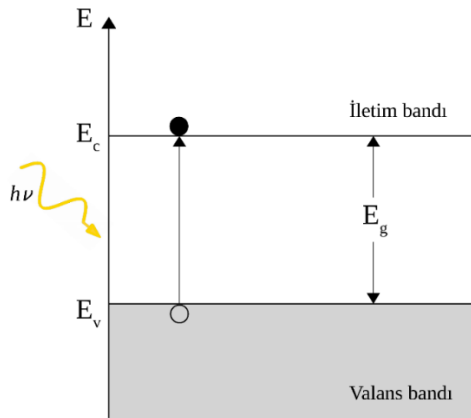
ile ifade edilir. Burada t malzemenin m cinsinden kalınlığı, A ise boyutsuz bir birim olan absorbans ifade etmektedir. Beer-Lambert yasasının diğer bir sonucu malzeme eşik değerin altında bir kalınlığa sahip ise ışınlar soğulur, daha ince ise gelen ışın soğurulmadan ortamı terk eder (Würfel ve Würfel, 2016).

Güneş hücresi üzerine gelen ve soğurulmayan tüm ışınlar optik kayıp olarak tanımlanmaktadır. Optik kayıpları azaltabilmek için ışık tuzaklama (light trapping) olarak adlandırılan yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde genel olarak geometrik optiğin (optik yol uzunluğunun değiştirilmesi) ve dalga optiğinin (yansıtmasız kaplama, girişim) yasaları kullanılmaktadır (Foster ve John, 2013).

2.2.2. Yüklerin uyarılması

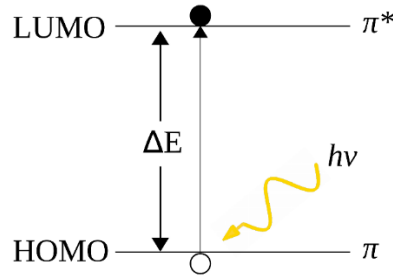
Gelen ışınları soğurarak enerji kazanan -uyarılan- malzeme yapısındaki taşıyıcı yükler temel enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçiş yaparlar. Bir foton soğurarak üst enerji seviyesine uyarılan yük fotouyarılmış yük olarak isimlendirilir.

Yarıiletkenlerde fotouyarılmış yük, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi yarıiletken malzemeye gelen $h\nu$ enerjisine sahip bir fotonun elektronu valans bandından iletim bandına uyarması ile oluşur. Valans bandının en yüksek enerji seviyesinden (E_v) iletim bandının en düşük enerji seviyesi (E_c) arasındaki farka eşit olan optik bant aralığı (E_g) gelen fotonların malzeme tarafından soğurulup soğurulmayacağı hakkında bilgi vermektedir. Eğer malzemenin optik bant aralığı, gelen fotonun enerjisine eşit veya küçük ise fotouyarılmış yük oluşur. Eğer gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin optik bant aralığından küçük ise foton, fotouyarılmış yük oluşturmadan malzemeyi terk eder.



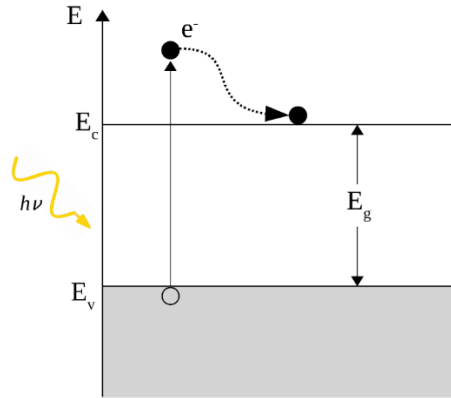
Şekil 2.3. Yarıiletkenlerde fotouyarılma ile banttan banda geçiş

Organik veya inorganik moleküllerde fotouyarılma, molekülün taban enerji durumu olan en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitalden (highest occupied molecular orbital, HOMO) en düşük işgal edilmemiş orbitale (lowest unoccupied molecular orbital) olmaktadır. Bu geçişler Şekil 2.4'te gösterildiği gibi elektron taban durumundaki π orbitalinden uyarılmış durumdaki π^* orbitaline olmaktadır. Yarıiletkenlere benzer şekilde inorganik moleküllerde HOMO'dan LUMO'ya olan geçişlerde gelen ışın enerjisi bantlar arası enerji farkına eşit veya enerji farkından daha yüksek olmalıdır.



Şekil 2.4. Moleküler geçiş

Fotouyarılmış yük, iletim bandının en düşük seviyesi olan E_c 'den (moleküler yapılarda LUMO) daha yüksek bir enerji seviyesine uyarıldığında, bir fonon yayınlayarak E_c seviyesine iner. Bu geçişe ısı (thermalization) geçiş denir. Isıl geçişlerde yayılan fononlar, güneş hücresinde sıcaklık artışına sebep olmaktadır. Yeni nesil güneş hücrelerinde bu durumun önüne geçebilmek için geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler kullanılmaktadır (Heidarzadeh vd., 2020)



Şekil 2.5. Yarıiletkenlerde ısı geçiş

Güneş spektrumunda elektromanyetik enerjinin ağırlıklı dağılımı görünür bölge olarak tanımlanan, 400 nm – 700 nm aralığındadır. Görünür bölge enerjileri 1 eV - 4 eV aralığında yer alan fotonları kapsamaktadır. Bu bölgede yer alan bir foton ancak malzeme tarafından soğurularak taşıyıcıları üst banda uyarabilir.

2.2.3. Yüklerin ayrılması

Yüklerin uyarılması sonucu oluşturulan elektron-hol çiftinin güneş hücresi yapısındaki mekanizma tarafından yeniden birleşmeden önce birbirinden ayrılması gerekmektedir. Ayrılma mekanizması güneş hücresi türüne göre farklılık göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında p-n eklemi ve fotoelektrokimyasal hücre prensipleri ile çalışan iki tür güneş hücresi vardır. Si güneş hücreleri p-n eklemi ile, boya duyarlı güneş hücreleri fotoelektrokimyasal dönüşüm ile elektron hol çiftini birbirinden ayırmaktadır.

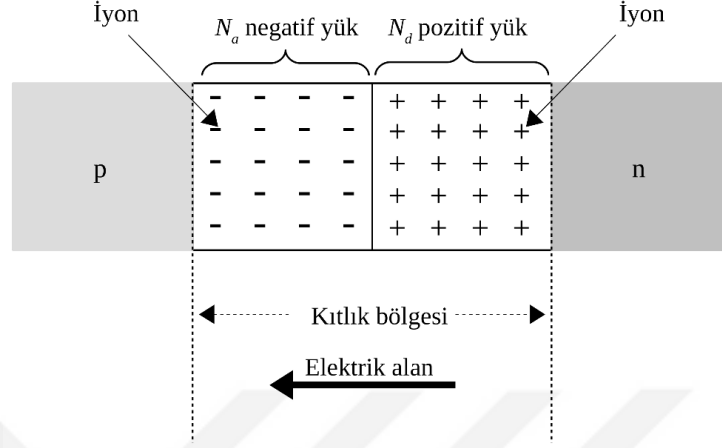
2.2.3.1. p-n eklemi

p-n eklemi, p tipi bir yarıiletken malzeme ile n-tipi bir yarıiletken malzemenin bir araya getirilmesi ile oluşan, iki bağlantı ucu içeren bir aygıttır. p-n eklemi içeren aygıtlar yarıiletken endüstrisinin temelini oluşturmaktadır. Güneş hücreleri (Wolf, 1986), transistörler (Kiemin, 1966), ışık yayan diyotlar (Calle vd., 1998), lazer diyotlar (Kressel vd., 1972) gibi birçok kilit teknolojide p-n eklemi kullanılmaktadır.

p-n eklemi oluşturmak için bir p-tipi yarıiletken malzeme üzerine n-tipi yarıiletken malzeme büyütülür. Alternatif olarak tek kristal yapıda bir yarıiletken malzemenin farklı bölgeleri farklı safsızlık atomları ile katkılanarak p-n eklemi oluşturulabilir.

Taşıyıcı yoğunlukları eşit olan p-tipi ve n-tipi yarıiletken malzemeler Şekil 2.6'da görüldüğü gibi bir araya getirildiğinde, elektron ve hol yoğunlukları farkından dolayı, n bölgesindeki elektronlar p bölgesine, p bölgesindeki holler n bölgesine doğru difüzyon ile geçerler. Elektronlar n bölgesinden p bölgesine geçtiğinde, arkalarında pozitif yüklü donör atomları (N_d) bırakırlar. Benzer olarak p bölgesinden n bölgesine geçen holler arkalarında negatif yüklü akseptör atomları (N_a) bırakırlar. Eklem civarında, p ve n bölgelerindeki net pozitif ve negatif yüklü atomlar elektrik alan oluşturur. Bu bölge uzay yük bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgede hareketli taşıyıcı bulunmadığından kitle bölgesi olarak da adlandırılmaktadır (Neamen, 2003). Kitle bölgesi oluştuğunda bölge dışında kalan hareketli yükler oluşan elektrik alan tarafından itilir. Holler p bölgesinde elektronlar ise n bölgesinde kalır. Eklem, güneş ışınları ile uyarıldığında

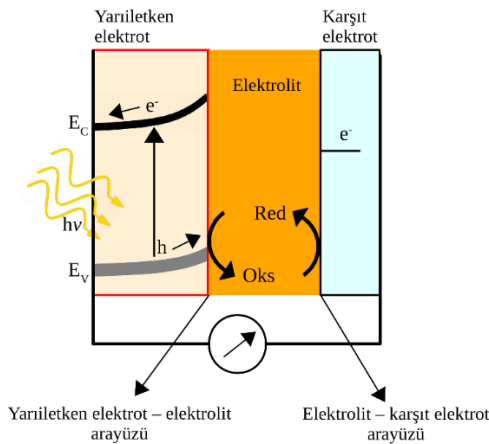
meydana gelen elektron hol çiftinde hol p tarafına sürüklenirken elektron n tarafında kalarak birbirlerinden ayrılır.



Şekil 2.6. p-n eklemi yapısı (Neamann,2003)

2.2.3.2. Fotoelektrokimyasal dönüşüm

n-tipi veya p-tipi bir yarıiletkenin elektrolit ile temasta olduğu güneş ışınlarını elektrik enerjisine çeviren aygıtlar fotoelektrokimyasal hücre olarak tanımlanır. Bir fotoelektrokimyasal hücre, çalışma elektrodu, elektrolit ve karşıt elektrottan oluşur. Çalışma elektrodu, güneş hücresi uygulamalarında fotoelektrot olarak adlandırılır ve fotoaktif bir yarıiletkenden oluşur. Elektrolit, yükseltgenme-indirgenme (redoks) çifti içeren bir çözeltidir. Karşıt elektrot metal veya yarıiletkenden oluşan katalitik bir malzemedir.



Şekil 2.7. n-tipi yarıiletken kullanılan fotoelektrokimyasal hücrede dönüşüm

Fotoelektrokimyasal hücre yapısında Şekil 2.7’de görüldüğü gibi iki adet arayüz (interface) barındırmaktadır. Bunlar yarıiletken-elektrolit ve metal-elektrolit arayüzleridir.

Yarıiletken ve elektrolit temas ettiğinde yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi ve elektrolit redoks potansiyeli eşitleninceye kadar eklem bölgesinde yük geçişi olur. Elektrik yükü geçişi eklem her iki tarafında, elektron dağılımının külçe (bulk) malzemeden farklı olduğu, elektron ve holleri ayırmaya yetecek güçlü bir elektrik alana sahip uzay yükü bölgesi(space charge layer) oluşturur. Uzay yükü katmanı, eklem yarıiletken tarafında, yarıiletkenin Fermi enerji seviyesini etkileyerek Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bant kenarının bükülmesine sebep olur. Bant bükülmesi yarıiletkenin iletim bandındaki elektronları, yarıiletkenin içine doğru, holleri de elektrolite doğru iter. Elektrolite doğru itilen holler, redoks çifti tarafından yeniden oluşturulur (Kalyanasudaram, 2010).

Elektrolitin redoks potansiyeli ve karşıt elektrodun Fermi seviyesi elektrolit-metal arayüzünde, hemen hemen eşit olduğu için karşıt elektrot elektrolitte bir elektron vererek yükseltgenir (Wei ve Amaratunga, 2007).

Fotoelektrokimyasal hücre uygulamalarına, hidrojen üretimi (Marwat vd., 2021), CO₂ parçalanması (Kumaravel vd., 2020), boya duyarlı güneş hücreleri (An’nur vd., 2020) ve perovskite güneş hücreleri (Lee vd., 2018) örnek verilebilir.

2.2.4. Yüklerin toplanması

Eklem ve arayüz bölgelerinde yüklerin ayrılma işlemi yük taşıyıcıların ayrı kutuplara akışı ile gerçekleşir. Kutuplara ayrılan taşıyıcıların verimli bir devre oluşturabilmesi için kontak direnci en düşük seviyede tutulmalıdır. Güneş hücresi gerilimi elektron bağlantısındaki yarıiletken malzemenin fermi seviyesi ile hol bağlantısındaki yarıiletken malzemenin fermi seviyesi arasındaki fark olarak tanımlanır.

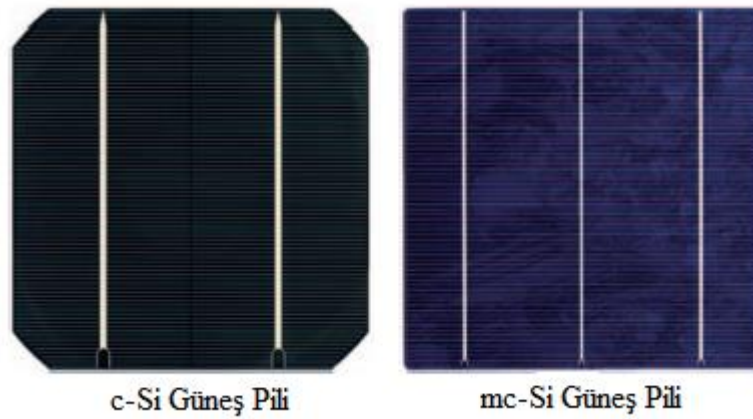
2.3. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

Güneş hücrelerinin sınıflandırılması tarihsel olarak bakıldığında nesil olarak ifade edilmektedir. Burada tek kristal Si(c-Si) tabanlı güneş hücreleri birinci nesil, ince film teknolojisi kullanan güneş hücreleri ikinci nesil ve fotoelektrokimyasal hücre kullanılan hücreler ise üçüncü nesil olarak adlandırılmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar kullanılarak üretilen I. Nesil teknolojiler günümüzde olgunlaşmış ve büyük yatırımlar

almaktadır, II. nesil teknolojiler orta ölçekli verimleri ile çalışılmaya devam edilmektedir. III. Nesil olarak adlandırılan yeni teknolojiler araştırmacıların yoğun şekilde ilgisini çekmektedir.

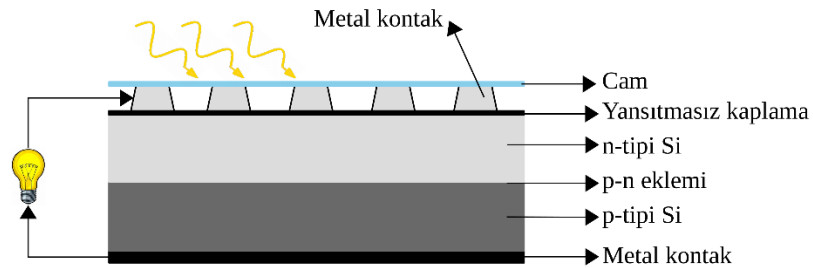
2.3.1. I. nesil güneş hücreleri

Silisyum malzeme ile üretilen güneş hücreleri güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesinde kullanılan güneş hücrelerinin birinci neslini oluşturmaktadır. Si güneş hücreleri 1954 yılında Bell laboratuvarlarındaki keşfinden beri üzerinde çalışılan, güneş enerjisi denildiğinde akla ilk gelen teknolojidir. Günümüzde güneş hücresi endüstrisinin %90'ını Si tabanlı güneş hücreleri oluşturmaktadır (Andreani vd., 2018). Si güneş hücreleri tek kristal Si (crystalline silicon, c-Si) veya polikristal Si (multi silicon, mc-Si) kullanılarak elde edilebilir. Şekil 2.8'de tek kristal ve polikristal güneş hücreleri görülmektedir. c-Si güneş hücreleri tek kristal yapıda olduğu için kristal yapı malzeme boyunca kendini tekrar eder, tanecik sınırı barındırmaz. mc-Si güneş hücreleri c-Si güneş hücrelerinden farklı olarak polikristal yapıdadır. Bu sebep ile hücre verimleri c-Si göre daha düşüktür. mc-Si malzemeler, elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri c-Si malzemeler ile birim hücrelerinde özdeştir. Ancak mc-silisyum malzemenin tercihli yönelmeleri göz önüne alındığında, elektriksel özellikleri farklılık göstermektedir. mc-Si malzemenin c-Si malzemeye göre avantajı elde edilmesinin daha ekonomik ve kolay üretilebilir olmasıdır. c-Si ve mc-Si malzemelerden elde edilen güneş hücreleri p-n eklemi yapısına sahiptir.



Şekil 2.8. Tek kristal ve polikristal Si güneş hücreleri (Saga,2010)

Silisyum yeryüzünde en çok bulunan 2. element olmasına karşın saf halde bulunmamakta, ancak kum veya kuartzın saflaştırılması ile elde edilebilmektedir. Saflaştırma işlemi oldukça maliyetli ve zor bir süreci gerektirmektedir. Silisyum güneş hücresi elde etmek için öncelikle kum veya kuartz saflaştırılarak silika (SiO_2) elde edilir. Daha sonra silika saflaştırılarak yarıiletken kalitesinde silisyum elde edilir. Silikanın saflaştırılması ile elde edilen polikristal silisyum eritilip ardından tek kristal olarak büyütülür. p-n eklemi oluşturmak için genellikle Si külçeler büyütme sırasında periyodik tablonun III. grubunda yer alan bir element (boron, B) ile katkılanarak p tipi yarıiletken elde edilir. Büyütülen p-tipi katkılı tek kristal silisyum tanımlanan ince dilimlere ayrılır. Dilimlenen külçe dilim veya gofret (wafer) olarak tanımlanır. Bu ayırma işlemi pahalı bir işlemdir ve elde edilen yüksek kalitede tek kristal malzemenin önemli bir kısmı işlemi esnasında kullanılamayacak duruma gelir. Elde edilen p-tipi wafer üzerinde yüksek sıcaklıklarda difüzyon yöntemi ile periyodik tablonun V. grubunda bir yer alan bir element (fosfor, P) ile katkılanarak n-tipi katman oluşturulur. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi p-n eklemi, p-tipi olarak üretilen wafer ile n-tipi katman arasında oluşturulur. n-tipi katman üzerine gelen ışınların yansımaması için yansıtma önleyici (anti reflection, AR) kaplama yapılır. Aygıtın üst yüzeyinde çevresel etkilerden korunabilmesi için cam bulunur.



Şekil 2.9. Si güneş hücresi yapısı

p-n eklem tabanlı güneş hücrelerinin genel çalışma prensibi şu şekilde açıklanabilir: p-n eklemine gelen güneş ışınları katkılanan ev sahibi Si malzemesi tarafından soğurulur ve bir elektronu uyararak hareketli hale getirir. Elektronun uyarılması ile oluşan hol de eklem bölgesinde oluşan elektrik alan ile negatif (n-tipi) tarafa doğru itilir. Bu aygıtın pozitif ve negatif tarafları bir iletken bağlantı ile birleştirildiğinde negatif taraftan (n-tipi)

pozitif tarafa (p-tipi) doğru bir elektron hareketi olur. Böylelikle aygıt üzerine gelen fotonlar ile elektrik akımı üretilmiş olur.

2.3.2. II. nesil güneş hücreleri

Her yeni teknoloji, c-Si tabanlı güneş hücrelerini verim ve üretim maliyeti açısından yakalamak veyahut geçmek durumundadır. Si yarıiletkeni oda sıcaklığında 1,12 eV optik enerji aralığı ile güneş spektrumu için büyük bir avantajı barındırmakla birlikte c-Si güneş hücrelerinin yüksek üretim maliyeti araştırmacıları farklı teknolojilere yöneltmiştir. II. nesil güneş hücrelerini c-Si tabanlı güneş hücrelerine göre çok daha düşük maliyetle elde edilebilen ince film güneş hücreleri oluşturmaktadır. İnce film güneş hücreleri, yarıiletken malzemelerin ince film teknolojisi kullanılarak geniş yüzeyler üzerine kaplanması ile elde edilir. II. nesil güneş hücrelerine örnek olarak amorf Si güneş hücreleri ve CdTe, CIS, CIGS gibi bileşik yarıiletken malzemelerden elde edilen güneş hücreleri gösterilebilir.

Araştırmalar birçok yarıiletken malzemenin yalıtkan, iletken veya yarıiletken alttabanlar üzerine ince film teknolojisi ile kaplanarak ince film güneş hücreleri elde edilebileceğini göstermiştir. İnce film güneş hücreleri yaygın olarak polikristal yapıda elde edilir. Ancak polikristal olarak elde edilen malzemelerin elektriksel, optik, yapısal özellikleri güneş hücrelerinin verimlerine doğrudan etki etmektedir. Seçilen yarıiletken malzeme ince film güneş hücresi üretiminde aranan şartları taşısa dahi malzemenin polikristal yapıda olması, malzemede oluşan yapısal kusurlar nedeniyle istenilen verim değerlerinin elde edilmesinde güçlük yaratır. Örneğin ince filmlerin kalınlıklarının artması malzemenin optik geçirgenliğine etki etmektedir Buna rağmen ince filmlerin güneş hücrelerin kalınlıkları silisyum tabanlı güneş hücrelerine göre çok daha azdır.

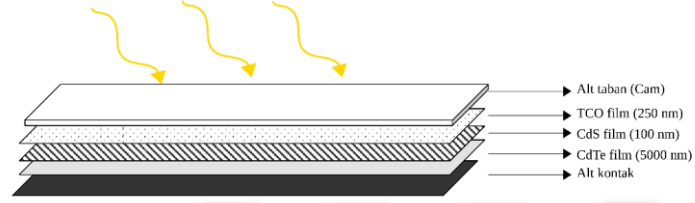
2.3.2.1. CdTe güneş hücreleri

Güneş enerjisi endüstrisinde Si tabanlı güneş hücrelerine alternatif gösterilen ilk fotovoltaik teknoloji CdTe güneş hücreleridir. Bu yapıdan %6'lık bir verim elde edilmiştir (Gessert, 2012).

CdTe güneş hücreleri geçirgen iletken oksit kaplı bir cam taban, CdS pencere katmanı ve CdTe soğurucu katman bileşenlerinden oluşur. CdTe güneş hücreleri p-n eklemi yapısına sahiptir. Işığı soğurucu tabaka olarak p-tipi bir yarıiletken olan CdTe bileşiği, n-tipi yarıiletken için CdS bileşiği kullanılır. Geçirgen iletken oksit ve CdS ışığın

soğurulmasında rol almaz. Bu sebep ile CdS katmanı, CdTe güneş hücrelerinde pencere katman olarak adlandırılır.

Güneş ışınları CdTe katmanına ulaştığında soğurulur ve elektron-hol çifti p-n bölgesine yakın bir bölgede oluşturulur. Elektronlar iç elektrik alan sebebi ile CdS bölgesinden, boşluklar ise CdTe üzerinde arka kontakta ayrılırlar (Wald,1977).

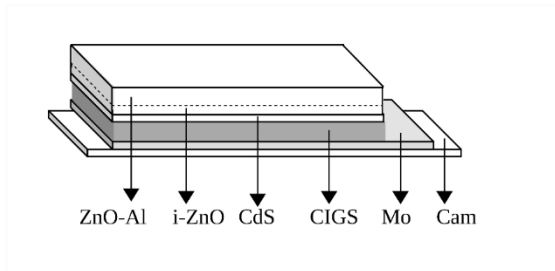


Şekil 2.10. CdTe güneş hücresi yapısı (Bonnet, 2012)

2.3.2.2. CIGS ince film güneş hücreleri

Soğurucu tabaka olarak bakır, indiyum, galyum ve selenit (CIGS) dörütlü bileşimini kullanan ince film güneş hücreleridir. CIGS güneş hücreleri Şekil 2.11’de görüldüğü gibi cam taban, arka bağlantı (back contact) Mo tabakası, CIGS soğurucu katman, CdS pencere katman, i-ZnO tampon katman, Al-ZnO ön bağlantı katmanı bileşenlerinden oluşur (Chang vd.,2014).

CIGS güneş hücreleri p-n eklemi yapısındadır. Direk bant yapılı tetragonal yapıda kristallenen CIGS yarıiletkeni 1,1 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Bu düşük yasak enerji aralığı değeri CIGS malzemesini güçlü bir ışık soğurucu yapmaktadır (Mufti vd., 2020). Güneş ışınları ön bağlantı katmanından güneş hücresine giriş yaparlar ve CIGS tabakası tarafından soğurulur. CdS ile oluşturulan heteroeklemden kısıtlık bölgesi oluşur. Bu bölgede ayrılan elektron ve holler elektrik akımı üretirler.



Şekil 2.11. CIGS güneş hücresi yapısı (Chang ,2014)

2.3.2.3. a-Si:H güneş hücreleri

Silisyum elementinin üstün özelliklerini düşük maliyetli üretim ile birleştirilmesi amaçlanan güneş hücreleri hidrojenlendirilmiş amorf Silisyum (hydrogenated amorphous Silicon, a-Si:H) güneş hücreleri olarak adlandırılmaktadır.

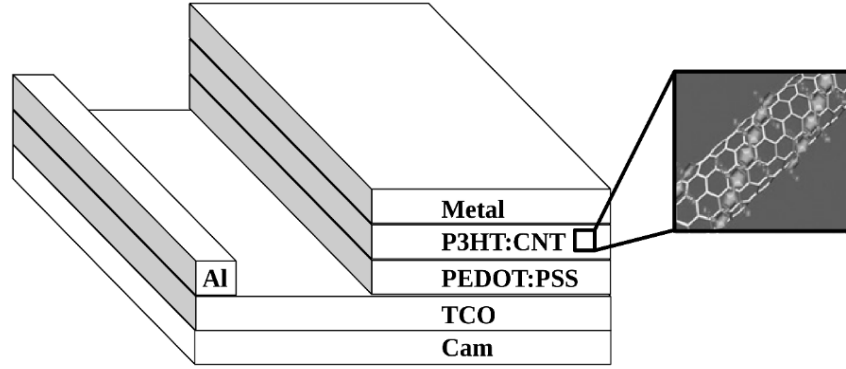
Amorf silisyum gibi kristal olmayan malzemelerde periyodik yapı bulunmamaktadır. Bu durum malzeme yapısında herhangi bir atoma bağlanmamış boş bağların oluşmasına neden olur. Bu boşta kalan bağlar yeniden birleşme merkezi olarak davranır ve yük taşıyıcı ömürlerini kısaltır. Boşta kalan bağlar hidrojen ile tamamlanarak kusur sayısı azaltılabilir (Chittick vd, 1969). Bu yapıda olan malzemeler hidrojenlendirilmiş amorf Silisyum (hydrogenated amorphous Silicon, a-Si:H) olarak adlandırılmaktadır. a-Si:H güneş hücreleri ise c-Si ve mc-Si'den farklı olarak ince film büyütme yöntemleri kullanılarak üretilir. mc-Si güneş hücresi p-n eklem yapısında iken a-Si:H p-i-n eklem yapısındadır (Kang, 2021).

2.3.3. III. nesil güneş hücreleri

III. nesil güneş hücreleri endüstriyel olarak henüz olgunlaşmamış, gelişmekte olan teknolojileri (emerging) barındıran güneş hücreleridir. Organik güneş hücreleri, kuantum nokta güneş hücreleri, perovskite güneş hücreleri ve boya duyarlı güneş hücreleri yeni nesil teknolojiyi oluşturmaktadır.

2.3.3.1. Organik güneş hücreleri

Organik güneş hücreleri (OGH), inorganik Si tabanlı güneş hücrelerine bir alternatif olarak geliştirilmiş, güneşten gelen fotonları yapılarındaki organik moleküller ile soğuran, böylelikle güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine çeviren aygıtlardır. OGP'nde organik moleküller fotovoltaiik dönüşümde kullanılır. OGH'nde pigment gibi organik malzemeler veya Şekil 2.12'de görüldüğü gibi P3HT organik polimerler soğurma tabakası olarak kullanılmaktadır. Basit yöntemler ile elde edilebilen OGP, düşük sıcaklıkta üretilibilmelerinden dolayı ilgi çekmektedir.

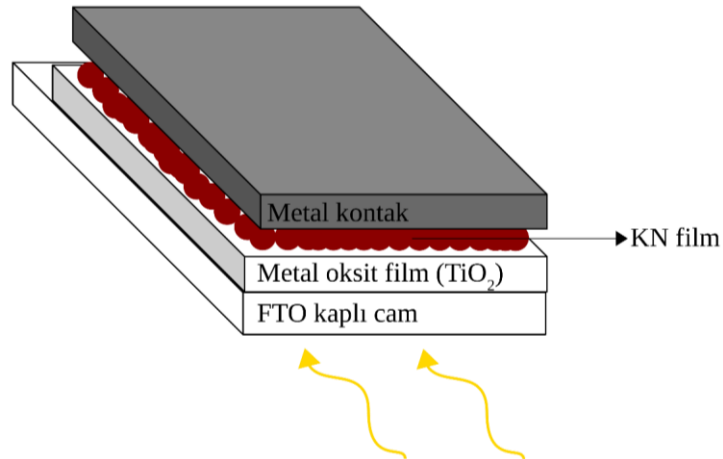


Şekil 2.12. Organik güneş hücresi yapısı (Abdulrezzaq vd., 2013)

Organik güneş hücrelerinin inorganik malzemelerden elde edilen güneş hücrelerine göre daha düşük elektron mobilitesi sahip iken foton soğurulması oranı daha yüksektir. Foton soğurulmasında kullanılan organik moleküllerin, molekülerarası ve moleküliçi etkileşimler, kimyasal safsızlıklar gibi dezavantajları bulunmaktadır. Buna rağmen OGH'nin maliyetlerinin düşük olması, esnek alttaban üzerine elde edilebilmeleri gibi avantajları bulunmaktadır (Hu vd., 2020).

2.3.3.2. Kuantum nokta güneş hücreleri

Kuantum nokta (quantum dot, QD) güneş hücreleri soğurucu tabaka olarak tek boyutlu kuantum nokta (KN) yapıları kullanılır. Külçe (bulk) yapılarına göre yasak enerji aralıkları ayarlanabilen kuantum nokta yapılar geleneksel güneş hücrelerine alternatif olarak geliştirilmiştir.

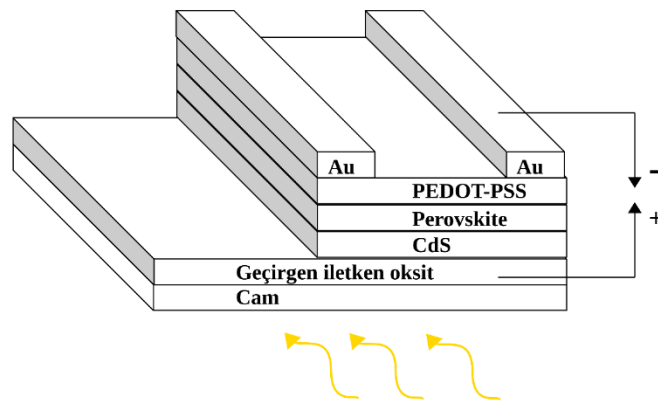


Şekil 2.13. KN güneş hücresi yapısı (Etgar, 2013)

KN güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücresi yapısına benzer olarak çalışmaktadır. Ancak boya yerine KN denilen yapılar kullanılmaktadır. Kuantum nokta yapılarda tek bir bant aralığı içinde indüklenen birden çok enerji seviyesi (intermediate band, IB) bulunmaktadır. Bu durumda geçişler, geçişler valans bandından IB'ye, IB'den iletim bandına olur. Alt bantlar sayesinde daha geniş bir spektrumdan soğurma gerçekleşeceği için daha verimli güneş hücreleri üretilebilir (Crespo vd., 2017). KN güneş hücreleri önemli karakteristikleri arasında, ayarlanabilir yasak enerji aralığı, dar ışıma spektrumu, iyi foto kararlılık, çok sayıda uyarılmış nükleon üretimi, geniş uyarım spektrumu ve yüksek tükenme katsayısı sayılabilir (Kounhnavard vd., 2014) Kuantum nokta yapısı olarak baz bölgesinde kullanılan yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına bir ara bant eklenen, ara bant yapıları güneş hücreleridir. Bu ara bant, iletkenlik bandı ve valans bandı arasına, ara bant enerjisine sahip bir dizi QD yerleştirilmesiyle elde edilir. İzole edilmiş bir QD hem elektronlar hem de holler için belirli enerji seviyeleri sağlayabilmektedir. İkiye bölünen yasak enerji aralığı, daha az enerjili fotonların da soğurulmasını sağlar (Brown ve Wu, 2008).

2.3.3.3. Perovskite güneş hücreleri

Perovskite güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak perovskite örgüsüne sahip malzemeler kullanılır. Perovskite güneş hücreleri laboratuvar şartlarında %25'i aşan verimleri ile ilgi odağı olmayı başarabilmiştir (P. Zhang vd., 2022).



Şekil 2.14. Perovskite güneş hücresi yapısı

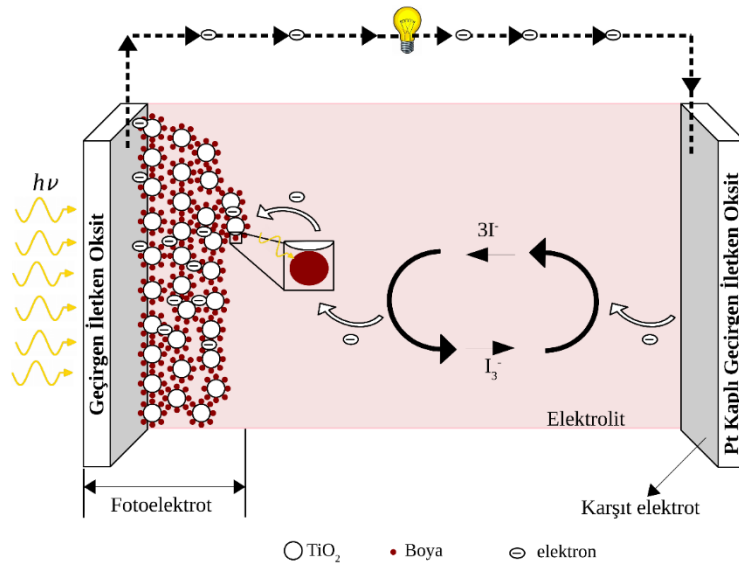
Bir perovskite güneş hücresi Şekil 2.14'te gösterildiği gibi elektron iletim tabakası, soğurucu Perovskite tabakası ve hole iletim tabakalarından oluşur. Elektron iletim

tabakası CdS gibi n-tipi bir yarıiletkenidir. Perovskite tabakası ABX_3 kuralına uyan malzemelerden seçilmektedir. Burada A ve B malzemeleri katyon, X malzemesi anyondur. $CH_3NH_3PbI_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ ve $CaTiO_3$ sık kullanılan perovskite malzemelerdir. Perovskite malzemeleri Pb elementini içermesinden dolayı sağlığa zararlıdır. Hol iletim tabakası p-tipi bir yarıiletken malzemedir. Bu yapısı ile p-i-n eklem yapısına benzetilebilir. Güneş ışınlarının soğurulmasıyla oluşturulan eksiton, elektron ve hol ayrılarak yapı içerisinde elektrik akımı oluşturur.

2.3.3.4. Boya duyarlı güneş hücreleri

Alternatif enerji kaynaklarından güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan yeni nesil güneş hücrelerinden bir diğeri boya duyarlı güneş hücreleridir. Boya duyarlı güneş hücresi (dye sensitized solar cells, DSSC) diğer güneş hücrelerine göre yüksek kararlılık, toksik olmama ve kabul edilebilir verim gibi özellikleri ile araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Boya duyarlı güneş hücreleri, güneşten gelen fotonların soğurulmasında boya moleküllerinin kullanıldığı güneş hücreleri olarak tanımlanmaktadır. DSSC’de doğada gerçekleşen fotosentez olayından esinlenilmiştir. Fotosentez olayında gelen fotonların soğurulduğu klorofil molekülleri elektron transferinde rol oynamamaktadır.



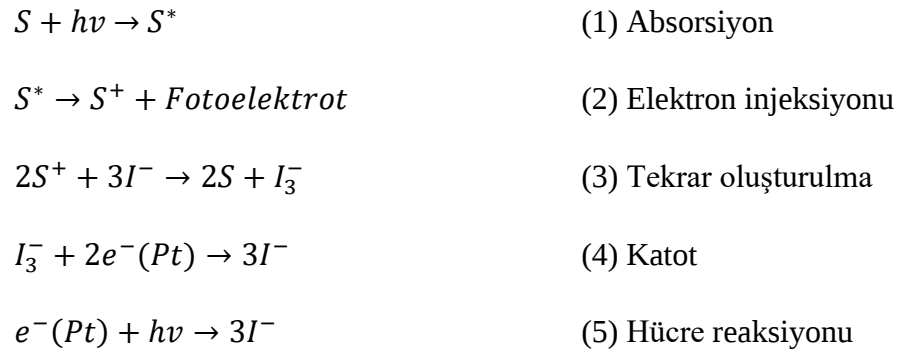
Şekil 2.15. Boya duyarlı güneş hücresi yapısı (Karthick vd., 2020)

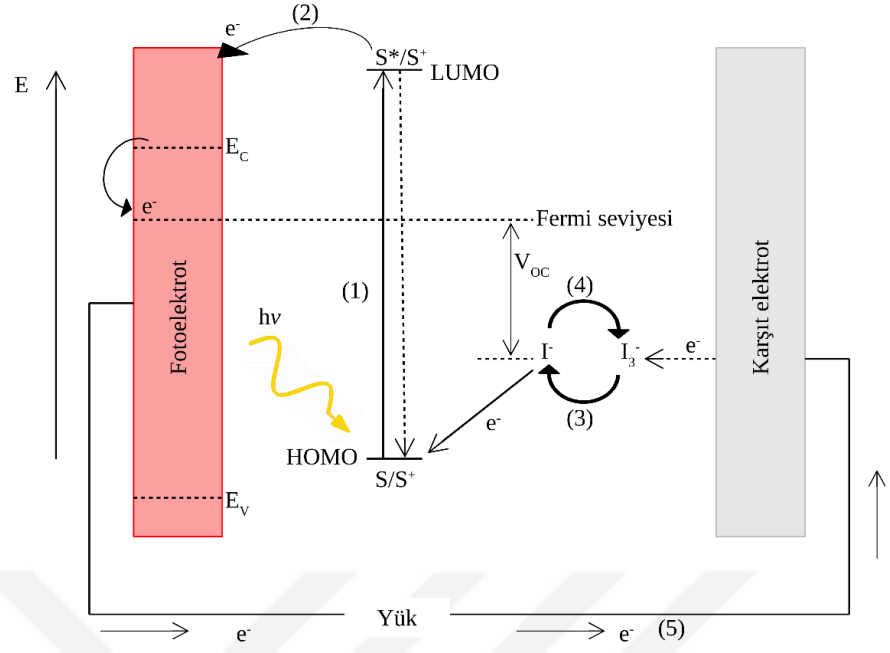
Genel olarak bir boya duyarlı güneş hücresi Şekil 2.15’te görüldüğü gibi fotoelektrot, karşıt elektrot ve aralarındaki elektrolit çözeltisinden oluşan sandviç benzeri

bir yapıdadır. Fotoelektrot ışığa duyarlı boya moleküllerinin tek tabaka olarak (monolayer) geçirgen iletken oksit taban üzerindeki mezogözenekli yapıda bir metal oksit yarıiletken adsorp ettirilmesi ile oluşur. Geniş bant aralıklı metal oksit yarıiletken güneş ışınlarının duyarlılaştırıcı boya tarafından daha verimli soğurulması sağlar. Karşıt elektrot elde etmek için geçirgen iletken oksit cam taban yüksek katalitik aktivite ve iletkenliğe sahip bir malzeme ile kaplanır. Fotoelektrot ve karşıt elektrot arasında yer alan elektrolit, yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği redoks (redox, reduction-oxidation) çifti içeren bir sıvı çözeltidir.

DSSC’de güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm, mezogözenekli yarıiletken moleküllerine fiziksel adsorpsiyon ile bağlanan boya moleküllerinin güneşten gelen fotonlar tarafından uyarılması ile başlar. Uyarılan boya molekülü, mezogözenekli yarıiletken metal oksitin iletim bandına elektron enjekte eder. DSSC’de elektron enjeksiyonuna difüzyon süreci hakimdir. Difüzyon için boyanın LUMO orbitalinin elektron afinitesi yarıiletken metal oksitinden düşük olmalıdır. Elektronunu yarıiletkenin iletim bandına enjekte eden boya, elektron kaybederek yükseltgenmiş olur. Yükseltilen boya temas halinde olduğu elektrolit tarafından indirgenir. Elektrolitten yük transferi ile boya yeniden oluşturulmuş (regeneration) olur. Elektrolit, boya molekülüne elektron vererek yükselttiği için elektron alarak indirgenmesi gerekir. DSSC’de yüksek iyon konsantrasyonuna (0,5 M) sahip redoks çifti bu sebep ile kullanılır. Karşıt elektrot elektrolite elektrot vererek yükseltgenir. Karşıt elektrotun indirgenmesi için dış devreden gelen elektron kullanılır. Karşıt elektroda dış devreden gelen elektron, metal oksitin iletim bandına boya tarafından enjekte edilen, iletim bandında geçirgen iletken oksite difüz olan elektrondur. DSSC’de devre bu şekilde tamamlanır (Gratzel ve Durrant, 2008).

Boya duyarlı güneş hücresinde gerçekleşen (Şekil 2.16) verilen döngü aşağıdaki reaksiyonlar ile özetlenebilir. (Kalyanasundaram, 2010).





Şekil 2.16. DSSC 'de gerçekleşen elektron döngüsü (Meyer vd., 2018)

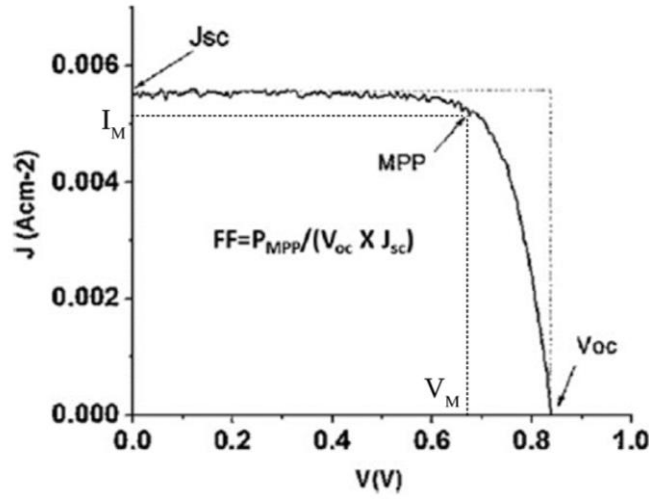
Boya duyarlı güneş hücreleri ile ilgili ilk çalışmalar 1972 yılında klorofile duyarlılaştırılmış çinko oksit (ZnO) elektrodu ile başlamıştır. Bu çalışmayla ilk kez fotonlar tarafından uyarılan boya moleküllerinden geniş bant aralıklı bir yarıiletkeneye yük enjeksiyonu sağlanmıştır. İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarda kullanılan ZnO elektrodunun yüksek elektron mobilitesine rağmen kimyasal özellikleri sebebi ile veriminin düşük olduğu gözlenmiştir. Düşük verimin kaynağının ise boya molekülleri tarafından soğurulan ışınların ancak %1 olduğu belirlenmiştir. Düşük verim problemini aşmak için TiO_2 elektrotları kullanılmaya başlanmış, boya duyarlı güneş hücrelerinin verimlerinin %7'ye kadar arttığını gözlemişlerdir (O'Regan ve Gratzel, 1991). Günümüzde boya duyarlı güneş hücrelerinde verim %13,5'e kadar yükselmiştir (Zhang vd., 2021). Boya duyarlı güneş hücrelerinin verimlerini arttırmak için bileşenleri ile ilgili çalışmalarla yapılmaktadır (Chou vd., 2022).

Binalara entegre fotovoltaiik (Building Integrated Photovoltaics, BIPV) araştırmalarına konu olan DSSC, binaların cephelerine uygulanabilirliği ile diğer fotovoltaiik sistemlere göre dikkat çekmektedir (Roy vd.,2019).

DSSC pazarı, 2020 itibari ile 100 milyon dolar olduğu, 2027 itibari ile 230 milyon doları geçmesi beklendiği belirtilmektedir. İklimsel ve ekonomik sebepler ile artan tüketici farkındalığı ile bu rakamların yukarı yönlü hızlanacağı öngörülmektedir (http-2).

2.4. Güneş Hücresi Karakterizasyonu

Bir güneş hücresinin verimi, akım-voltaj spektrumu ölçümleri kullanılarak hesaplanabilir. Akım-voltaj değişimi, sabit bir aydınlatma altında bir güneş hücresine değişken direnç değerlerinde akım ve voltaj değerlerini ölçerek elde edilebilir. Spektrumu ölçümünden elde edilen değerler bir güneş hücresinin temel değişkenleri olan açık devre gerilimi (V_{OC}), kısa devre akımı (I_{SC}), maksimum güç noktası (MPP) ve dolum faktörü (FF) hakkında bilgi verir. Bir güneş hücresinden alınan J - V grafiği Şekil 2.17 görülmektedir. Kısa devre akım yoğunluğu J_{SC} , I_{SC} 'nin güneş hücresinin aktif bölgesinin alanına bölünmesi ile elde edilir.



Şekil 2.17. Bir güneş hücresi için tipik bir J - V grafiği (Pazoki vd.,2017)

Güneş hücresinin uçları arasındaki direnç sonsuz iken yani devre açık iken ölçülen fotogerilime, açık devre gerilimi (V_{OC}) denir. Açık devre gerilimi, bir fotovoltaiik aygıtın yük taşıyıcıları ayırmak için uyguladığı potansiyel farka eşittir. Boya duyarlı güneş hücresinde V_{OC} Şekil 2.16'da görüldüğü gibi fotoelektrot ve karşıt elektrodun fermi seviyeleri arasındaki fark olarak tanımlanır (Pazoki vd., 2017).

Güneş hücresinin iki ucu arasındaki direnç sıfır olduğu durumda bir başka deyişle devre kapalı iken ölçülen fotoakım kısa devre akımdır (I_{SC}). İdeal koşullarda bu değer, ışınlımla oluşturulan akım değerine eşittir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde kısa devre akımı I_{SC} kullanılan boya moleküllerinin yapısına, metal oksit yarıiletkenine, adsorp ettirilen boya molekölü miktarına, elektrolit ile temas halinde olan fotoelektrodun elektrokimyasal özelliklerine, güneş hücresinin alanına, gelen ışık yoğunluğuna, ışık

spektrumuna ve güneş hücresinin soğurma/yansıtma özelliklerine bağlıdır. Dolum faktörü (Fill Factor, FF), güneş hücrelerinden alınacak olan en fazla gücü belirleyen ölçüdür. Dolum faktörü maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır. Güneş hücresinden alınan akım-voltaj spektrumlarında en yüksek güç noktası P_{MPP} ise maksimum akım (I_M) ve maksimum voltaj (V_M) değerlerinin çarpımıdır.

$$FF = \frac{V_M * I_M}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Bir boya duyarlı güneş hücresinde dolum faktörü aygıtın seri, difüzyon ve şönt (shunt) direncine bağlıdır. Yüksek difüzyon ve seri direnci FF 'in düşmesine sebep olur. J_{SC} noktasında yakınında yeniden birleşme oranı V_{OC} 'de olduğundan daha düşüktür. V_{OC} noktası yakınında fotoakım düşüktür ve baskın direnç şönt direncidir (Pazoki vd., 2017).

Güneş hücresi verimi, Eşitlik 2.5 ile hesaplanabilir.

$$\eta(\%) = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (2.5)$$

Burada P_{in} güneş piline gelen güç yoğunluğunu ifade etmektedir.

nm) ve makrogözenekli (gözenek boyutu > 50 nm) olarak sınıflara ayrılmaktadır (Rouquerol vd. 1994).

Mezogözenekli metal oksit filmler, boya duyarlı güneş hücrelerinde (Baby vd., 2022), biyokimyasal ve gaz sensörlerinde (Hahn vd., 2012), elektrokimyasal pencerelerde (Li vd., 2015), tekrar şarj edilebilir bataryalar (Ishihara vd., 2019) ve elektrokimyasal süper kapasitörlerde (Kim vd., 2020) kullanılmaktadır.

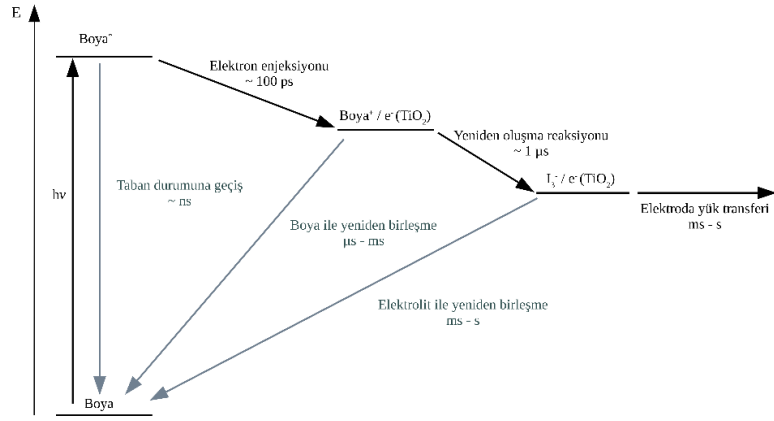
TiO₂ (Steinberg vd., 2019), Nb₂O₅ (Lenzmann vd., 2000), ZnO (Perrotta, 2019) ve SnO₂ (Wang vd., 2014) gibi mezogözenekli metal oksit bir filmin açık ve birbirine bağlı yapısı ile sağladığı en önemli özellik, yapıya bağlanması hedeflenen moleküllerin ulaşabilmesi için geniş iç ve dış aktif alan sağlamasıdır (Topoglidis, 2020).

Mezogözenekli filmler doktor blade (Huynh vd., 2009), ink-jet printing (Verma, 2020), daldırarak kaplama (Lu vd., 1997), döndürerek kaplama (Pan ve Lee, 2005), sıçratma (sputtering) (Cai ve Zhu, 2021), spray pyrolysis (Roose vd., 2016), atomik katman depozisyonu (Cop, 2019), elektrodpozisyon (Lim vd., 2020), ve anodik oksidasyon (E.J Kim ve Shin, 2017) gibi yöntemler ile üretilebilmektedir.

3.2. Metal Oksitlerin Duyarlılaştırılması

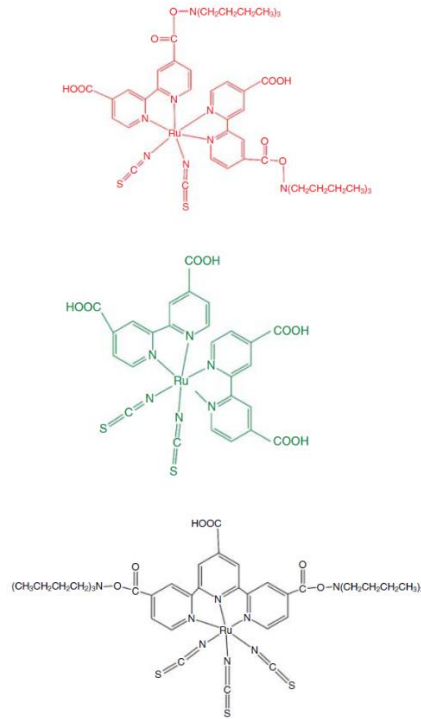
Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan mezogözenekli metal oksit filmleri güneş ışınlarına duyarlı hale getirerek fotoelektrot oluşturmak için boya molekülleri kullanılmaktadır. Duyarlılaştırma işlemi, boya moleküllerinin metal oksit gözeneklerine bağlanması ile gerçekleşir. Boya molekülleri metal oksit yüzeyine kovalent bağlanma, elektrostatik etkileşim, hidrofobik etkileşim, hidrojen bağı ve van der Waals bağları ile bağlanabilir. DSSC'lerde boya ve metal oksit yüzeyi arasında kovalent bağ güçlü çiftlenme, homojen boya dağılımı ve aygıt kararlılığı sağlar. Zayıf bağlardan van der Waals bağları kuasi tersinebilir ve kararlı değildir. Metal oksitte yer alan yüzey kusurları ve hidroksil grupları dolayısı ile hidrojen bağları da oluşabilir (Zhang ve Cole, 2015).

Metal oksit yarıiletken filme adsorp ettirilmiş boya moleküllerinin üzerine güneş ışınları düştüğünde, boya molekülünün HOMO'sunda bulunan elektron LUMO'ya uyarılır. Uyarılan elektron, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi yarıiletken filmin iletim bandına enjekte edilir. Boyadan yarıiletkene enjekte edilen elektron, difüzyon sonucu iletkene tabana iletilir. Yarıiletken düşük bir elektrik alan etkisi altında olduğu için sürüklenme gerçekleşmez (Karthick vd., 2020).



Şekil 3.2. DSSC'de yük transfer kinetikleri (Durrant ve Gratzel, 2008)

Duyarlılaştırma amacı ile kullanılan organik boya, merkezinde bir metal atomu veya iyonu bulunan kompleks bir moleküldür (Aghazada vd., 2016). Boyanın yarıiletken adsorpsiyonu Şekil 3.3'te görüldüğü gibi metal iyonu çevresinde bulunan azot temelli ligandlara bağlı bir veya daha fazla çapa (anchoring) grubu ile gerçekleşir. Çapa gruplarında -COOH (Pirashanthan vd., 2021), -SO₃H (Tunç vd., 2021), -H₂PO₃ (Hai, 2017) karbosilik ve fosfonik gruplar kullanılır.



Şekil 3.3. N719, N3 ve Z907 duyarlılaştırıcı boya moleküllerinin kimyasal yapıları (Karthick vd., 2020)

Boya molekülünün merkezindeki metal atomunda bulunan elektronun çapa grubuna yükselmesi moleküle gelen fotonun soğurulması ile olur. Elektronun uyarılması, metal iyonunun orbitaline $d(\pi)-\pi^*$ geçişi ile olur. Uyarılmış elektron, metal atomuna bağlı olan ligandın π^* orbitalinden yarıiletkenin TiO_2 'nin d orbitaline geçer. Ti^{+3} -ligand- Ru^{+2} yolu ile TiO_2 'ye enjekte edilen elektron, metal kompleksini indüklenmesine sebep olur (Savariraj ve Mangalaraja, 2020).

3.3. Sıvı Eklem

Boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot ve fotoelektrotun arasında, uyarılmış boya molekülünün indirgenmesi amacı ile sıvı elektrolit kullanılmaktadır. Boyayı indirgeyerek yükseltgenen elektrolit, karşıt elektrot tarafından indirgenir. Yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bu arayüz, yükseltgen-indirgen (redoks çifti) malzemenin sıvı bir çözücü içinde bulunmasından dolayı sıvı eklem olarak adlandırılmaktadır (Santos vd., 2021). Bu sebep ile boya duyarlı güneş hücreleri sıvı eklemli güneş hücreleri olarak tanımlanabilir. Sıvı eklemde elektron transferi Şekil 3.1'de görüldüğü gibi yükseltgenen elektrolitten indirgenen boyaya doğrudur.

Yarıiletken metal okside adsorplandırılan boya molekülüne gelen $h\nu$ enerjili foton, boya molekülünü taban durumundan üst enerji seviyesine uyarır. Uyarılmış durumdaki boya molekülünden yarıiletkenin iletim bandına bir elektron enjekte edilir ve bu olay sonucunda boya yükseltgenir. Yükseltgenen boya, redoks çifti tarafından indirgenir. Böylelikle boya molekülleri yarıiletkene sürekli uyarılma durumunda tekrar tekrar elektron sağlayabilir. Redoks çifti uyarılmış durumdaki boyanın yarıiletkene elektronunu iletmeden taban durumuna geri dönmesini engelleyecek potansiyel değerinde seçilmelidir.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde dış devreye transfer mekanizması boyanın uyarılmış durumu ile yarıiletkenin Fermi enerji seviyesinin eşlenmesi ile olur. Yarıiletkenin mezogözenekli yapısı boya tarafından enjekte edilen elektronların transferini sağlar. Elektronlar sürüklenmez, difüzyona uğrarlar. Elektronlar yarıiletkenden difüzyona uğrarken bazı elektronlar yarıiletken yüzeyinde tuzaklanır ve redoks çiftindeki indirgen tarafından yükseltgenir.

3.4. Elektrolit-Karşıt Elektrot

Boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot, boya molekülüne elektron vererek yükseltgenen redoks çiftin indirgenmesinde kullanılmaktadır. Karşıt elektrot elektronları harici yükten (external load) alır. DSSC'den elde edilebilecek en yüksek fotogerilim redoks çifti ve yarıiletken arasındaki enerji farkı ile belirlenir. Harici yük altında çıkış voltajı, açık devre voltajı (V_{OC}) düşüktür. Bu kayıp elektrolit- karşıt elektrot arayüzdeki potansiyel farktan kaynaklanır (Wu vd.,2017).

3.5. DSSC'de Engelleyici Katman Kullanımı

Boya duyarlı güneş hücrelerinde boyaların bağlanması için geniş yüzey sağlayan mezogözenekli yarıiletken, geçirgen iletken oksit taban üzerinde kaplanmamış bölgeler bırakabilir. Bu durum redoks çifti içeren elektrolitin geçirgen iletken oksit/mezogözenekli metal oksit arayüzünden sızmasına (percolation) sebep olmaktadır. Sızma durumunda uyarılmış boyadan metal oksit yarıiletkene iletilen redoks çifti doğrudan indirgenecektir. Bu durum güneş hücrelerinde verim kaybına neden olmaktadır. Elektron sızmasının (leakage) önüne geçmek için geçirgen iletken oksit taban ve fotoelektrot arasına engelleyici katman eklenebileceği bildirilmiştir (Krüger vd., 2001).

Geleneksel boya duyarlı güneş hücresi yapısına eklenen ince bir engelleyici katman fotoelektrot ve elektrolit arasındaki kısa devreyi önler. Engelleyici katman kalınlığı yüksek olursa direnç oluşturabilir. Bunun yanında engelleyici katman mezogözenekli parçacıkların bağlantılarını iyileştirir. İyileşen bağlantılar elektronların daha kısa mesafelerde transferini sağlar. Verimli bir elektron yolu oluşması direnci ve yeniden birleşme olasılığını azaltır (Lim, 2020).

3.6. Boya Duyarlı Güneş Hücresi Bileşenleri

Bu tez kapsamında elde edilen boya duyarlı güneş pilleri, FTO geçirgen iletken oksit kaplı cam taban, katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman, mezogözenekli TiO_2 , N719 duyarlılaştırıcı boya, iyodür/triiodür elektrolit, Pt karşıt elektrot bileşenlerinden oluşmaktadır.

3.6.1. Geçirgen iletken oksit taban

Geçirgen iletken oksit kaplı bir cam taban, DSSC'de fotoelektrot ve karşıt elektrot için mekanik bir taban sağlar. (Karuppuchamy vd., 2013). Fotoelektrot öncüllerinin

kristal oluşumu için yüksek sıcaklıkta (450 °C) ısıtılmalı ve ısıtılma işlemi uygulanması gerekmektedir. Bu sebep ile plastik malzemelerin alt taban olarak kullanılabilmesi için düşük sıcaklık prosesleri (<150 °C) geliştirilmelidir.

Geçirgen iletken oksit tabanlar görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve iletkenlik özelliklerini sağlamalıdır. Geçirgenlik özelliği görünür ve kızıl ötesi bölgedeki güneş ışınlarının fotoelektrota ulaşması için gereklidir. İletkenlik özelliği ise fotoelektrottan toplanan elektroların toplanması ve dış devre yolu ile karşıt elektrota geçmesi için gereklidir.

Geçirgen iletken oksit ince film kaplamalar genellikle %75'in üzerinde optik geçirgenliğe ve 5-15 ohm/cm² yüzey direncine sahiptir. Belirtilen optik geçirgenlik ve iletkenlik özellikleri tabanların FTO (flor doped tin oxide, flor katkılı kalay oksit), ITO (Indium doped tin oxide, indiyum katkılı kalay oksit) veya ATO (Antimony doped tin oxide, antimon katkılı kalay oksit) ile kaplanması ile elde edilebilir. FTO'nun görünür bölgedeki geçirgenliği %85 (Guillen ve Herrero, 2011), ITO'nun %80 (Guillen ve Herro, 2005) ATO'nun ise %70 (Oo vd., 2017) civarındadır. Bu çalışmada FTO kaplı cam tabanlar kullanılmıştır.

3.6.2. Katkısız ve Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman

Boya duyarlı güneş hücrelerinde boya molekülüne elektron vererek yükseltgenen elektrolitin, yarıiletken iletilen elektronlar ile geri (ters) reaksiyona (back reaction) girip indirgenmesini önlemek için engelleyici katman kullanılmaktadır (Cameron ve Peter, 2005). Geri reaksiyon metal oksit yarıiletkenin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Gözenekli yapı iletken taban ile elektrolit arasında elektriksel bir bağlantıya neden olabilir. Elektriksel bağlantı fotoelektronların dış devreye iletilmesini önleyerek elektroliti indirgeyerek hücrede verim kaybına neden olacaktır (C.H. Huang vd., 2015).

Boya duyarlı güneş hücrelerinde engelleyici katman olarak TiO₂ (J. J. Huang vd., 2021), ZrO₂ (Wanhmare vd., 2019), Nb₂O₅ (Suresh vd., 2016), ZnO (Kouhestanian2016) geniş bant aralıklı yarıiletken ince film malzemeler kullanılabildiği gibi CdO (M. H. Kim ve Kwon, 2009) gibi dar bant aralıklı yarıiletken ince film malzemeler de engelleyici katman olarak çalışılmıştır.

Farklı engelleyici katmanların (TiO₂, Nb₂O₅, ZnO) karşılaştırıldığı bir çalışmada Nb₂O₅ engelleyici katman kullanılan DSSC'de verim %2,64 bulunmuştur (Woo ve Jang, 2013). Engelleyici katman olarak ZnO kullanılan bir çalışmada elektron ömrünün arttığı

buna bağılı olarak J_{SC} 'nin de arttığı bildirilmiştir (Selopal vd., 2014). Engelleyici katman kullanımının geçirgen iletken oksit TiO_2 katmanı arasında elektriksel kontağı arttırdığı bildirilmektedir (Sudhagar vd., 2011).

Film kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün engelleyici katmanların en önemli özellikleri olduğu bildirilmiştir (J. G. Lee vd., 2012). Başka bir çalışmada 300 nm kalınlığında engelleyici katmanların aygıt verimini arttırdığı belirlenmiştir (Meng ve Li, 2011). Yüzey pürüzlülüğü azaldığında, FTO ile fotoelektrot arasındaki direncin azalmasına sebep olarak elektron ömrünü arttırdığı bildirilmektedir. 60 nm'den daha düşük engelleyici katman kalınlıklarında elektron sızmasının önemli ölçüde baskılandığı, engelleyici katman kullanıldığı durumda verimin %1,27 oranında arttığı bildirilmiştir (Bin vd., 2014). Başka bir çalışmada, geçirgenliğin artan kalınlıkla düşmesi sebebiyle elde edilen engelleyici katmanlardan en ince film kullanılan DSSC'nin daha yüksek verim sağladığı bildirilmiştir (Jang vd., 2012).

Kimyasal sol-gel yöntemi ile elde edilen Cr katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC'lerde %3,92 verim elde edilmiştir (Asemi vd., 2017). Çinko katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC'de %8,92 verim elde edildiği ve aynı çalışmada engelleyici katman kullanılmayan DSSC'de %7,79 verim elde edildiği bildirilmiştir (Duong vd., 2014). Gümüş katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC'de %4,8 verim elde edilmiştir (Song vd., 2016). Atımlı lazer depozisyonu yöntemi ile elde edilen Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanlarda DSSC verimi %6,58 bulunmuştur Aynı çalışmada engelleyici katmanın kullanılmadığı geleneksel DSSC'de ise verim %5,43 bulunmuştur (Lee vd., 2009). Ultrasonik püskürtme yöntemi ile elde edilen Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC'de verim %7,5 iken kullanılmayan DSSC'de verim %7,16 bulunmuştur (Koo vd.,2018). Bir başka çalışmada engelleyici katman kullanımının V_{OC} , J_{SC} ve dolum faktörünü arttırdığı belirtilmektedir (Sangiorgi vd., 2014). Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanlar perovskite güneş hücrelerinde de engelleyici katman olarak kullanılmaktadır (Vildanova vd., 2017). Bu çalışmada katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılmıştır.

3.6.3. Mezogözenekli metal oksit TiO_2 yarıiletken film

Geleneksel boya duyarlı güneş hücrelerinde bir fotoelektrot boya molekülleri adsorb ettirilen bir mezogözenekli yarıiletken oksit malzemenin geçirgen iletken oksit tabana kaplanması ile oluşturulur. Bu yapı boya duyarlı güneş hücrelerinde çalışma

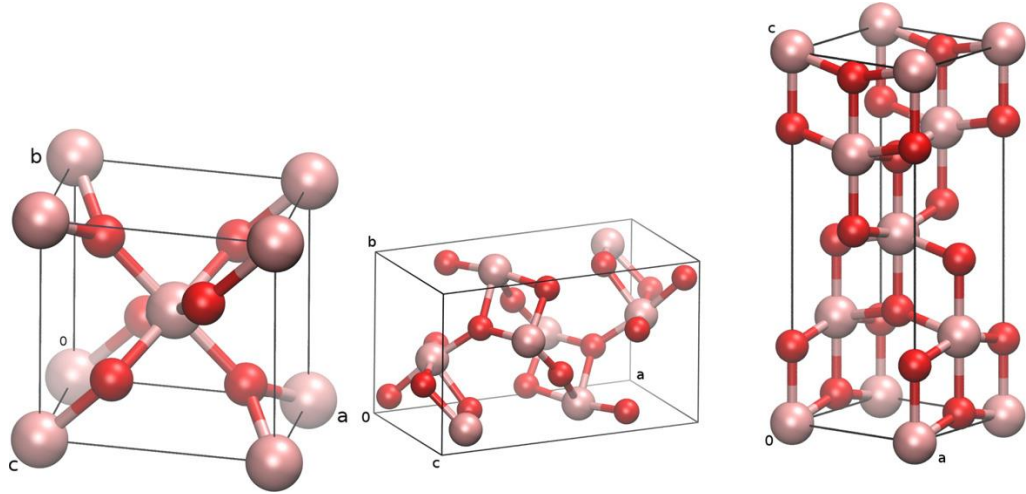
elektrodu olarak görev yapar. Boya duyarlı güneş hücresi sisteminde kullanılacak metal oksit geniş bantlı bir geçirgen mezogözenekli yapıda n-tipi yarıiletken malzemeden seçilir. Geniş bant yapısı güneşten gelen yüksek enerjili fotonların (görünür bölge) yarıiletken tarafından soğurulmamasını sağlar (Fan vd., 2017). Gözenekli yapıda bir yarıiletken malzeme tek kristal yapıda bir malzemeye kıyas ile boyanın adsorplandırılması için daha geniş yüzey alanı sağlar. Böylelikle daha fazla miktarda boya yarıiletken malzemeye bağlanır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde TiO_2 (Al-Attafi vd., 2021), ZnO (Sima vd., 2015), SnO_2 (Basu vd., 2016) ve Nb_2O_5 (Rani vd., 2019) gibi ikili bileşikler veya SrTiO_3 , BaTiO_3 (Okomoto ve Suzuki, 2015), Bi_2WO_6 (Zolghadr vd., 2021) gibi üçlü bileşikler mezogözenekli metal oksit olarak kullanılmaktadır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan mezogözenekli TiO_2 (m- TiO_2) yüksek kimyasal kararlılığı, sağlığa zararlı olmaması, doğada bulunabilirliği ile mezogözenekli metal oksitler arasında en yaygın olarak kullanılan bileşiktir (Rahimi vd., 2016).

TiO_2 'in kristal yapısının rutil, burkit ve anataz olmak üzere farklı üç fazı bulunmaktadır (Şekil 3.4). Boya duyarlı güneş hücrelerinde anataz fazı tercih edilmektedir. Anataz fazında TiO_2 'de atomlar arası mesafe daha kısadır. Atomlararası mesafenin kısılması ile oluşan fotoelektronların ömrü artar. Bunun yanında TiO_2 'in anataz fazının düz bant potansiyeli rutil faza göre daha negatif (0,2V) düz-bant potansiyeline sahiptir. Bu sebep ile anataz fazı ile daha yüksek fotovoltaj (V_{OC}) elde edilebilmektedir (Kay ve Gratzel, 1996). Anataz fazı rutil faza göre daha fazla yüzey alanı sağlar bu durumda elektron transfer hızı daha fazla yüzey durumu sağlayan anataz yapıda daha yüksektir (Park vd., 2000). Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan anataz m- TiO_2 'in kristal yapısı tetragonaldır. Birim hücresinde 4 adet Ti atomu ve 8 adet O atomu bulunmaktadır (Chen ve Mao, 2007). Örgü sabitleri $a=3,72 \text{ Å}$ ve $c=9,52 \text{ Å}$ 'dur (Gupta ve Tripathi, 2010). TiO_2 tercihli yönelmesi (101) düzlemi boyuncadır (Tracey vd., 2017).

Anataz TiO_2 kristalleri oksijen boşlukları ile oluşan Ti^{+3} durumlarından dolayı n-tipi bir yarıiletkendir. Yasak enerji aralığı (3,2-4 eV) aralığındadır. 500 nm'de kırınım indisi $n=2,8$ 'dir (Möls vd., 2019). Soğurma sınırı $\lambda_g=420 \text{ nm}$ 'dir (Tang vd., 1994).



Şekil 3.4. TiO_2 'nin rutil, brukit ve anataz (soldan sağa) fazlarının kristal yapısı (Moellmann vd., 2012)

Anataz m- TiO_2 filmlerin kalınlığı boya adsorpsiyonu için önemli bir parametredir. Artan film kalınlığının soğurmayı arttırdığı bildirilmiştir (Azizah vd., 2018). Bunun yanında artan fotoanot kalınlığının DSSC verimini de arttığı bildirilmektedir (Rahman vd., 2020). Nanoparçacık boyutunun optimumunun 20 nm olduğu bildirilmiştir. 20 nm'den daha büyük parçacıklar boya adsorpsiyonu için hacim başına daha düşük alan sağlayacağı ve daha küçük parçacık boyutu daha çok sayıda tane (grain) sınırı oluşturacağı için elektron tuzaklanmasını arttıracığı bildirilmektedir (Basu, 2016).

Mezogözenekli metal oksit olarak m- TiO_2 kullanılan bir DSSC'de 1,5 AM altında, %8,27 verim değeri 15,14 mA/cm^2 J_{SC} , 0,744 V V_{OC} değerleri ile elde edilmiştir (Venkatesan vd., 2022). ZnO metal oksit kullanılan bir DSSC'de %2,04 verim değeri 10,52 mA/cm^2 J_{SC} , 0,535 V V_{OC} değeri ile elde edilmiştir (Sengupta ve Mukherjee, 2021). DSSC'de Nb_2O_5 'in fotoelektrot olarak kullanıldığı bir çalışmada %3,05 verimde akım yoğunluğu değeri 6,68 mA/cm^2 J_{SC} ve açık devre voltajı değeri 0,77 V V_{OC} olarak elde edilmiştir (Le Viet vd., 2010). Bu çalışmada m- TiO_2 metal oksit yarıiletken kullanılmıştır.

3.6.4. N719 duyarlılaştırıcı boya

Boya duyarlı güneş hücrelerinde boyanın temel fonksiyonu yarıiletken metal oksidin gelen fotonlara duyarlılaştırılması ve güneşten gelen ışınların soğurularak eksiton oluşturulmasıdır. Oluşan elektron-hol çifti yapı tarafından ayrılarak, elektronlar TiO_2 'nin iletim bandına enjekte edilir. Yarıiletkene verimli elektron enjeksiyonu için boyanın LUMO enerji seviyesi TiO_2 'nin iletim bandından yüksek olmalıdır. Boyanın verimli bir

şekilde yeniden yükseltgenmesi için HOMO enerji seviyesi elektrolit indirgenmesi potansiyelinden daha düşük olmalıdır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde metal içermeyen organik (Yamazaki vd.,2007), metal kompleks (Fiorini vd., 2020), porphyrin (Higashino ve Imahori, 2015) ve phthalocyanine (Urbani vd., 2019) tabanlı boyalar kullanılmaktadır. Organik boyalar, meyveler, sebzeler, yapraklar, bakteriler gibi çeşitli renklerde pigment içeren canlılardan elde edilip boyaya duyarlı güneş hücrelerine uygulanabilirler. Bu fotoduyarlı organik boyalar, yüksek soğurma sabitleri, doğada çok miktarlarda bulunmaları, kolay hazırlanmaları ve çevre dostu olmaları nedeniyle boya duyarlı güneş hücrelerinde tercih edilmektedir. Doğal malzemelerden elde edilen klorofil (Syafinar vd., 2015), flavonid (Zdyb ve Krawczyk, 2019) ve antosiyanin (Mejica, 2022) temelli pigmentler sentetik boyalara göre elde edilmesi daha kolay duyarlılaştırıcılardır.

Ru (Vougioukalakis vd., 2015), Os (K. L. Wu vd.,2012), Re (S. J. Woo vd., 2019) gibi metal kompleks inorganik boyalar boya duyarlı güneş hücrelerinde sağladıkları yüksek verim ile tercih edilmektedir. Bu boyalardan en çok tercih edileni Ru bazlı boyalardır. TiO₂ fotoelektrotlar için ruthenyum bazlı N719 [Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II), N3 [cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)], Z907 [cis-Bis(isothiocyanato)(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)(4,4'-dinonyl-2-bipyridyl)ruthenium(II)], N3 ve N719 boyalarından sentezlenen N749(siyah boya) gibi birçok boya kullanılmaktadır.

Bir duyarlılaştırıcı boyanın tercih edilebilmesinin ilk koşulu güneş spektrumu için yüksek soğurma katsayısına sahip olmalıdır. İkincil olarak LUMO enerji seviyesi, metal oksit iletim bandından yüksek, HOMO enerji seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden düşük olmalıdır (Rawal vd., 2015).

Boyalar toz halinde tedarik edilmektedir. Bu tozlar bir çözücü içinde çözülerek sıvı haline getirildikten sonra adsorplanma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu tozların çözülmesi için genellikle ethanol, methanol veya asetik asit gibi çözücüler kullanılmaktadır (Fang vd., 2021).

Boya duyarlı güneş hücrelerinden alınan en yüksek verim SM315 boya ile %13 verim elde edilmiştir (Mathew, 2014). Duyarlılaştırıcı boya olarak N719 molekülü kullanılan bir DSSC'de %10,26 verim elde edilmiştir (Shao ve Wu, 2022). DSSC'de kullanılan boyaların güneş hücresi verime etkisi incelendiği bir çalışmada N749 boya

kullanılan hücrede %1,46 elde edilmişken N3 boya kullanılan hücrede %1,47 ve Z907 kullanılan hücrede %1,40 verim elde edilmiştir (Siddika vd., 2022). Bu çalışmada N719 duyarlılaştırıcı boya kullanılmıştır.

3.6.5. İyodür/triiodür elektrolit

Boya duyarlı güneş hücrelerinde elektrolit, fotoelektrot ve karşıt elektrot arasında taşıyıcı yük transferini sağlamaktadır. Hole taşıyıcı malzemeler (hole transporting material, HTM) olarak da adlandırılan elektrolitler sıvı veya katı fazda olabilirler. Sıvı elektrolit, çözücü, eklenti (additive), ve redoks çiftinden oluşur. Verimli bir DSSC’de kullanılacak elektrolit, görünür bölgedeki güneş ışınları için geçirgen ve kimyasal olarak kararlı yapıda olmalıdır. Metal oksit yarıiletkenine bağlanan boya moleküllerini (adsorbing) yarıiletken yüzeyinden sökücü (desorbing) olmamalıdır. Yüksek giricilik (penetration), düşük yeniden birleşme (recombination) ve yüksek yeniden oluşum (regeneration) özelliklerine sahip olmalıdır. İdeal bir elektrolit taşıyıcı yüklerin hızlı bir şekilde difüzyonu için düşük vizkoziteye sahip olmalıdır. Ayrıca, düşük buhar basıncına, düşük kaynama noktasına ve dielektrik özelliklere sahip olmalıdır. Kimyasal olarak reaktif olmamalıdır. Sürdürülebilir olmalıdır. Elektrolitler yükseltgenen boyayı taban durumuna indirir (Savariraj ve Mangalaraja, 2020).

Elde edilen ilk boya duyarlı güneş hücresinde sıvı elektrolit kullanılmıştır (O’Regan ve Gratzel, 1991). En sık kullanılan redoks çifti I^-/I_3^- (iyodür/triiodür)’tir. Bunun haricinde $SeCN^-/(SeCN)_3^-$ (P. Wang vd., 2004), Br^-/Br_3^- (Z. S. Wang vd., 2005), Co^-/Co_3^- (Mosconi vd., 2012), $[Co(dtb-bpy)_3]^{2+/3+}$ (Yun vd., 2017) gibi malzemeler kullanılmıştır. Elektrolitlerin performansında önemli faktörlerden biri elektrolitte kullanılan çözücü (solvent) malzemedir. Düşük viskozite ve hızlı iyon difüzyonu özellikleri ile asetonitril (acetonitrile, AN) tercih edilmektedir (Puspitasari vd., 2017). HTM özelliklerini artırılması için iyonik sıvılar, alkylbenzimidazol, tiocyanate gibi eklentiler (additives) kullanılmıştır (Bella vd., 2014). Bu eklentiler DSSC’nin uzun dönem fotovoltajik performanslarında artışa sebep olmuştur. Sıvı elektrolit en büyük dezavantajı oluşturulan güneş hücresinden sızma yapmasıdır. Bu sebeple yüksek vizkoziteli elektrolit ve katı elektrolitler geliştirilmiştir.

Geleneksel boya duyarlı güneş hücrelerinde bir modifikasyon olarak katı elektrolitler kullanılmıştır. Katı elektrolit kullanılan DSSC’ler katıhal boya duyarlı güneş hücreleri olarak adlandırılmaktadır (solid state dye sensitized solar cells, ss-DSSC). ss-

DSSC'lerde geleneksel DSSC'de kullanılan sıvı elektrolite göre avantajlar vardır. Örneğin sıvı elektrolit, kullanılan sıvı malzeme kalınlığına göre belirlenir. Yüksek difüzyon direncine sahip sıvı elektrolitler ancak bu çerçeve malzemelerin kalınlığına göre optimize edilebilirler (İftikhar vd., 2019). Bunun yanında, katı hal HTM'lerin elde edilmesi yüksek maliyet getirmektedir. Örneğin DSSC'nin öncüsü Micheal Gratzel'in grubunda yapılan bir çalışmada spiro-MeOTAD katı elektrolit kullanılan DSSC'den yüksek verim (%13,1) alındığı bildirilmiştir (Cao vd., 2018).

AN çözücülü I^-/I_3^- redoks çifti ile kullanılan DSSC'den %11,7 verim değeri $19,78 \text{ mA/cm}^2$ J_{SC} , $0,75 \text{ V}$ V_{OC} değerleri ile elde edilmiştir (Yu vd., 2010). AN çözücülü I^-/I_3^- redoks çifti kullanılan bir DSSC'de elektrolit çözeltisine eklenen POEI-TEMPO (TEMPO radical derivative-graded POEI polymer chain) malzemesi ile %0,2'lik verim artışında akım yoğunluğu değeri J_{SC} $13,14 \text{ mA/cm}^2$ ve açık devre voltajı V_{OC} değeri $0,65 \text{ V}$ olarak elde edilmiştir (Lin vd., 2021). Bu çalışmada iyodür/triiodür redoks çifti içeren elektrolit kullanılmıştır.

3.6.6. Pt karşıt elektrot

Boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot bir elektronu elektrolite ileterek elektrolitin indirgenmesinde kullanılır. Karşıt elektrotlara alttaban olarak geçirgen iletken oksit kaplı cam tabanlar ve iletken polimerler kullanılabilir (Farooq vd., 2019). Bir karşıt elektrot genel olarak geçirgen iletken oksit tabanların yüksek fotoelektrik özelliğe, yüksek iletkenliğe, kimyasal kararlılığa sahip olmasının yanında elektroaktif bir malzeme kaplanması ile elde edilir. Karşıt elektrotlar görünür bölgede yüksek geçirgenliğe ve düşük yüzey direncine sahip olmalıdır. Düşük iç dirence sahip karşıt elektrotlar katalitik aktivite göstererek elektrolitleri indirgerler.

Karşıt elektrot olarak Pt (Iefanova vd., 2013), Karbon (M. Wu vd., 2020), Fe_2O_3 (Hou vd., 2013), MnO_2 (Jin vd., 2016), CuO (Alami vd., 2019) gibi malzemeler kullanılmıştır. Bu malzemelerden yüksek elektrokatalitik aktivite sahip olan Pt, sık kullanılan karşıt elektrot malzemesidir (Popoola vd., 2018). Pt'ler FTO taban üzerine doktor blade yöntemi ile depozite edilebilirler (Dao ve Choi, 2018). Sputtering yöntemi ile üretilen karşıt elektrotların kalınlıkları incelemiştir, Pt kaplı karşıt elektrotlarının kalınlığının DSSC verimine etkisi olmadığını belirlenmiştir (X. Fang vd., 2004). Pt'ye alternatif olarak karbon tabanlı grafen, karbon nanotüpler ve grafit karşıt elektrotlar

alışılmaktadır ancak karbon tabanlı karşıt elektrotların düşk iletkenlik, düşk elektro katalitik aktivite dezavantajları bulunmaktadır (Samantaray vd., 2020).

Gratzel ve arkadaşları karbon tabanlı karşıt elektrotlar ile %6,7 verim elde etmişlerdir (Kay ve Gratzel, 1996). C ve Pt karşıt elektrot kullanımının karşılaştırıldığı çalışmada DSSC'den C karşıt elektrot ile 0,580 V V_{OC} ve 0,30 mA/cm² J_{SC} değeri ile %0,07 verim, Pt karşıt elektrot ile 0,683 V V_{OC} ve 8,32 mA/cm² J_{SC} ile %3,71 verim elde edilmiştir (Yeoh ve Chan, 2016). Pt karşıt elektrot için kullanılan farklı (paslanmaz elik, nikel, polyester, ITO-PEN, FTO) iletken tabanların hücre verimine etkisinin incelendiğı çalışmada en yüksek verim %5,3 ile FTO iletken taban kullanılan DSSC'den elde edilmiştir (X. Fang vd., 2005). Bu alışmada Pt karşıt elektrot kullanılmıştır.



4. DSSC BİLEŞENLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Bu bölümde metal katkılı boya duyarlı güneş hücresini oluşturan engelleyici katman, m-TiO₂, N719 boya ve karşıt elektrot bileşenlerin elde edilmesi anlatılmaktadır.

4.1. Engelleyici Katman

Metal katkılı boya duyarlı güneş hücresinde engelleyici katman olarak katkısız TiO₂ ve Nb katkılı TiO₂ yarıiletken ince filmler kullanılmıştır. Katkısız TiO₂ yarıiletken ince film birçok yöntem ile elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları atomik katman depozisyonu (Drygala vd, 2020), manyetik sıçratma (Augustowski vd., 2020), döndürerek kaplama (Mölmann vd., 2019), kimyasal banyo depozisyonu (Ryu vd 2019), metal organik kimyasal buhar depozisyonu (Miquelot vd., 2021), elektrodpozisyon (Anuratha vd, 2018) ve daldırarak kaplama (Badr vd., 2018) yöntemidir.

TiO₂ yarıiletken film Cr (Asemi vd., 2017), Zr (Belver vd., 2017) , Mn (Ekoko vd., 2015), Ag (Fischer vd., 2016), Zn (John vd., 2016), Co (Liu vd., 2018) ve Fe (Pal ve Krysch, 2016) gibi farklı katkı elementler ile katkılanabilmektedir.

TiO₂ yarıiletken ince filmlerine Nb geçiş metali katkılanması farklı yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlere RF sıçratma (Jemaa vd., 2019), DC sıçratma (Seeger vd., 2016), kimyasal buhar depozisyonu (Malecka vd., 2020), SILAR (Qiu vd., 2017), döndürerek kaplama (Saurdi vd., 2018), metal organik kimyasal buhar depozisyon (W. Wang vd., 2017) ve iyon demeti depozisyonu (Guatam vd., 2016) örnek verilebilir.

Bu tez çalışmasında daldırarak kaplama yöntemi ile katkısız ve Nb katkılı TiO₂ yarıiletken ince filmler elde edilmiştir.

4.1.1. Daldırarak kaplama yöntemi

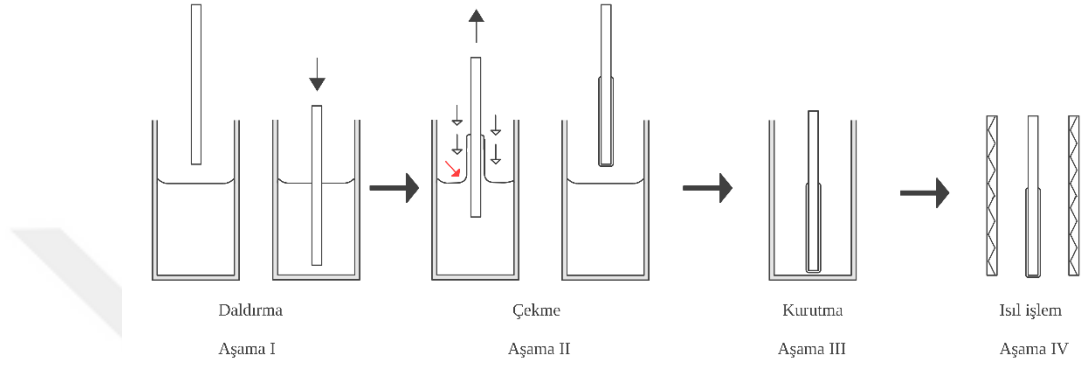
Yarıiletken ince film üretim yöntemlerinden olan daldırarak kaplama yöntemi, püskürtme ve döndürerek kaplama gibi vakum gerektirmeyen bir yöntem olup, düşük maliyet ile yüksek kalitede filmler elde edilmesi sebebi ile tercih edilmektedir. Yöntem, kaplama yapılmak istenen alt tabanın kaplama sıvısı içeren bir hazneye daldırılması ve sonrasında hazneden belirli bir hızda dik olarak çekilmesi ile taban üzerinde sıvı ince film oluşturulmasına dayanır.

Daldırarak kaplama yönteminde birçok malzeme kaplama sıvısı olarak kullanılabilir. Kullanılan kaplama sıvıları genel olarak metal oksit içeren çözeltilerdir. Bu çözeltilerde titanyum isoperoksit gib monomerik veya titanyum (IV) ethoksit gibi

polimerik öncüller tercih edildiği gibi nanoparçacık içeren çözeltiler de taban üzerinde film oluşturulabilir. Bu tip çözeltilerin en büyük avantajı önceden hidrolize olmuş öncüller ve kristal parçacıklar içermesi ile daha yüksek kalınlıkta kaplamalara uygun olmasıdır. Bunun yanı sıra, çözeltide kullanılan çözücü malzeme de kaplama kalitesinde önemli bir etkidir. Çözücü malzeme düşük uçuculuğa (50-120 °C arasında) sahip olmalı ve böylece kaplanan filmin kuruma zamanı daha kısa sürede sağlanmalıdır. Düşük uçuculuğa sahip çözücüler kısa kaplama zamanı avantajının yanı sıra, düşük yüzey tansiyonuna (tension) sahip olarak bütün tabanın ıslatılmasına (wetting) olanak verecektir. Bu özellikler göz önüne alındığında etanol, isopropanol, n-butanol gibi alifatik alkoller çözücü olarak tercih edilmektedir. Çözünen ve çözücünün karışım oranları depozisyon performansına etki eden bir diğer faktör olarak ifade edilmektedir (Aegther ve Menning, 2004). Çözelti içindeki öncüller kurutma sırasında hedeflenen amorf filmi oluşturacak kaplama malzemesini içermelidir. Daldırarak kaplama yönteminin doğası gereği kaplama tabanın her iki yüzeyine de yapılmış olur. Isıl işlem sonrası bir yüzeydeki asit kullanılarak kaldırılabilir. Daldırarak kaplama yönteminin tipik problemleri ise kaplanan alanda oluşan kraterler, noktalar, yüzeyin farklı alanlarında oluşan kaplama kalınlığı değişimleridir. Bu problemler taban temizliği ile aşılabılır (Aegerter ve Menning., 2004).

Daldırarak kaplama yöntemi ile yarıiletken film depozisyonu dört aşamada gerçekleştirilir. Bunlar Şekil 4.1’de gösterildiği gibi sırasıyla daldırma, çekme, kurutma ve ısıl işlem aşamalarıdır. İlk aşama, temiz bir tabanın kaplama sıvısı içeren çözeltiye dik olarak daldırılması ve çözelti içerisinde belirlenen bir süre boyunca bekletilmesinden oluşur. Diğer sol jel kaplama süreçlerinde olduğu gibi alt taban temizliği çok önemlidir ve taban temizliği film kalitesine doğrudan etki etmektedir. Daldırma zamanı ise tabanın ısıl dengeye ulaşması için büyük önem arz etmekte ve çalışma amacına göre değişmektedir. Daldırarak kaplama yönteminde ikinci aşama, tabanın çözelti içerisinde çekilmesidir. Bu aşamada çekme hızı, çekme doğrultusu ve çekme sırasında oluşacak titreşim önem arz etmektedir. Tabanın çekilmesi esnasında Şekil 4.1’de gösterildiği gibi çözeltide yüzey gerilmelerinden kaynaklı kıvrılmalar (menisküs), filmin düzgün (homojen) kaplanmasını engelleyecektir. Bu aşamada elde edilen film özelliklerinin tekrarlanabilir olması için otomasyon sistemlerinin uygulanması tavsiye edilmektedir. Kaplama kalınlığı taban çekme hızı, çözelti viskozitesi ve konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır. Tipik çekme hızları 1 ila 15 mm/s arasında değişmektedir. Daldırarak kaplama

yönteminin üçüncü aşaması ise kurutmadır. Bu aşamada belirlenen şartlarda çekme işlemi yapılan taban dik bir şekilde kurumaya bırakılır. Çoklu kaplamalar ile kristal oluşumu bu şekilde gerçekleştirilebilir. Kaplama yönteminin son aşaması ise ısıtma işlemi aşamasıdır. Kaplanan ince filmdeki kristal oluşumu ısıtma işlemi aşamasında gerçekleşir. Sol jel yöntemlerinde tipik ısıtma işlemi sıcaklığı 400-600 °C aralığında değişmektedir.



Şekil 4.1. Daldırarak kaplama yönteminin temel aşamaları (Aegether ve Menning, 2004)

4.1.2. Daldırarak kaplama yöntemi ile katkısız ve Nb katkılı TiO₂ filmlerin elde edilmesi

Metal katkılı boya duyarlı güneş hücresinde engelleyici katman olarak katkısız TiO₂ ve Nb katkılı TiO₂ yarıiletken ince film üretilmiştir. Filmler daldırarak kaplama yöntemi ile FTO tabanlar üzerinde elde edilmiştir.

4.1.2.1. FTO geçirgen iletken oksit tabanların temizlenmesi

Tez çalışması kapsamında boya duyarlı güneş hücresi bileşenlerinden olan fotoelektrot ve karşıt elektrot için alt taban olarak 50 mm x 50 mm x 2,2 mm ölçülerinde Solaronix TCO22-//LI marka flor katkılı kalay oksit (FTO) film kaplı cam tabanlar, karbit uçlu cam kesici ile 50 mm x 25 mm ölçülerinde kesilerek kullanılmıştır. Tabanların yüzey direnci 7 ohm/cm²'dir.

FTO tabanlar üç aşamada temizlenmiştir. İlk aşamada, FTO taban Deconex 21 marka deterjan içeren deiyonize saf su dolu behere dik bir şekilde yerleştirilmiş ve beher yüksek frekansa ayarlanan ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca bekletilmiştir. İkinci aşamada, FTO taban sadece deiyonize su dolu beher içerisine alınarak yüksek frekansa ayarlanan ultrasonik banyoda 15 dakika süre ile temizlenmiştir. Üçüncü aşamada, FTO

taban etanol dolu behere dik olarak daldırılmış, beher ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca temizlenmiştir. FTO taban, her aşamadan sonra deiyonize su ile durulanmış, ardından üzerlerindeki su basınçlı hava ile uzaklaştırılmıştır. Üç aşamadan geçirilerek temizlenen FTO tabanlar 80 °C'ye programlanan etüvde bir saat kurutulmuştur. Bu işlemin ardından 450 °C'ye programlanan fırında ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası fırın kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Fırın oda sıcaklığına ulaştığında FTO tabanlar çıkarılmıştır. FTO cam tabanlar hücre üretimden önce azot altında desikatörde saklanmıştır.

4.1.2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Katkısız TiO₂ ve Nb katkılı TiO₂ filmleri oluşturmak için hazırlanan çözeltiler 25 °C'lik oda sıcaklığında, çeker ocak içerisinde hazırlanmıştır. Katkılama işlemi hacimce yapılmıştır.

Katkısız TiO₂ çözeltisinin hazırlanması

Boya duyarlı güneş hücrelerinde engelleyici katman olarak kullanılacak katkısız TiO₂ ve Nb katkılı TiO₂ film oluşturmak için hazırlanan çözeltide titanyum kaynağı olarak titanyum izopropoksit (TTIP,%97, Sigma Aldrich) öncül solüsyonu ve çözücü olarak etanol (C₂H₅OH) kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti bileşenlerinin hacimsel oranları 1:40 olarak belirlenmiştir. Çözeltinin hazırlanması için ilk aşamada, içerisinde 1 ml etanol olan 25 ml'lik balon jojeye mikro ölçekli pipet ile damla damla 1 ml TTIP eklenmiştir. Bu aşamada çözelti, 10 mm'lik manyetik balık kullanılarak 200 rpm hızında karıştırılmıştır. Etanol içerisine 1 ml TTIP'ın tamamının eklenmesinden sonra çözelti, balon jojenin ağzı parafilm yardımı ile kapatılarak 15 dakika boyunca aynı şekilde sabit hızla karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda içerisinde 2 ml TTIP-etanol içeren 25 ml'lik balon jojenin ağzı açılarak kalan etanolden damla damla eklenmeye başlanmıştır. Çözelti içerisindeki artan etanol hacmi ile çözelti opak beyaz-gri bir renk almıştır. Balon jojenin içerisindeki TTIP, etanol çözeltisinin hacmi 25 ml'ye ulaştığında, çözelti 100 ml'lik behere balon joje baş aşağı gelecek şekilde aktarılmıştır. Kalan yaklaşık 16 ml etanol aynı şekilde sabit hızda karışan 100 ml'lik beher içerisindeki çözeltiye damla damla eklenmeye devam edilmiştir. Çözelti 41 ml'lik son hacmine ulaştığında, beherin

ağız parafilm ile kapatılmış, 30 dakika manyetik karıştırıcı üzerinde manyetik balık kullanılarak karıştırılmıştır.

Nb Katkı çözeltisinin hazırlanması

Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman filmi elde etmek için NbCl_5 öncülü ve etanolden oluşan 20 ml'lik bir katkı çözeltisi çeker ocak içerisinde oda sıcaklığında hazırlanmıştır. İlk olarak 25 ml'lik bir balon joje içerisinde 0.4343 g NbCl_5 (Alfa Aesar, Niobium(V) Chloride, %99,9) tozu tartılmıştır. İçerisinde 25 ml'lik bir balon joje bulunan NbCl_5 tozu üzerine 20 ml ethanol damla damla mikropipet ile eklenmiştir. Ekleme işlemi esnasında çözelti 10 mm'lik manyetik balık yardımı ile 200 rpm sabit hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu çalışmada hacimce katkılama yapılmıştır. Bu nedenle katkılama için belirlenen yüzdelik, belirlenen hacim oranında TTIP-etanol çözeltisinden bir mikro ölçekli pipet yardımı ile çekilmiş, yerine aynı hacimde hazırlanan katkı çözeltisinden eklenmiştir. %1 Nb katkılı TiO_2 elde etmek için 0,41 ml, %3 Nb katkılı TiO_2 elde etmek için 1,23 ml, %5 Nb katkılı TiO_2 elde etmek için 2,05 ml, %7 Nb katkılı TiO_2 elde etmek için 2,87 ml katkı çözeltisi kullanılmıştır.

4.1.2.3. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerin elde edilmesi

Tez kapsamında katkısız ve katkılı TiO_2 engelleyici katman filmler daldırarak kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Temizlenen FTO cam alttabanlara filmlerin depozisyonu 25 °C'de çeker ocak içerisinde yapılmıştır. Katkısız TiO_2 film elde etmek için hazırlanan katkısız TiO_2 çözeltisi kullanılmıştır. Nb katkılı TiO_2 film elde etmek için katkılı çözelti kullanılmıştır.

Depozisyon işlemi için 41 ml kaplama çözeltisi içeren 100 ml'lik beher çeker ocak içerisinde düz bir zemine konulmuştur. Kaplama için temiz FTO taban, çözeltiye yaklaşık 2,5 mm/s'lik hız ile dik olarak daldırılmış, çözelti içerisinde 90 saniye bekletilmiştir. 90 saniyelik depozisyon süresinin sonunda FTO taban çözeltiden 2,5 mm/s'lik hız ile çözeltiden dik olarak çekilmiştir. Bu FTO taban, temiz bir beher içerisinde, oda sıcaklığında 10 dakika boyunca dik olarak kurumaya bırakılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanarak 5 kat kaplamadan oluşan filmler elde edilmiştir. 5 kat kaplama elde edildiğinde yapı deiyonize saf su ile durulanmıştır. Durulama işleminin ardından filmler ikinci bir kurutma işlemi için 1 saat 100 °C'ye çıkış, 2 saat 100 °C'de kalış şeklinde programlanan fırına yerleştirilmiştir. 24 saat süre sonunda cam tabanlar fırın içerisinden

çıkarılmıştır. FTO tabanların yüzeyinde homojen filmler gözlenmiştir. TiO_2 film kaplı FTO tabanların depozisyon sırasında beher çeperlerine bakan arka yüzeylerinde oluşan film nitrik asit kullanılarak kaldırılmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra film kaplanan tabanlar $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat hava ortamında tavlansmıştır. tabi tutulmuştur. Isıl işlemlerde Nabertherm marka fırın kullanılmıştır.

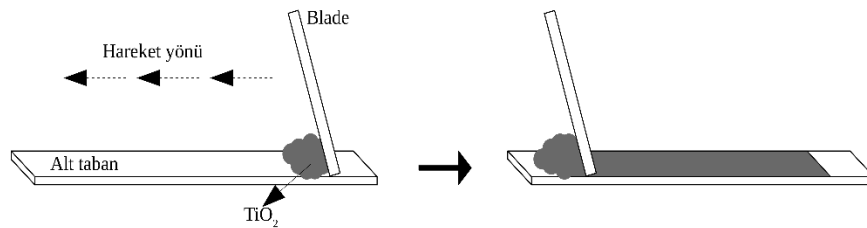
4.2. Mezogözenekli TiO_2 Film

Mezogözenekli yarıiletken metal oksit TiO_2 (m- TiO_2) film, FTO taban ve FTO taban/Engelleyici katman film yapısı üzerine doktor blade yöntemi ile elde edilmiştir.

4.2.1. Doktor blade yöntemi

Doktor blade yöntemi, geniş alanların kalın filmler ($>1\text{ }\mu\text{m}$) ile kaplanmasında sık kullanılan bir yöntemdir (Q.P. Liu vd. 2012). Doktor blade yönteminde kaplama malzemesi olarak yüksek viskoziteye sahip süspansiyonlar kullanılır. Macun (paste) olarak adlandırılan bu süspansiyonlar bağlayıcıları ve nanokristalleri içeren heterojen karışımlardır.

Doktor blade yöntemi ile kaplanacak malzemenin taban üzerinde homojen bir film üç aşama oluşturulur. İlk aşamada kaplama malzemesi, sabitlenmiş bir taban üzerinde belirlenen bir bölgeye aktarılır. Daha sonra blade Şekil 4.2'de gösterildiği gibi kaplanacak alan doğrultusunda sabit bir hızda hareket ettirilerek ıslak bir film oluşturulur. Bu filmin kalınlığı blade ve taban arasındaki yükseklik tarafından belirlenir. Islak film düşük sıcaklıklarda ($90\text{ }^\circ\text{C}$ - $120\text{ }^\circ\text{C}$) kurutularak içerdiği bağlayıcı kimyasallar buharlaştırılır. Kurutma sonrası gerek görüldüğünde işlemler tekrarlanarak çok katmanlı yapılar elde edilerek film kalınlığı artırılabilir. İstenilen kaplama sayısına ulaşıldıktan sonra bu çok katmanlı yapıya yüksek sıcaklıkta ($400\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$) ısıl işlem uygulanarak polikristal yapı oluşturulur.



Şekil 4.2. Doktor Blade yöntemi (Savariraj ve Mangalaraja, 2020)

4.2.2. Mezogözenekli TiO₂ filmin elde edilmesi

m-TiO₂ film, FTO kaplı cam taban ve FTO kaplı cam taban/engelleyici katman üzerine oda sıcaklığında çeker ocak altında doktor blade yöntemi ile elde edilmiştir. Kaplama malzemesi olarak Solaronix Ti-Nanoxide T/SP TiO₂ marka macun kullanılmıştır. Engelleyici katman kaplı FTO taban üzerinde m-TiO₂ kaplanmak istenmeyen bölge, Scotch Magic Bant kullanılarak maskelenmiştir. m-TiO₂ kaplanması, 5mmx5mm boyutlarında kare bir alana yapılmıştır. Kaplama için bir miktar macun kaplanacak alanın bir kenarına temiz bir spatül yardımı ile aktarılmıştır. Temiz bir mikroskop camı blade olarak kullanılarak macun çekilmiş ve kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama işleminden sonra m-TiO₂ film, macun içerisindeki bağlayıcıların buharlaşması için 120 °C'ye programlanan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde kurutulmuştur. Belirlenen kat sayısına ulaşana kadar aynı işlemler tekrarlanmıştır. Belirlenen kat sayısına ulaşıldığında 30 dakika 450 °C'de hava ortamında Nabetherm marka fırın kullanılarak tavlansmıştır.

4.3. Duyarlaştırıcı Boya

Bu tez çalışmasında boya duyarlı güneş hücrelerinde m-TiO₂ filmleri güneş ışınlarına duyarlı hale getirerek fotoelektrot oluşturmaları için N719 boya kullanılmıştır.

m-TiO₂'yi ışığa duyarlı hale getirmek için hazırlanan inorganik boya çözeltisinde N719 moleküllü kullanılan Solaronix Ruthenizer 535-bis TBA marka boya tozu kullanılmıştır. Çözücü olarak ethanol, tetr butyl alkol (t-BuOH)/asetonitril (MeCN) ve ethanol/t-BuOH/MeCN olmak üzere üç farklı çözücü kullanılarak üç farklı boya çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan boya çözeltilerinin tamamının konsantrasyonu 0,25 mM'dır. Boya çözeltisi çeker ocak içerisinde oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Çözeltinin hazırlanması için 0,0178 g N719 boya tozu 100 ml'lik bir beher içerisinde tartılmış ve üzerine 50 ml çözücü damla damla eklenmiştir. Bu sırada çözelti 10 mm'lik manyetik balık kullanılarak 200 rpm hızında karıştırılmıştır. Çözücünün tamamının eklenmesinden sonra hazırlanan boya çözeltisi 3 saat süre boyunca aynı hızda karıştırılmıştır. Çözeltiler hazırlanmasından kullanım aşamasına kadar karanlık bir ortamda oda sıcaklığında saklanmıştır.

4.4. Fotoelektrot

Tez kapsamında iki farklı yapıda fotoelektrot hazırlanmıştır. Bu fotoelektrotlar Fotoelektrot-1 ve Fotoelektrot-2 olarak adlandırılmıştır. FTO/m-TiO₂/Boya'dan oluşan Fotoelektrot-1'in yapısı Şekil 4.3'te, FTO/Engelleyici katman/m-TiO₂/Boya'dan oluşan Fotoelektrot-2'nin yapısı Şekil 4.4'te verilmiştir. Fotoelektrot-2 yapısında engelleyici katman filmi olarak daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen katkısız TiO₂ veya Nb katkılı TiO₂ yarıiletken ince filmler kullanılmıştır.

Fotoelektrot-1 yapısını elde etmek için FTO kaplı cam taban üzerine doktor blade yöntemi ile 2 kat m-TiO₂ film kaplanmıştır. FTO/m-TiO₂ yapısı, hazırlanan N719 boya çözeltisine dik olarak daldırılarak 3 saat, 4 saat, 5 saat ve 24 saat ayrı ayrı bekletilerek hazırlanmıştır. Böylelikle Fotoelektrot-1 yapısı elde edilmiştir.

N719 Boya
m-TiO ₂
FTO
Cam

Şekil 4.3. Fotoelektrot-1'in yapısının şematik gösterimi

Fotoelektrot-2 yapısı, ilk olarak FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile katkısız veya Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman elde edilmiş, daha sonra FTO/engelleyici katman üzerine doktor blade yöntemi ile 2 kat m-TiO₂ film kaplanmış, ardından FTO/engelleyici katman/m-TiO₂ yapısı 24 saat N719 boya çözeltisinde bekletilerek elde edilmiştir.

N719 Boya
m-TiO ₂
Katkısız ve Nb katkılı TiO ₂ engelleyici katman
FTO
Cam

Şekil 4.4. Fotoelektrot-2'nin yapısının şematik gösterimi

4.5. Elektrolit

Bu tez çalışmasında elde edilen boya duyarlı güneş hücrelerinde, fotouyarılmış boya moleküllerini indirgemek için Solaronix Iodolyte Z-150 marka elektrolit kullanılmıştır. Ürün, İyodür/triiyodür redoks çifti, 3-methoksipropyonitril çözücü, alkalibenzimidazole, thiocyanate eklentilerini içermektedir. Elektrolitin redoks konsantrasyonu 150 mM'dır.

4.6. Karşıt elektrot

Bu tez çalışmasında elde edilen boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak Platinyum kaplı FTO kullanılmıştır. Karşıt elektrot Pt ile kaplanmasında, Platinum kaynağı olarak Solaronix Platisol T marka macun kullanılmıştır. Macunun FTO alt taban üzerine kaplanması için doktor blade yöntemi kullanılmıştır. Kaplanması istenmeyen bölge Scotch Magic Bant kullanılarak maskelenmiştir. Bir miktar pasta FTO taban üzerine spatül yardımı ile aktarılmıştır. Temiz bir mikroskop camı blade olarak kullanılarak kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama işleminden sonra Pt film 30 dakika 475 °C'de hava ortamında Nabertherm marka fırın kullanılarak tavlansmıştır.

5. DSSC BİLEŞENLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde elde edilen metal katkılı boya duyarlı güneş hücrelerinin bileşenlerinin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

5.1. Karakterizasyon Yöntemleri

Bir malzemenin özelliklerini belirlemenin yöntemlerinden biri, o malzemenin üzerine dalgaboyunu bildiğimiz elektromanyetik dalgalar gönderip bu elektromanyetik dalgaların malzeme ile nasıl etkileştiğini incelemektir. Gönderdiğimiz ışığın dalgaboyuna veya özelliklerine bağlı olarak malzeme-elektromanyetik dalga etkileşimi sonucu ortaya çıkan veriyi kullanarak malzemenin farklı özellikleri hakkında bilgi edinebiliriz. Malzemelerin yapısal özelliklerini belirlemek için x-ışını kırınımı, Raman, yansıtma spektroskopisi, optik özelliklerini belirlemek için soğurma spektroskopisi, yüzey özelliklerini belirlemek için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning electron Microscopy, FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM) kullanılmıştır.

5.1.1. X-ışını kırınımı

Elde edilen katkısız TiO_2 ve Nb katkılı TiO_2 yarıiletken filmlerin kristalografik özellikleri x-ışını kırınımı yöntemi ile oda koşullarında belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenleri Bruker D8 Advance difraktometresinde oda sıcaklığında $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_α ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında $0,1$ derecelik adımlarla elde edilmiştir.

5.1.2. Soğurma spektroskopisi ve optik bant aralığının belirlenmesi

Elde edilen katkısız TiO_2 ve Nb katkılı TiO_2 yarıiletken filmlerin optik özellikleri fotospektroskopik yöntemler ile belirlenmiştir. Bu kapsamda malzemelerin soğurma (absorbance), geçirgenlik (transmittance) ve yansıtıcılık (reflectance) spektrumları Shimadzu Solid Spec – 3700 DUV Spectrophometer cihazı ile oda koşullarında 200-3300 nm dalgaboyu aralığından alınmıştır.

Filmlerin elde edilen temel soğurma spektrumu verileri kullanılarak bant yapıları belirlenmiş ve optik yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Bunun için her bir ince film için elde edilen temel soğurma spektrumu verilerinden yararlanarak değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ grafiği çizilmiştir. n sabiti yerine izinli doğrudan geçişler için $1/2$, izinsiz doğrudan

geçişler için 3/2, izinli indirek geçişler için 2 ve izinsiz indirek geçişler için 3 değerleri yazılır. Çizilen grafiklerde değişimin doğrusal olduğu kısımda çizilen doğrunun $(ah\nu)^{1/n}=0$ 'da kestiği noktaya karşılık gelen enerji değeri o malzemenin optik yasak enerji aralığı değerini verir.

5.1.3. Raman ve FTIR spektroskopisi

Elde edilen katkısız TiO_2 ve Nb katkılı TiO_2 yarıiletken filmlerin moleküler bağ yapısı oda sıcaklığında Raman spektroskopisi ve FTIR spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Raman ölçümleri, oda koşullarında Witec Alpha 300 R μ -Raman, fotoluminesans (PL) spektroskopisi, Zeiss, 50X mikroskop objektifi ve 532 nm sürekli dalga lazerden oluşan sistem kullanılarak 200-1500 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. FTIR ölçümleri, oda koşullarında Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer cihazı ile 550-1400 cm^{-1} aralığına karşılık gelen parmak izi bölgesinde gerçekleştirilmiştir.

5.1.4. Alan emisyonlu taramalı elektron ve atomik kuvvet mikroskopisi

Elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO_2 yarıiletken filmlerin yüzey özelliklerini belirlemek için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi ve atomik kuvvet mikroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Yüzey özelliklerini belirlemek için Zeiss Ultra Plus ve Ambios Q-Scope cihazları kullanılmıştır. FESEM ölçümleri, 5 kV çalışma voltajında SE2 detektör kullanılarak yapılmıştır. FESEM ölçümünden önce yarıiletken filmler Au-Pd ile kaplanmıştır. AFM ölçümlerinde görüntü 4 μm x 4 μm 'luk bir alandan 4 Hz tarama hızı ile alınmıştır.

5.1.5. Kalınlıkların belirlenmesi

Elde edilen katkısız TiO_2 ve Nb katkılı TiO_2 yarıiletken filmlerin kalınlıkları, filmin kalınlığına göre iki farklı yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen ince filmlerin kalınlıkları spektroskopik yansıma ölçüm yöntemi kullanılarak FILMETRICS F20 Thin-Film Analyzer cihazı ile belirlenirken, kalın filmler için tartım yöntemi ile hesaplanmıştır.

FTO kaplı cam tabanlar üzerine TiO_2 pasta kullanılarak elde edilen filmlerin kalınlıkları tartım metodu ile bulunmuştur. Tartım işlemi maksimum 220 g tartabilen 0,1 mg hassasiyetli Shimadzu AY220 marka elektronik terazi ile yapılmıştır. Tartım işlemleri iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada, cam tabanlar depozisyonundan önce tartılmıştır. İkinci aşamada, üzerinde film üretilen aynı cam tabanlar tekrar tartılmıştır. İki tartım işlemi

arasındaki kütle farkı cam alttaban üzerinde oluşan filmin kütlesini vermektedir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları,

$$t_f = \frac{\Delta m}{S \rho_f} \quad (5.1)$$

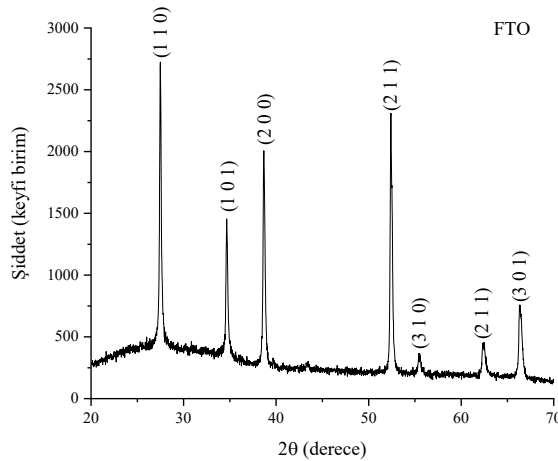
formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada Δm filmin kütlesini, ρ_f filmin yoğunluğunu ve S film kaplı cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiştir. Anataz TiO_2 filmi için yoğunluk değeri 3.78 g/cm^3 olarak alınmıştır (Niu vd., 2018).

5.2. Flor Katkılı Kalay Oksit Kaplı Cam Taban Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında alt taban olarak kullanılan FTO kaplı cam tabanların yapısal, optik, moleküler ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

5.2.1. Flor katkı kalay oksit kaplı cam tabanın x-ışını kırınım deseni

Temizleme işleminden geçirildikten sonra 250°C 'de ısıtıl işlem uygulanan FTO kaplı cam tabandan elde edilen x-ışını kırınım deseni Şekil 5.1'de verilmiştir. X-ışını kırınım deseninde farklı açı değerlerinde birden fazla pik gözlenmektedir. Kırınım desenlerinde birden fazla pik gözlenmesi, yapının polikristal olduğunu göstermektedir. Kırınım desenindeki piklerin tetragonal kristal yapısına sahip FTO'ya ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS No: 021-1250). X-ışını kırınım deseninde en şiddetli pik (1 1 0)'dir. Diğer piklerin (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 0), (3 0 1) düzlemlerine karşılık gelen pikler olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.1. FTO kaplı cam tabana ait x-ışını kırınım deseni

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yansıma şiddetinin aynı yapıya ait bağlı değeri olarak tanımlanan yapılanma katsayısı (Texture coefficient, TC) kullanılmıştır. Herhangi bir yapılanma katsayısı

$$TC(h\ k\ l) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{n} \left(\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)} \quad (5.2)$$

eşitliği ile verilir (Cullity ve Stock, 2014) Filme ait mevcut yansılardan en büyük şiddete sahip olan $(h\ k\ l)$ düzlemi o yapının tercihli yönelimini gösterir. FTO filme ait yapılanma katsayısı, $(1\ 1\ 0)$ düzlemi için 4,3 olarak hesaplanmıştır. Geçirgen iletken oksit yapısının kristal parametreleri x-ışını kırınımı verileri kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.1’de verilmiştir. Komşu ve paralel atomlar arası uzaklık d , Bragg yasası

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.3)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır (Cullity ve Stock, 2014). Burada n yansımanın mertebesini, λ kullanılan ışının dalgaboyunu d örgü parametresini, θ Bragg açısını temsil etmektedir.

Tablo 5.1. FTO kaplı cam tabandan elde edilen x-ışını kırınım verileri

Miller İndisleri (h k l)	Pik Pozisyonu (2 θ , derece)	d (Å)
(1 1 0)	27,50	3,24
(1 0 1)	34,68	2,58
(2 0 0)	38,70	2,33
(2 1 1)	52,44	1,74
(3 1 0)	55,71	1,65
(2 2 1)	62,44	1,48
(3 0 1)	66,40	1,41

Tetragonal yapı için örgü sabitleri

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.4)$$

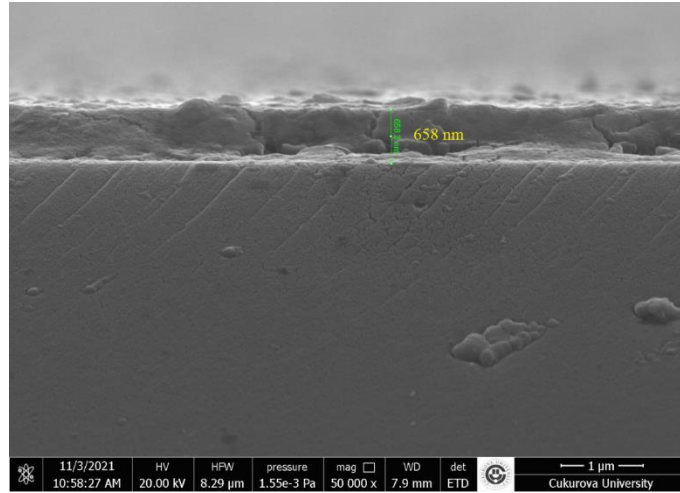
eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Örgü sabitleri (2 0 0) ve (2 1 1) piklerini kullanarak $a=4,65 \text{ Å}$, $c= 3,27 \text{ Å}$ bulunmuştur. Kristallerin tanecik boyutu Debye-Scherrer

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (5.5)$$

bağıntısı kullanılarak bulunmuştur (Cullity ve Stock,2014). Bu eşitlikte t tanecik çapını, B radyan cinsinden en şiddetli pikin yarı genişliğini, θ ise pikin en büyük değerine karşılık gelen açıyı derece cinsinden göstermektedir. Tanecik boyutu FTO filminden alınan x-ışını kırınım desenin yer alan 27,5 derecedeki pik için 33 nm olarak bulunmuştur. Sonuç literatür ile uyum içerisinde (Mehmood vd., 2017).

5.2.2. Flor katkılı kalay oksit kaplı cam tabanın kalınlığı

Cam taban üzerindeki FTO filmlerin kalınlık ölçümü FESEM mikroskobu ile yapılmıştır. FTO kaplı cam tabanın kesitinden alınan görüntü Şekil 5.2’de verilmiştir. Ölçüm sonucunda FTO filmlerin kalınlığı ortalama 658 nm olarak bulunmuştur.

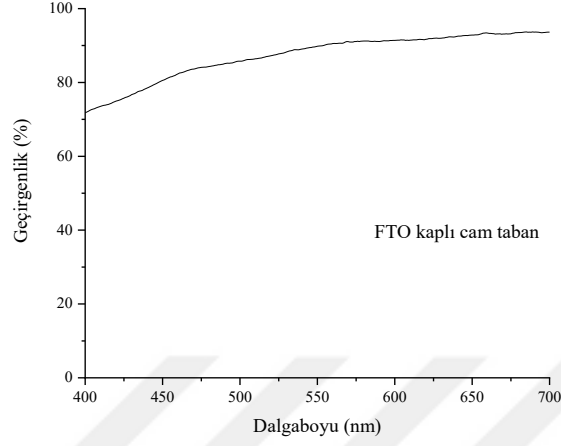


Şekil 5.2. FTO kaplı cam tabanların FESEM mikroskobu ile alınan kesit görüntüsü

5.2.3. Flor katkılı kalay oksit kaplı cam tabanın geçirgenlik spektrumu

FTO kaplı cam tabandan alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu Şekil 5.3’te verilmiştir. FTO kaplı cam tabanın geçirgenlik spektrumunun görünür bölgede %85

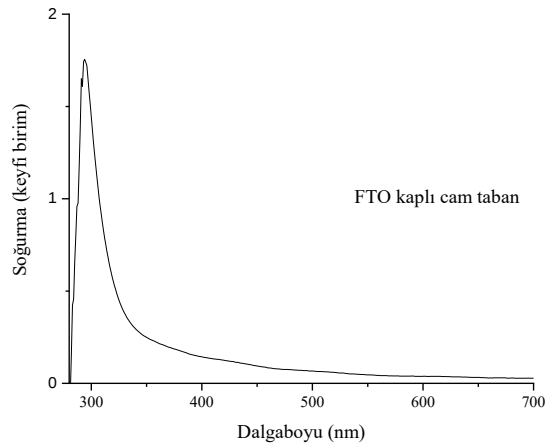
civarında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç güneş hücresi üzerine gelen görünür bölgedeki fotonların yaklaşık %85'inin enerji dönüşümünde kullanılabileceği anlamı taşımaktadır.



Şekil 5.3. FTO kaplı cam tabandan alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu

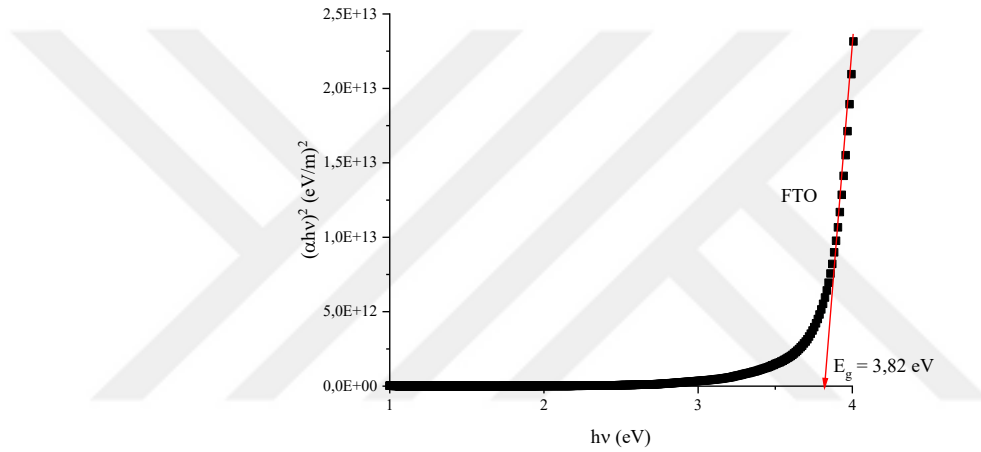
5.2.4. Flor katkılı kalay oksit kaplı cam tabanın soğurma spektroskopisi ve optik yasak enerji aralığı

FTO kaplı cam tabandan görünür bölgede alınan soğurma spektrumu ölçümü Şekil 5.4'te verilmiştir. FTO tabandan alınan soğurma-dalgaboyu değişim grafiğine göre soğurma, görünür bölgeden morötesine doğru artmış ve yaklaşık 350 nm'den itibaren hızlı bir artış göstermiştir. Soğurma değeri 293 nm civarında en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 5.4. FTO kaplı cam tabandan alınan temel soğurma spektrumu

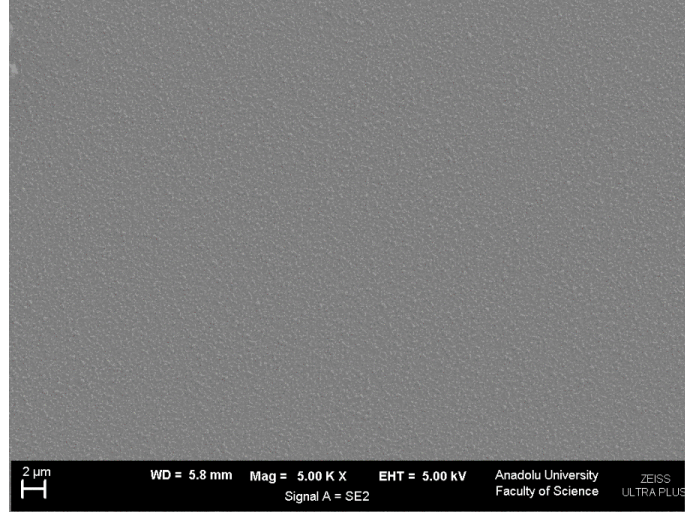
FTO kaplı cam tabandan elde edilen temel soğurma spektrumu verilerinden yararlanarak $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerde doğrusal bölgelere bakılmıştır. En iyi doğrusallığın $n=1/2$ değeri için elde edildiği görülmüştür. $n=1/2$ doğrusallığın sağlanması, FTO yarıiletken filmlerin direk bant geçişine sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekildeki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın değeri o materyalin optik yasak enerji aralığı değerini verir. Yapılan hesaplamalarla FTO kaplı cam tabanların yasak enerji aralığı 3,82 eV bulunmuştur.



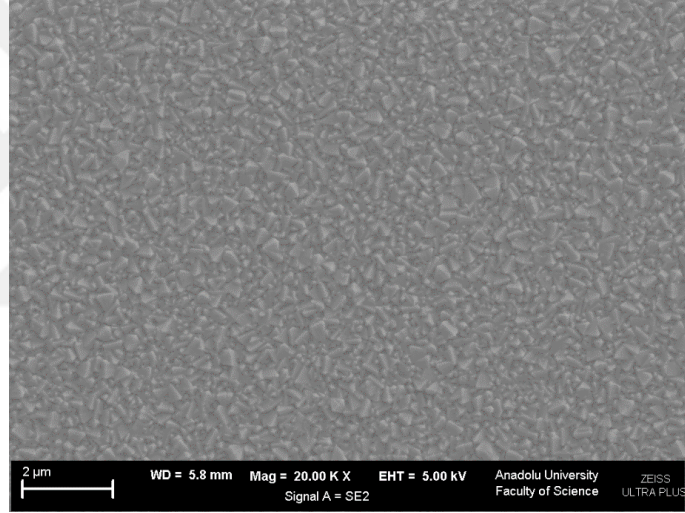
Şekil 5.5. FTO kaplı cam tabanda $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişimi

5.2.5. Flor katkılı kalay oksit kaplı cam tabanın alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ölçümleri

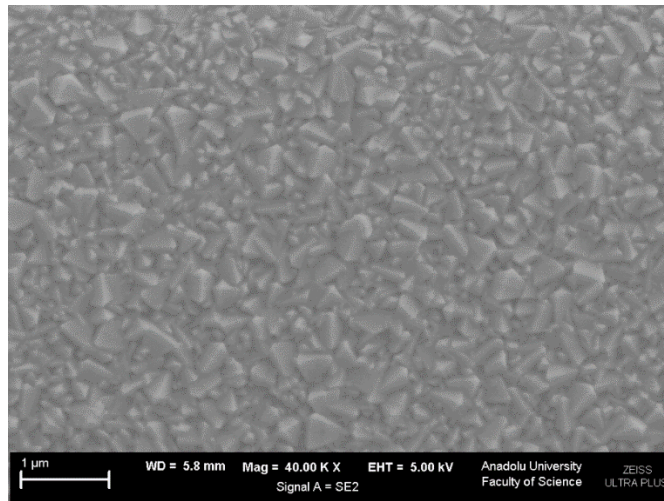
FTO kaplı cam tabanın FESEM görüntüleri 5 kX, 20 kX ve 40 kX büyütmede alınmış, sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Alınan FESEM görüntülerinden cam taban üzerine kaplanmış FTO yapılarının sürekli ve nanometre ölçeğinde tanecik boyutuna sahip olduğu söylenebilir. 40 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.8'de verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde FTO tabanın üçgen piramit benzeri yapılarından oluştuğu gözlenmiştir. FTO tabanın homojen bir şekilde kaplanmış olduğu ve film yüzeyinde çatlak olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.6. FTO tabandan 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü



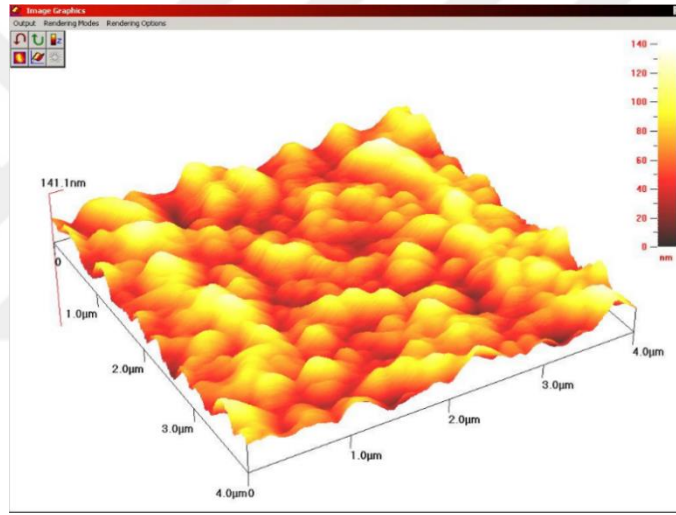
Şekil 5.7. FTO tabandan 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü



Şekil 5.8. FTO tabandan 40 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

5.2.6. Flor katkılı kalay oksit kaplı cam tabanın AFM görüntüleri

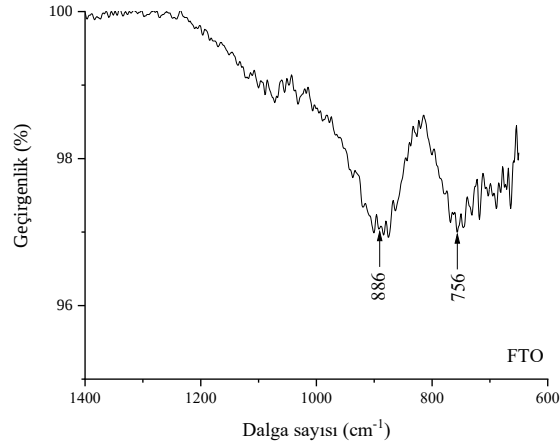
Boya duyarlı güneş hücresinde fotoelektrot ve karşıt elektrot için alttaban olarak kullanılan FTO kaplı cam tabandan alınan üç boyutlu AFM görüntüsü Şekil 5.9'da verilmiştir. Topografik olan şekil incelendiğinde tepe oluşumlarını belirten sarı bölgeler siyah çukurlardan daha fazla olduğu için örnek hemen hemen eş(homojen) dağılım göstermektedir. Sarı bölgelerin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Sarı kırmızımsı ve siyah noktaların varlığı FTO'nun yüzeyinin tam düzgün olmadığını göstermektedir. Şekilde en yüksek tepe ile en çukur bölge arasındaki yükseklik farkı 141,1 nm olup, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 20,84 nm'dir. Çarpıklık (Skewness) değeri 0,242 ve basıklık (Kurtosis) değeri-0,292'dir.



Şekil 5.9. FTO kaplı cam tabandan alınan 3 boyutlu AFM görüntüsü

5.2.7. Flor katkılı kalay oksit kaplı cam tabanın Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

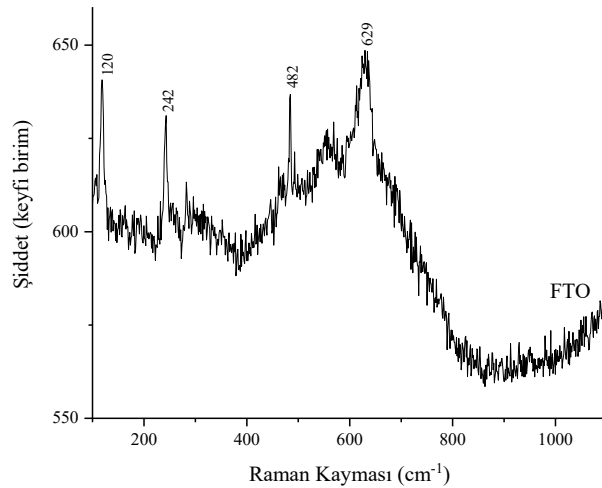
Bu tez çalışmasında alttaban olarak kullanılan FTO kaplı cam tabandan alınan FTIR spektroskopisi Şekil 5.10'da verilmiştir. Dalgasayısı-geçirgenlik grafiği incelendiğinde 886 cm⁻¹ ve 756 cm⁻¹ dalga sayısında soğurma pikleri görülmektedir. Bu piklerin Sn-O ve O-Sn-O moleküllerine ait gerilme (stretching) ve örgü (lattice) titreşimlerine ait olduğu belirlenmiştir (Chaisitsak, 2011).



Şekil 5.10. FTO kaplı cam tabandan alınan FTIR spektrumu

5.2.7. Raman spektroskopisi

FTO kaplı cam tabanın Raman spektroskopisi ölçüm sonucu Şekil 5.11’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde birden fazla keskin soğurma piki gözlenmektedir. 629 cm^{-1} (A_{1g}), 482 cm^{-1} (E_g), 120 cm^{-1} (B_{1g}) piklerinin SnO_2 aktif Raman titreşimlerine olduğu belirlenmiştir (Korjenic ve Raja, 2019). Şekilde bulunan 242 cm^{-1} (Eu) pikinin paralel kutuplanmaya bağlı IR aktif pik olduğu, aynı fazda kutuplanabilir belirlenmiştir (Geurts vd. 1984).



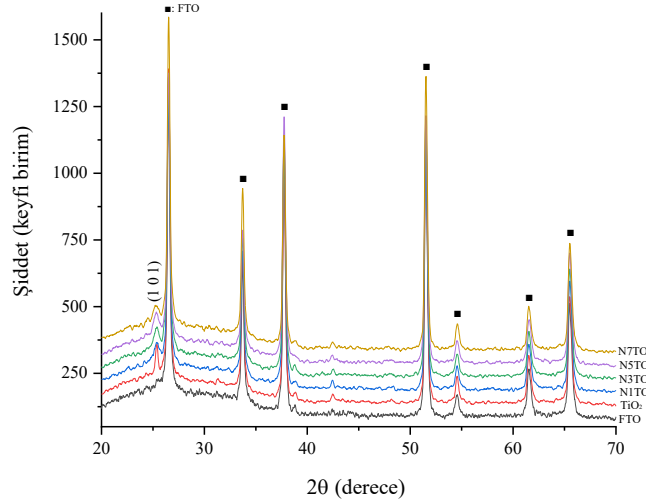
Şekil 5.11. FTO tabandan alınan Raman spektroskopisi

5.3. Katkısız ve Nb Katkılı TiO₂ Engelleyici Katman Karakterizasyonu

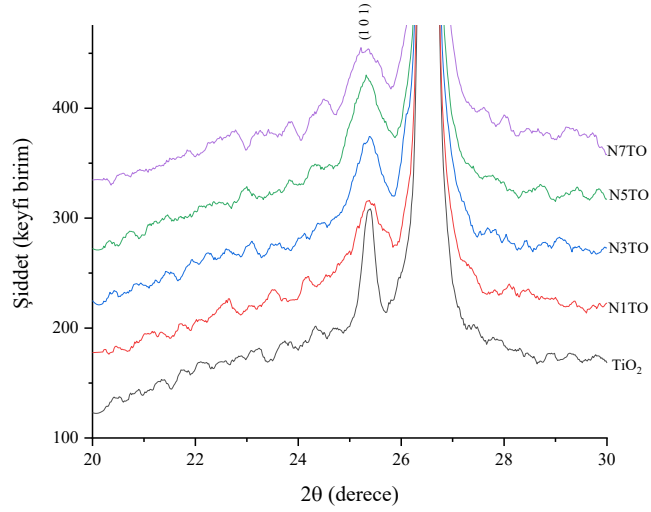
Tez kapsamında boya duyarlı güneş hücrelerinde engelleyici katman olarak kullanılmak üzere daldırarak kaplama yöntemi ile FTO kaplı cam taban üzerinde elde edilen katkısız TiO₂, %1 Nb katkılı TiO₂ (N1TO), %3 Nb katkılı TiO₂ (N3TO), %5 Nb katkılı TiO₂ (N5TO), %7 Nb katkılı TiO₂ (N7TO) ince filmlerin yapısal, optik ve yüzey özellikleri araştırılmıştır.

5.3.1. Katkısız ve Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman x-ışını kırınımı analizi

FTO kaplı cam taban üzerinde elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO₂ filmlere ait x-ışını kırınım desenleri Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te verilmiştir. Daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO₂ filmlerin kırınım deseninde farklı açılarında birden fazla pik gözlenmektedir. FTO piklerine ek olarak 25,3 derecede bir pik yer almaktadır. Bu pikin anataz fazında, tetragonal yapıda kristallenen TiO₂ yarıiletken malzemeye ait (1 0 1) karakteristik piki olduğu belirlenmiştir (JCPDS 21-1272). X-ışını kırınım deseninde Nb₂O₅ ve NbCl₅ gibi niobiyum türlerinin herhangi bir kristal fazının oluşumu saptanmamıştır.



Şekil 5.12. FTO tabanlar üzerindeki katkısız ve Nb katkılı TiO₂ filmlerden alınan x-ışını kırınım deseni



Şekil 5.13. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerdeki (1 0 1) kristal piki

Nb katkılı olarak elde edilen filmlerin kırınım desenlerinin tamamında Şekil 5.13'te görüldüğü gibi (1 0 1) piki yer almaktadır. Nb metali ile katkılanarak, elde edilen filmlerin de anataz fazında TiO_2 'nin karakteristik (1 0 1) pikine sahip olduğu görülmüştür. Titanyum dioksit filmin Nb metali ile katkılanması faz dönüşümüne sebep olmamıştır. Katkısız ve katkılı numunelerden alınan kırınım desenleri birlikte incelediğinde (1 0 1) anataz pikinin Nb katkı oranının artması ile genişlediği ve pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda, (1 0 1) piki artan katkı oranı ile d-aralığının arttığını gösteren daha küçük 2θ kırınım açısı değerine hafifçe kayma göstermiştir Veriler Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. TiO_2 filmlerin Nb katkılanması ile (1 0 1) pikindeki değişimler

	Pik şiddeti	FWHM	2 Theta	Değişim
TiO_2	307	0,26	25,38	
N1TO	265	0,45	25,35	0,03
N3TO	269	0,48	25,33	0,05
N5TO	275	0,48	25,31	0,07
N7TO	250	0,58	25,28	0,1

(1 0 1) pikinin oluştuğu açıdaki bu kaymanın sebebi Nb^{+5} 'nin (0.064 nm) Ti^{+4} 'ye (0.0605 nm) göre daha büyük iyonik yarıçapa sahip olmasıdır. Nb katkı iyonları örgüye stress uygulayacak ve bozulmaya yol açacaktır. Bu sebeple, (1 0 1) pik pozisyonunun

düşük açılara kayması, kısmen Nb atomlarının örgüye katkılандığıının ve Ti atomlarının yerine geçtiğinin bir göstergesidir (Y. Lu vd.,2016). Bu kayma tanecik boyutunun küçüldüğünü ve kristalleşmenin de zayıfladığını gösterir (D.Y. Lee vd., 2014; Yang vd., 2012). TiO₂'ye düşük miktarda Nb iyonu katkısının gerçekleştiği göz önüne alındığında, TiO₂ kristalinin elektriksel nötrlüğü kusurların oluşmasına neden olur. Bozulan anataz yapı ve yük dengesizliği iç gerilmeyle sonuçlanabilir. Benzer sonuçlar literatürde de mevcuttur (Alcaide vd., 2020; D. Y. Lee vd., 2013; An ve Anh, 2013). Tanecik boyutu Scherrer denklemi ile hesaplanmış ve Tablo 5.3'te verilmiştir. Katkılı filmlerin tanecik boyutlarının katkısız filmin tanecik boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir. Nb katkılarla oluşturulan boşlukların Nb'ye bağlı olması gerekir. Tanecik büyümesi, gözeneklerden tane sınırlarına boşlukların örgü difüzyonunu içerdiğinden, Nb katkı iyonları boşlukların hareketliliğini azaltabilir ve tane sınırlarının yakınında yoğunlaşarak daha küçük tane boyutuna neden olabilirler (Alcaide vd., 2020). X-ışını kırınımı analizi sonucu, Nb iyonlarının TiO₂ kristal örgüsünde Ti iyonlarının yerine geçerek örgüye başarılı bir şekilde katkılандığını gösterir. Benzer sonuçlar literatürde de mevcuttur (Rajamanickam vd., 2017; Lee vd., 2013)

Tablo 5.3. Katkısız ve Nb katkılı filmlerin kristal boyutları

Engelleyici Katman	Kristal Boyutu (nm)
TiO ₂	23
N1TO	22
N3TO	22
N5TO	21

Katkı atomları örgüye dahil olabilirler. Katkı atomları ev sahibi atomun yerine geçebilir, atomlar arasına sıkışabilir veya her ikisi birlikte olabilir (Li vd.,2005). Farklı konumlardaki katkı atomları TiO₂'nin özellikleri üzerine farklı etkilere sahiptir. Kristalin elektronik yapısının ve soğurma veriminin değişmesine katkıda bulunan çoğunlukla ev sahibi atomun yerine geçen katkı iyonlarıdır. Katkı atomlarının konumu ve konumuna göre bağlanma konfigürasyonlarını teorik olarak tahmin etmek zordur. Katkı atomlarının koordinasyon ortamı, iyon yarıçapları ve konsantrasyon gibi katkı maddelerinin doğasından olduğu kadar sentez yönteminden de etkilenir. Ev sahibi iyonlarla karşılaştırılabilir boyutlara sahip katkı iyonları için, çok daha büyük veya çok daha küçük

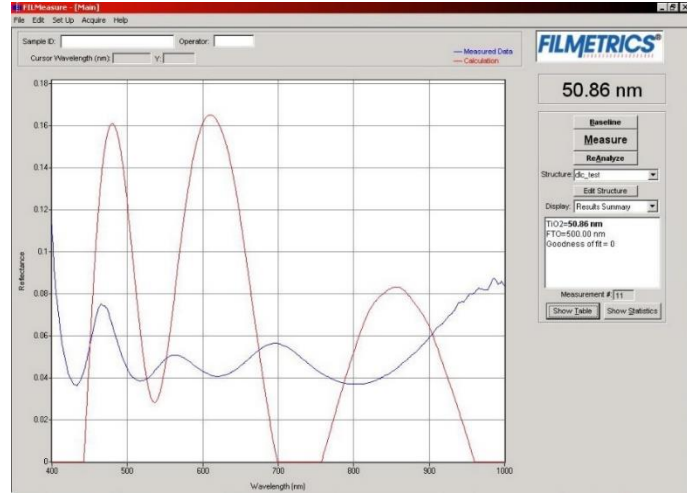
yarıçaplara sahip katkı iyonlarının aksine, ev sahibi örgü noktalarını işgal etmenin onlar için daha kolay olacağı düşünülebilir. Termodinamik olarak, örgü içindeki katkı iyonlarının miktarı, katkı iyonlarının TiO_2 'de maksimum denge katı çözünürlük limiti ile sınırlandırılacaktır. Bu katkı iyonları, ev sahibi atomlarla elektronik bir eşleşme etkisi indükleyebilir ve yarı iletkenlerin bant aralığı içinde olası elektron durumlarını meydana getirebilir.

5.3.2. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların kalınlıkları

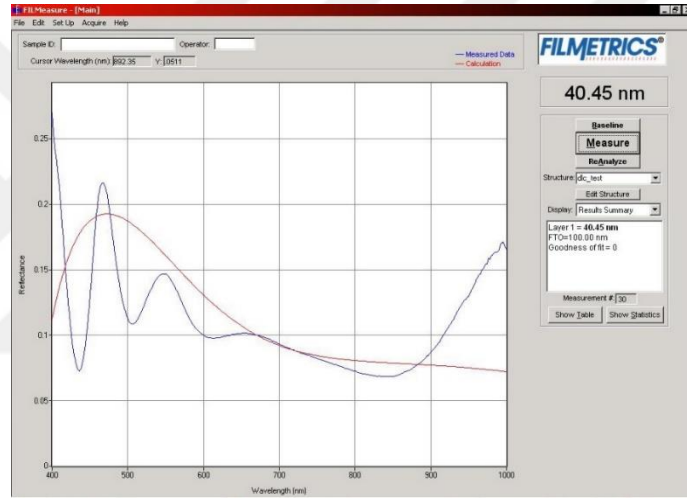
Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 film kalınlıkları spektroskopik yansıma yöntemi ile belirlenmiştir. Film kalınlıkları FILMETRICS F20 Thin-Film Analyzer cihazının yazılımı ile hesaplanmıştır. Cihazın yazılımına cam taban üzerindeki FTO film kalınlığı için 500 nm, TiO_2 kırınım indisi için 2,8 verileri girilmiştir. Kalınlıklar bu veriler kullanılarak cihaz tarafından hesaplanmıştır. Spektroskopik yansıma ölçümlerinden alınan görüntüler Şekil 5.14-18 verilmiştir. Katkısız TiO_2 film kalınlığı yaklaşık 51 nm olarak bulunmuştur. Nb metali ile katkılanan TiO_2 filmlerde film kalınlıklarının Şekil 5.19'da görüldüğü gibi hemen hemen aynı kaldığı belirlenmiştir. %3 katkılı film en düşük kalınlığa sahiptir.



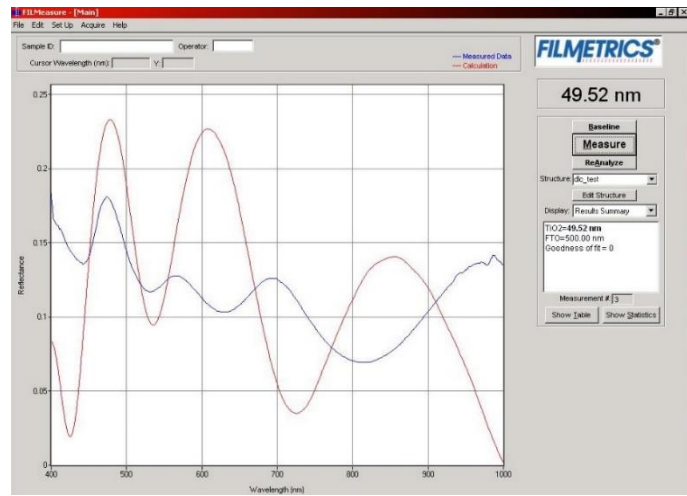
Şekil 5.14. FTO taban üzerine kaplanan katkısız TiO_2 film kalınlığı



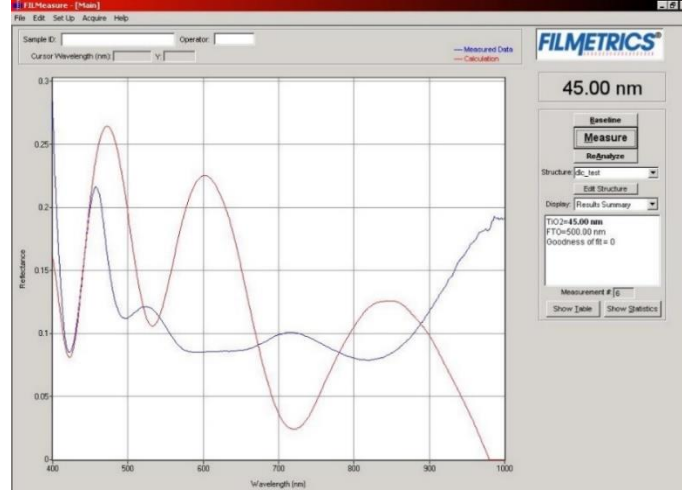
Şekil 5.15. FTO taban üzerine kaplanan NITO film kalınlığı



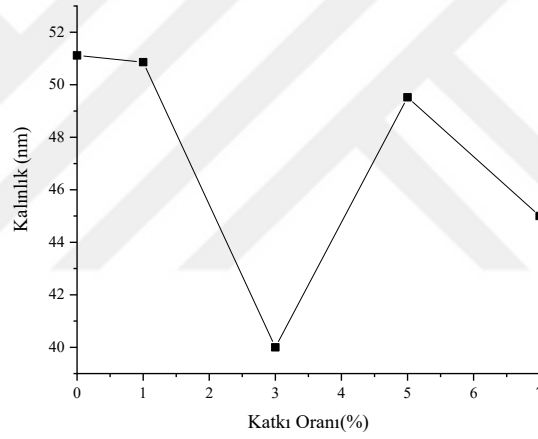
Şekil 5.16. FTO taban üzerine kaplanan N3TO film kalınlığı



Şekil 5.17. FTO taban üzerine kaplanan N5TO film kalınlığı



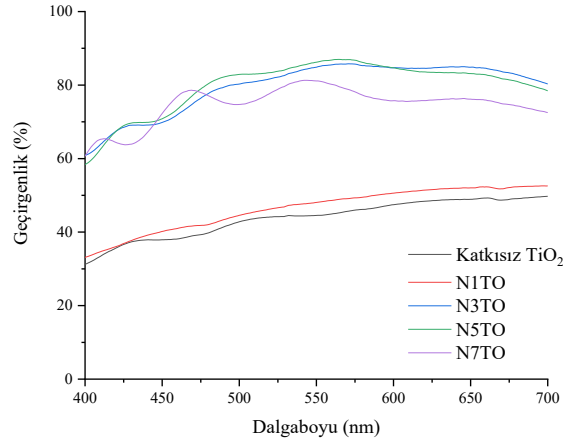
Şekil 5.18. FTO kaplı cam taban üzerine kaplanan N7TO film kalınlığı



Şekil 5.19. Film kalınlıklarının katkı oranı ile değişimi

5.3.2. Katkısız ve Nb katkılı TiO₂ engelleyici katmanların geçirgenlik spektroskopisi

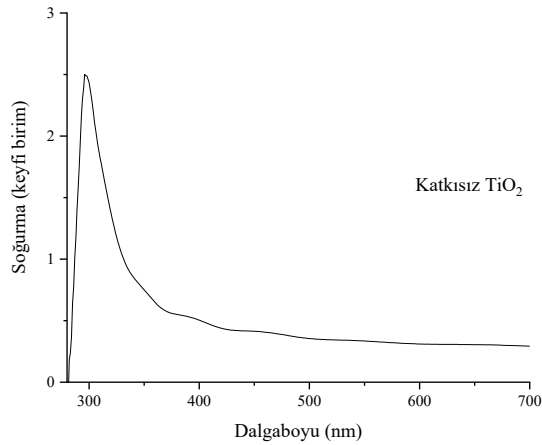
Katkısız ve Nb katkılı TiO₂ filmlerden alınan geçirgenlik spektrumu Şekil 5.20’de verilmiştir. Dalgaboyu-geçirgenlik değişimi incelendiğinde geçirgenliğin katkılama oranı ile önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. Katkısız ve %1 katkılı filmde geçirgenlik hemen hemen aynı ve ortalama %40 civarındadır. Katkı oranı %1’in üzerine çıktığında geçirgenlikte dikkate değer bir artış gözlenmiştir. %3 ve %5 katkılarda geçirgenlik birbirine yakın ve ortalama %80 civarında oldukça yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Katkı miktarı %7’de geçirgenlikte azalma gözlenmiş ve ortalama %70 civarında olduğu belirlenmiştir. %1 Nb katkılı TiO₂ hariç diğer optik homojenliği ve yüzeyin tekdüzeliğini doğrulayan girişim saçakları sergiler.



Şekil 5.20. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 ince filmlerden alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu

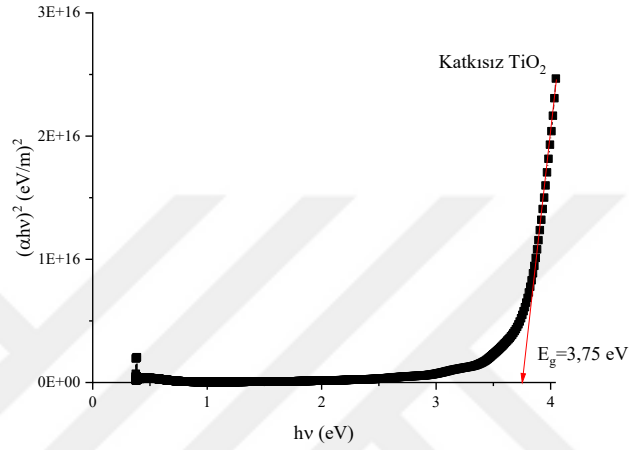
5.3.4. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların soğurma spektroskopisi ve optik yasak enerji aralığı

FTO kaplı cam tabanlar üzerinde elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerden alınan verilerden yararlanılarak malzemelerin bant yapıları belirlenmiş, optik yasak enerji aralıkları hesaplanmıştır. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerin yasak enerji aralığının belirlenmesi için $(ah\nu)^{1/n} \sim h\nu$ grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerde doğrusal bölgelere bakılmıştır. Tüm örneklerde en iyi doğrusallığın $n=1/2$ değeri için elde edildiği görülmüştür. $n=1/2$ değerinde doğrusallığın sağlanması, katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerin direk bant geçişine sahip olduğunu göstermektedir.



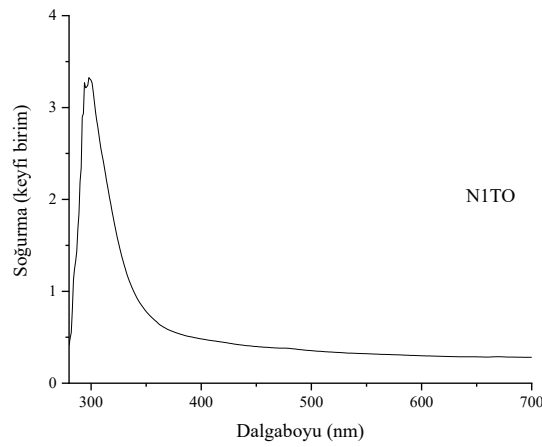
Şekil 5.21. FTO taban üzerinde elde edilen katkısız TiO_2 numuneye ait soğurma spektrumu

Katkısız olarak elde edilen TiO₂ filmin soğurma spektrumu ölçümü Şekil 5.21’de verilmiştir. FTO taban üzerinde elde edilen üretilen TiO₂ ince filmin soğurma-dalgaboyu değişim grafiğine göre soğurma, görünür bölgeden morötesine doğru sürekli artmış, yaklaşık 390 nm’den itibaren hızlı bir artış göstermiştir. Soğurma değeri 283 nm civarında en yüksek değere ulaşmıştır.



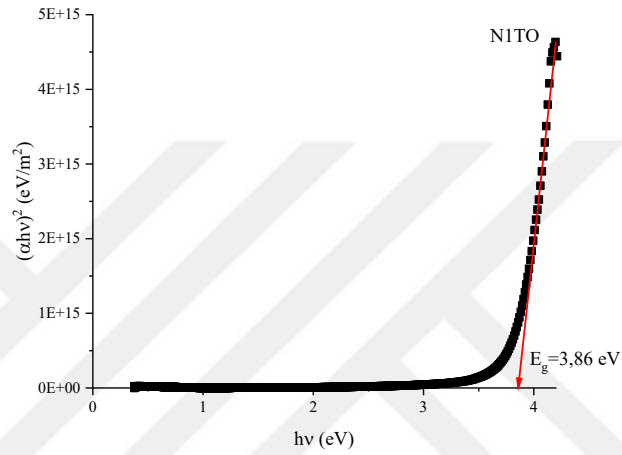
Şekil 5.22. FTO taban üzerine elde edilen katkısız TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi

FTO taban üzerine 1 dk. depozisyon süresi ile 5 kat olarak elde edilen katkısız TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi Şekil 5.22’de verilmiştir. Film optik yasak enerji aralığı yapılan hesaplamalar ile 3,75 eV olarak bulunmuştur.



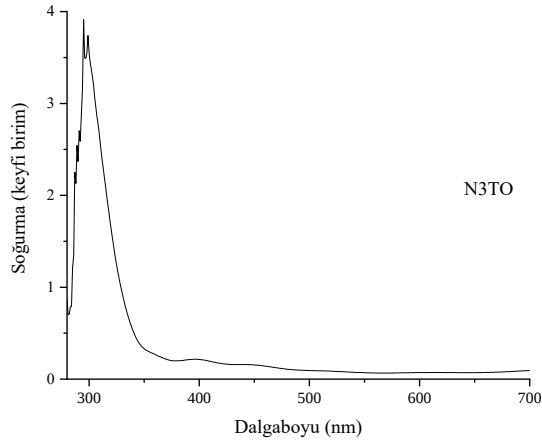
Şekil 5.23. FTO taban üzerine elde edilen %1 Nb katkılı TiO₂ numuneye ait soğurma spektrumu

FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 yarıiletken filmin soğurma spektrumu ölçümü Şekil 5.23'te verilmiştir. FTO taban üzerinde Nb metali ile katkılanarak elde edilen TiO_2 yarıiletken ince filmin soğurma-dalgaboyu değişim grafiğine göre soğurma, 700 nm'den 500 nm'ye kadar hemen hemen sabit kalmış ve yaklaşık 500 nm değerinden itibaren bir artış göstermiştir. Soğurma değeri 297 nm civarında en yüksek değere ulaşmıştır.



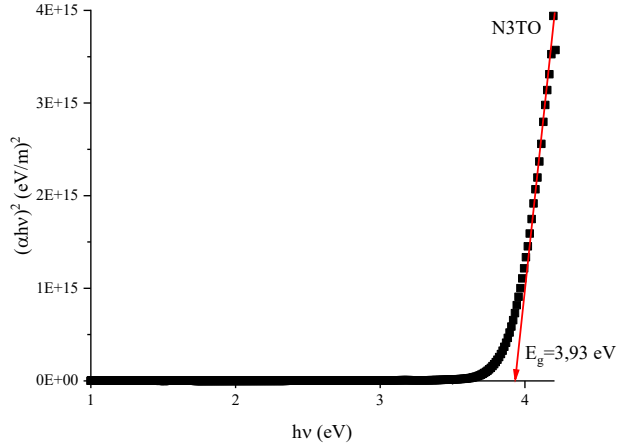
Şekil 5.24. FTO taban üzerine elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi

FTO taban üzerine 1 dakika depozisyon süresi ile 5 kat olarak elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi Şekil 5.24'te verilmiştir. Yapılan hesaplamalarla filmin yasak enerji aralığı 3,86 eV bulunmuştur. TiO_2 yarıiletken ince film elde etmek için hazırlanan çözeltiye hacimce %1 Nb katkılanması filmin yasak enerji aralığı değerini arttırmıştır.



Şekil 5.25. FTO taban üzerine 5 kat olarak elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 numuneye ait soğurma spektrumu

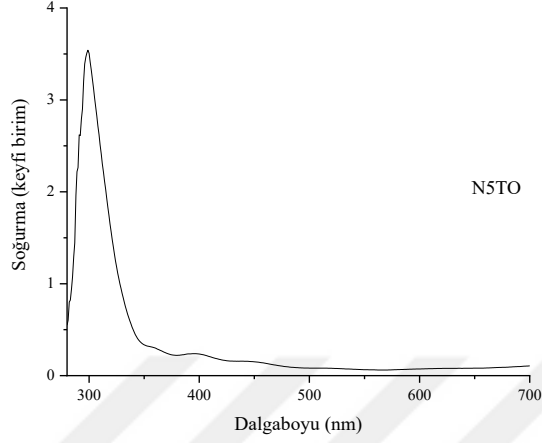
FTO taban üzerine elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 filmin soğurma spektrumu ölçümü Şekil 5.25'te verilmiştir. FTO taban üzerinde elde edilen üretilen TiO_2 ince filmin soğurma-dalgaboyu değişim grafiğine göre soğurma, 700 nm'den 400 nm'ye kadar hemen hemen sabit kalmış ve yaklaşık 350 nm'den itibaren hızlı bir artış göstermiştir. Soğurma değeri 297 nm civarında en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 5.26. FTO taban üzerine elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi

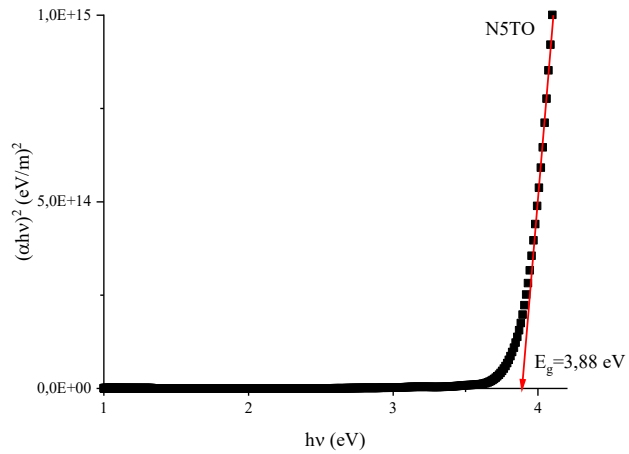
FTO taban üzerine 1 dk depozisyon süresi ile 5 kat olarak elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi Şekil 5.26'da verilmiştir. Yasak enerji aralığı yapılan hesaplamalarla 3,93 eV bulunmuştur. TiO_2 yarıiletken ince film elde etmek için

hazırlanan çözeltiye hacimce %3 Nb katkılanması filmin yasak enerji aralığı değerini arttırmıştır.



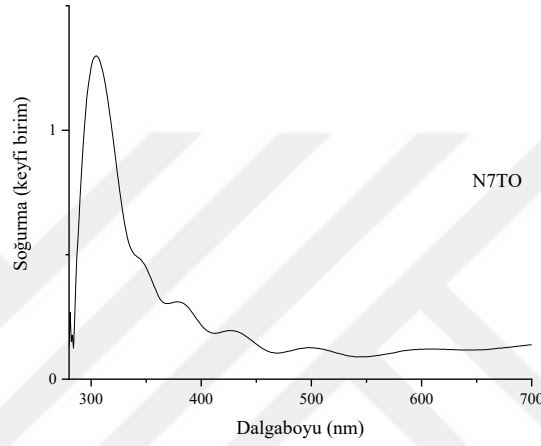
Şekil 5.27. FTO taban üzerine 5 kat olarak elde edilen %5 Nb katkılı TiO_2 numuneye ait soğurma spektrumu

FTO taban üzerine elde edilen %5 Nb katkılı TiO_2 filmin soğurma spektrumu ölçümü Şekil 5.27’de verilmiştir. FTO taban üzerinde elde edilen üretilen TiO_2 ince filmin soğurma-dalgaboyu değişim grafiğine göre soğurma, görünür bölgeden morötesine doğru 400 nm’ye kadar hemen hemen sabit kalmış ve yaklaşık 350 nm’den itibaren hızlı bir artış göstermiştir. Soğurma değeri 297 nm civarında en yüksek değere ulaşmıştır.



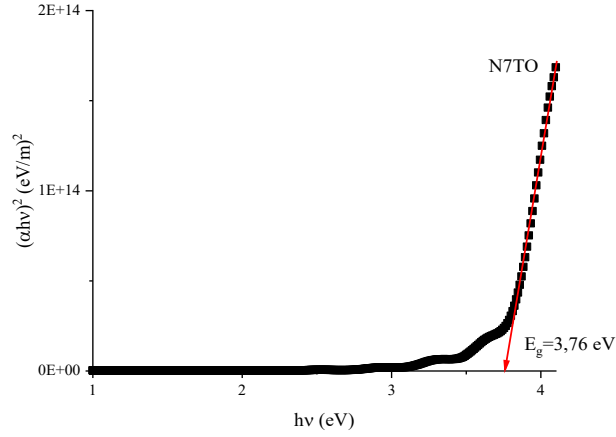
Şekil 5.28. FTO taban üzerine elde edilen %5 Nb katkılı TiO_2 filmde $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişimi

FTO taban üzerine 1 dk depozisyon süresi ile 5 kat olarak elde edilen %5 Nb katkılı TiO₂ filmde $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu)$ değişimi Şekil 5.28’de verilmiştir. Şekildeki grafiğin lineer kısmının $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ ’da kestiği nokta 3,88 eV bulunmuştur. Deneyde TiO₂ yarıiletken ince film elde etmek için hazırlanan çözeltiye hacimce %5 Nb malzemesi eklenmesinin filmin yasak enerji aralığını %3 Nb katkılı TiO₂ filmine göre arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 5.29. FTO taban üzerine 5 kat olarak elde edilen %7 Nb katkılı TiO₂ filme ait soğurma spektrumu

FTO taban üzerine elde edilen %7 Nb katkılı TiO₂ filmin soğurma spektrumu ölçümü Şekil 5.29’da verilmiştir. FTO taban üzerinde elde edilen üretilen TiO₂ ince filmin soğurma-dalgaboyu değişim grafiğine göre soğurma, görünür bölgeden morötesine doğru 400 nm’ye kadar sabit kalmış ve yaklaşık 350 nm’den itibaren hızlı bir artış göstermiştir. Soğurma değeri 297 nm civarında en yüksek değerine ulaşmıştır.



Şekil 5.30. FTO taban üzerine elde edilen %7 Nb katkılı TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi

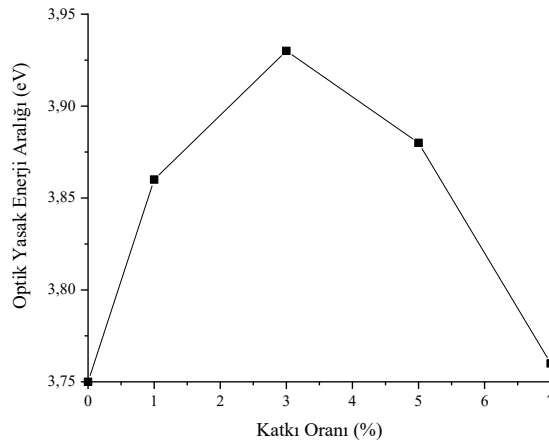
FTO taban üzerine 1 dk depozisyon süresi ile 5 kat olarak elde edilen %7 Nb katkılı TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi Şekil 5.30'da verilmiştir. Yapılan hesaplamalarla 3,76 eV bulunmuştur. Deneyde TiO₂ yarıiletken ince film elde etmek için hazırlanan çözeltiye hacimce %7 Nb katkılanması filmin yasak enerji aralığı değerini katkısız TiO₂ filme göre arttırdığı belirlenmiştir.

Tüm filmler görünür bölgede yaklaşık 400 nm'nin altında güçlü bir soğurma sergiler. Nb katkısı artırıldığında, görünür ışığın soğurma yoğunluğu %3 katkı oranında artarak en büyük değerine ulaşırken %5 katkı oranı ile artış eğilimi tersine dönerek azalma göstermiş ve %7 katkı oranında en küçük değerini almıştır. Literatürdeki bir çalışmada da tersi bir durum rapor edilmiştir. Düşük katkı konsantrasyonunda yasak enerji aralığı azalma gösterdikten sonra yüksek konsantrasyonda artmaya başlamasına rağmen külçe (bulk) değerinden hala küçük kalmıştır (Munir vd., 2016). %1 Nb katkılı film hariç diğer filmlerde yaklaşık 350-550 nm dalgaboyu aralığında yeni soğurma omuzları (absorption shoulder) gözlenmiştir. Görünür bölgedeki yeni soğurma omuzları yasak enerji aralığında yer alan TiO₂ ile ilgili kusur seviyelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (J. Li vd., 2008).

Nb katkılı TiO₂ için belirlenen optik yasak enerji aralıkları, malzemenin gerçek optik yasak enerji aralığı değildir. Bunlar dejenere yarıiletkenler olduğundan, Fermi enerji seviyesi, konumu serbest elektron yoğunluğuna bağlı olarak iletim bandı içinde yer alır. Böylece optik yasak enerji aralığı için verilen değerler, valans bandından iletkenlik bandındaki Fermi enerji seviyesine elektronların uyarılması ile ilgiliyken, malzemenin gerçek optik yasak enerji aralığı, elektronların valans bandının en üst seviyesinden iletim

bandının en alt seviyesine uyarılması ile ilgilidir. %7 Nb katkısına kadar soğurma kenarının daha yüksek foton enerjilerine kayması Şekil 5.31’de açıkça görülmektedir. Nb katkılamanın amacı TiO_2 ’de ekstra elektron oluşturmaktadır. TiO_2 ’nin optik yasak enerji aralığındaki artış Nb^{+5} katkı iyonları tarafından enjekte edilen ekstra taşıyıcılar, yapısal kusurun artma ve tanecik boyutundaki azalma ile açıklanabilir. Artan Nb katkısı ile optik yasak enerji aralığının artması Moss-Burstein etkisine atfedilir. Burada, taşıyıcı yoğunluğundaki artışa bağlı olarak Fermi enerji seviyesinin dejenere yarıiletkenin iletim bandına geçmesi, enerji bandı genişlemesine (kaymasına) yol açması kastedilmektedir.

Nb katkı oranı arttıkça optik yasak enerji aralığı artış göstermiş ve %3 katkı oranında 3.93eV ’luk en yüksek değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte %5 katkı oranı ile optik yasak enerji aralığı azalma göstermiş ve Şekil 5.31’de görüldüğü gibi %7 katkı oranında 3.75eV ’luk en küçük değerini alarak katkısız TiO_2 değerine yaklaşmıştır. Sato ve arkadaşlarının çalışmasında da benzer bir durum gözlenmiştir. Bu çalışmada optik yasak enerji aralığı %6,4 Nb katkısında en yüksek değerini aldıktan sonra artan katkı konsantrasyonunda azalmaya başlamıştır (Sato vd., 2007). Optik yasak enerji aralığının daha yüksek değerlere kayması da diğer araştırmacılar tarafından Moss-Burstein etkisi açısından gözlemlenmiş ve tartışılmıştır (Sato vd., 2007).



Şekil 5.31. Katkı oranına bağlı olarak yasak enerji aralığı değişimi

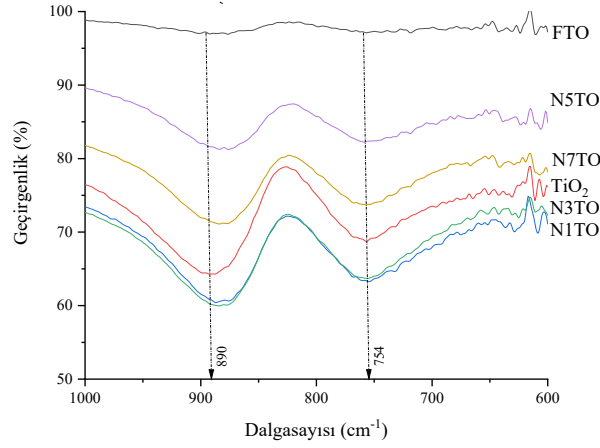
Katkı konsantrasyonun yasak enerji aralığına etkisi dikkate alınarak anataz TiO_2 ’de Nb katkısı için maksimum geçiş enerjisi ile ilgili kritik niyobyum konsantrasyonu olduğu sonucuna varılabilir. Bu kritik değer katkısı konsantrasyonuna göre optik yasak enerji aralığı değişimi verileri dikkate alındığında %3 olduğunu söyleyebiliriz (Peng vd., 2011).

Tüm katkı atomlarının örgü sitesindeki Ti'un yerine geçmediği bir gerçektir. TiO_2 stokiometrik olmayan bir bileşiktir. Yüksek katkı konsantrasyonu ekstra kristal kusurların kaynağıdır. Literatürde büyük ölçüde film elde edilme yöntemine bağlı olan oksijen boşluğu, Ti araya sıkışma, oksijen araya sıkışma ve Ti boşluğu dahil olmak üzere çeşitli türde kusurlar rapor edilmiştir(Safeen vd., 2017). Bu kusurlar serbest taşıyıcılar için tuzak durumları olarak davranırlar. Ayrıca, bu tuzak merkezleri, yeniden birleşme yoluyla taşıyıcı yük konsantrasyonunu azaltarak katkının etkisine karşı koyacaktır (Yadav vd., 2022). Ayrıca, nanokristallerin aliovalent katkılanması, kristaller içindeki diğer kusurların varlığı veya stokiometrik olmayan yüzey yoluyla yük kompenzasyonu ekstra elektronları sıklıkla ortaya çıkarmayacaktır (De Trizio vd., 2013). Bu sebepler %3'lük katkı konsantrasyonundan sonra yasak enerji aralığındaki azalmanın kaynağı olabilir.

Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 için yapılan literatür araştırmasında DC magnetron sızdırma yöntemi ile katkısız TiO_2 filmler için 3,3 eV, %2,5 Nb katkılı filmler için 3,5 eV $\pm 0,1$ elde edildiği bildirilmiştir (Gerspach vd., 2021). RF sızdırma yöntemi ile %6 oranında Nb ile katkılanan filmlerde optik bant aralığının azalan kalınlık ile arttığı, optik bant aralıklarının 3,13 eV- 3,6 eV aralığında değiştiği bildirilmektedir (Manwani ve Panda, 2022). Katkısız TiO_2 için 3,28 eV bulunan optik bant aralığının %7 katkılı numunelerde azalarak 3,18 eV olarak bulunmuştur.

5.3.5. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların FTIR spektroskopisi

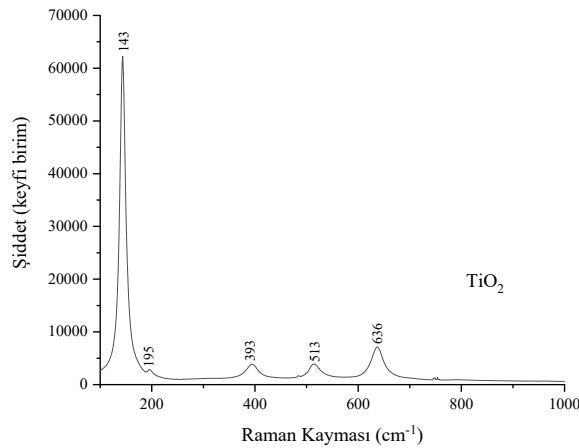
FTO taban üzerine elde edilen katkısız TiO_2 ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların FTIR spektroskopisi Şekil 5.32'de verilmiştir. Dalgasayısı-geçirgenlik değişimi incelendiğinde 880 cm^{-1} 'de ve 754 cm^{-1} 'de iki adet bant görülmektedir. $1000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan piklerin anataz TiO_2 'ye ait olduğu bildirilmektedir (Praveen vd, 2013). 880 cm^{-1} 'de bulunan pikin Nb-O gerilme titreşimlerine (Lü vd., 2010; Pan vd., 2005), 754 cm^{-1} 'de bulunan pikin Ti-O-Ti titreşimlerine (Nogueira vd. 2018; Aqeel vd., 2020) ait olduğu düşünülmektedir. Nb katkılı filmlerde katkısız TiO_2 'ye göre piklerin kırmızıya kaydığı, yapıda oluşan kusurlara bağlı düşen kristal kalitesi ile ilişkilendirilmiş, sonuçların x-ışını kırınımı sonuçları ile örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 5.32. FTO taban üzerinde elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO_2 numunelere ait FTIR spektrumu

5.3.6. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların Raman spektroskopisi

FTO taban üzerinde elde edilen katkısız TiO_2 numuneye ait Raman spektroskopisi Şekil 5.33'te görülmektedir. Şekilde 143 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 393 cm^{-1} , 513 cm^{-1} ve 636 cm^{-1} dalga sayılarında Raman pikleri yer almaktadır. Bu pikler anataz TiO_2 'ye ait A_{1g} (513 cm^{-1}), $2 B_{1g}$ ($393, 513\text{ cm}^{-1}$) ve $3 E_g$ ($143, 195, 636\text{ cm}^{-1}$) Raman aktif modlarıdır. Katkısız TiO_2 numunelerde karakteristik anataz fazına ait gerilme titreşimleri (A_{1g}) ve bükülme titreşimleri (E_g, B_{1g}) gözlenmiştir (Lubas vd., 2014; Seeger vd., 2016).

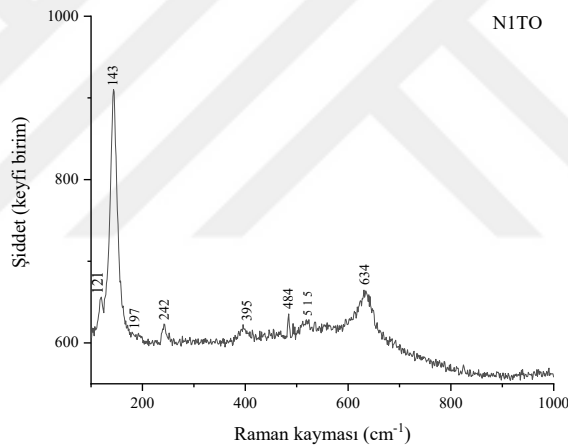


Şekil 5.33. FTO taban üzerinde elde edilen katkısız TiO_2 numuneye ait Raman spektrumu

FTO taban üzerinde elde edilen N1TO numuneye ait Raman Spektroskopisi Şekil 5.34'te görülmektedir. Raman kayması-şiddet değişimi incelendiğinde anataz

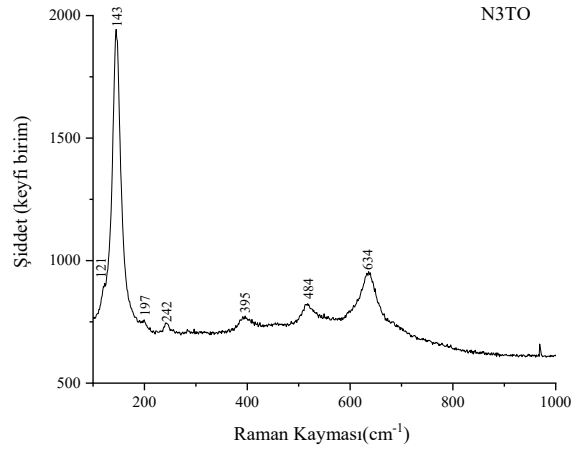
TiO₂'ye ait Raman aktif modları A_{1g}(515 cm⁻¹), 2 B_{1g}(395, 515 cm⁻¹) ve 3 E_g(143, 197, 634 cm⁻¹) yanı sıra Şekil 5.11'de görülen FTO tabana ait 121 cm⁻¹, 242 cm⁻¹, 484 cm⁻¹ dalgasayılarında pikler oluştuğu gözlenmektedir.

N1TO filmlerde katkısız TiO₂ filmlere göre pik şiddetinin azaldığı, pik genişliklerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum, yapıya eklenen Nb atomları ile Nb-O-Ti bağlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Şekil incelendiğinde katkısız TiO₂ ve N1TO'da 143 cm⁻¹ pikinin aynı değerde kaldığı, anataz TiO₂ pikleri olan 195 cm⁻¹, 393 cm⁻¹, 513 cm⁻¹ piklerinin N1TO'da 2 cm⁻¹ sağa kayarak 197 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 515 cm⁻¹'da pikler oluştuğu görülmektedir. 636 cm⁻¹ yer alan pikte 2 cm⁻¹ sola kayma Nb-O bağının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Piklerdeki kaymanın x-ışını kırınımı sonuçları ile benzer olarak küçülen kristal boyutunda düşünülmektedir (Su vd., 2015).



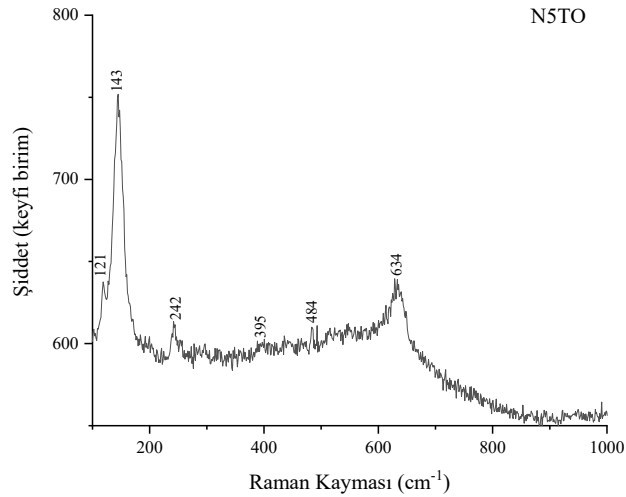
Şekil 5.34. FTO taban üzerinde elde edilen %1 Nb katkılı TiO₂ numuneye ait Raman spektrumu

FTO taban üzerinde elde edilen N3TO numuneye ait Raman spektroskopisi Şekil 5.35'te görülmektedir. Raman kayması-şiddet değişimi incelendiğinde anataz TiO₂'ye ait Raman aktif modları B_{1g}(395 cm⁻¹) ve 3 E_g(143, 197, 634 cm⁻¹) yanı sıra FTO tabana ait 121 cm⁻¹, 242 cm⁻¹, 484 cm⁻¹ dalga sayılarında piklerinin oluştuğu gözlenmektedir. N3TO filmlerde artan Nb katkısı ile N1TO filmlere göre pik şiddetinin ve genişliklerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.35. FTO taban üzerinde elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 numuneye ait Raman spektrumu

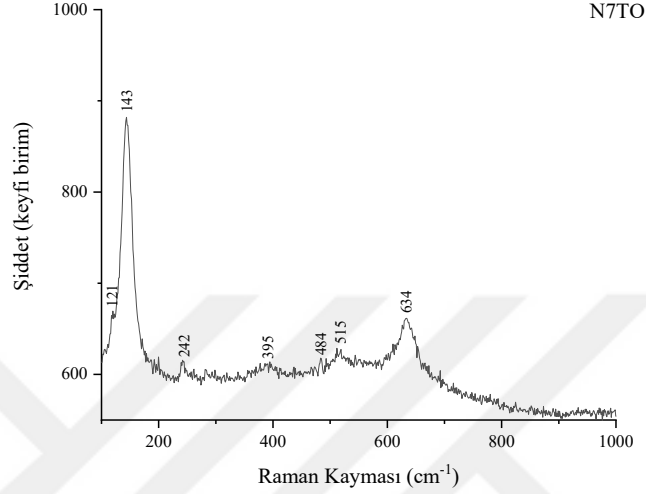
FTO taban üzerinde elde edilen N5TO numuneye ait Raman spektroskopisi Şekil 5.36’da görülmektedir. Raman kayması-şiddet değişimi incelendiğinde anataz TiO_2 ’ye ait Raman aktif modları B_{1g} (395 cm^{-1}) ve 2 E_g (143, 634 cm^{-1}) yanı sıra FTO tabana ait 121 cm^{-1} , 242 cm^{-1} , 484 cm^{-1} dalga sayılarında piklerin olduğu gözlenmektedir. N5TO artan katkılama yüzdesi ile numunelerde pik şiddeti azaldığı, genişliklerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.36. FTO taban üzerinde elde edilen %5 Nb katkılı TiO_2 numuneye ait Raman spektrumu

FTO taban üzerinde elde edilen N7TO numuneye ait Raman Spektroskopisi Şekil 5.37’de görülmektedir. Raman kayması-şiddet değişimi incelendiğinde anataz TiO_2 ’ye ait Raman aktif modları A_{1g} (515 cm^{-1}), 2 B_{1g} (395, 515 cm^{-1}) ve 3 E_g (143, 197, 634 cm^{-1})

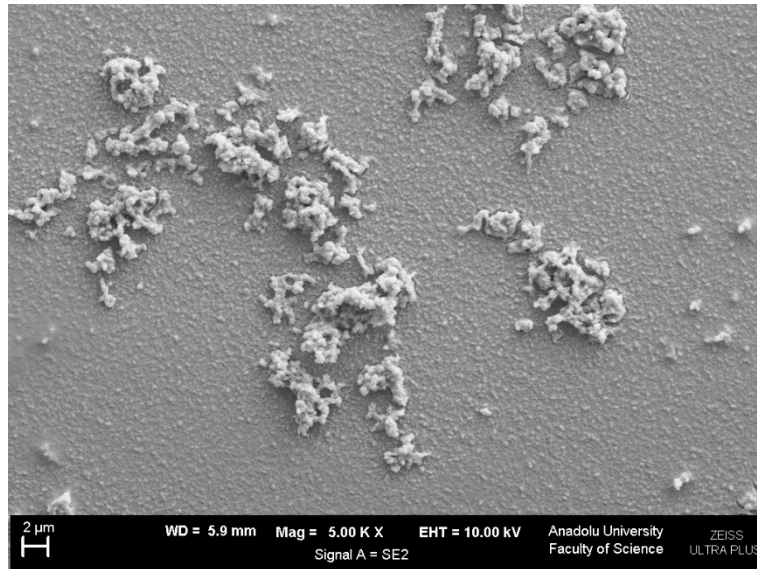
yanı sıra FTO tabana ait 121 cm^{-1} , 242 cm^{-1} , 484 cm^{-1} dalga sayılarında pikler olduğu gözlenmektedir. N7TO artan katkılama yüzdesi ile numunelerde pik şiddeti azaldığı, genişliklerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.37. FTO taban üzerinde elde edilen %7 Nb katkılı TiO_2 numuneye ait Raman spektrumu.

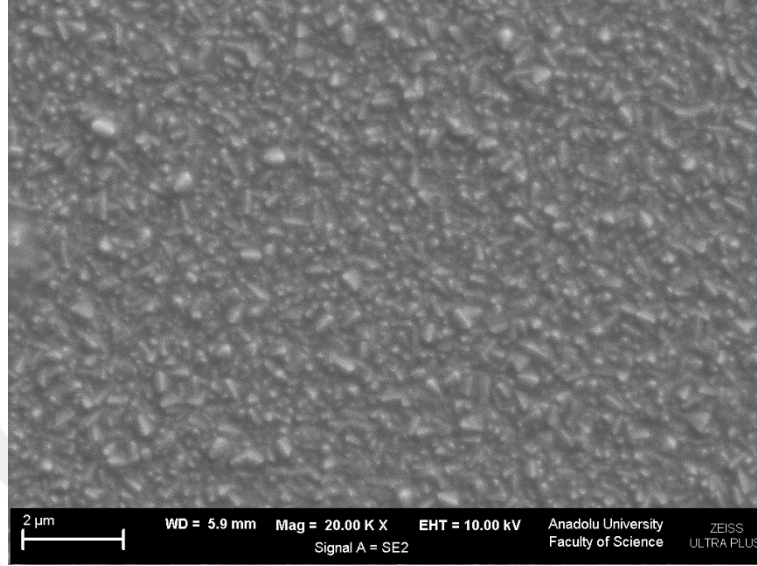
5.3.7. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların FESEM görüntüleri

FTO taban üzerine elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerin FESEM görüntüleri alınmıştır. Katkısız TiO_2 film yüzeyinden 5 kX büyütmede alınan görüntü Şekil 5.38’de verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde topaklanmalar halinde TiO_2 kristalleri görülmektedir.



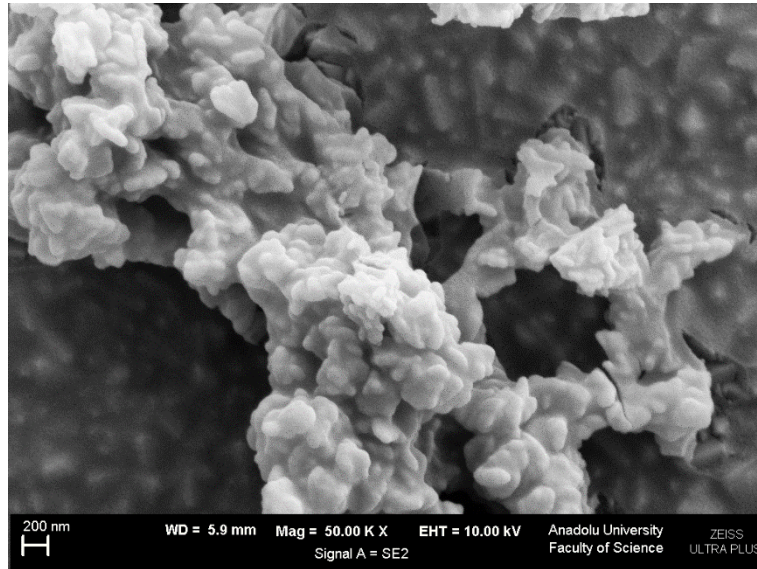
Şekil 5.38. Katkısız TiO_2 filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

Katkısız TiO_2 film yüzeyinden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.39’da verilmiştir. Görüntüden taban yüzeyinin homojen bir şekilde kaplandığını söyleyebiliriz.



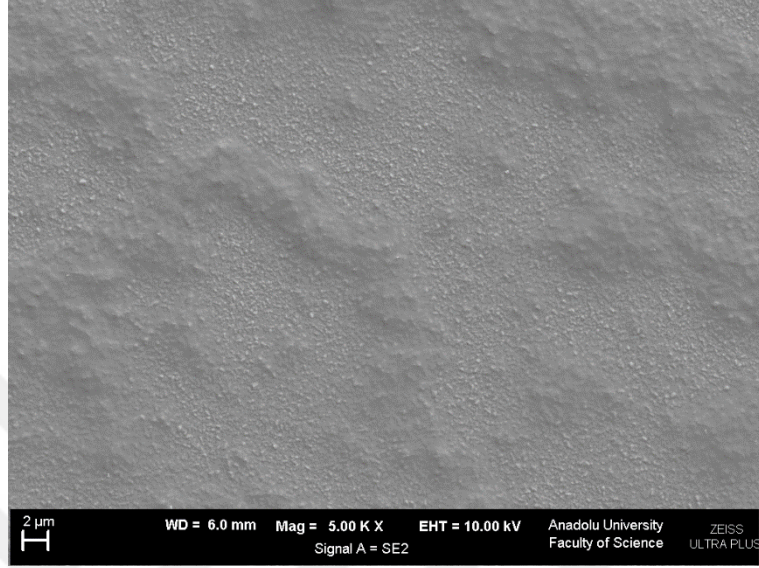
Şekil 5.39. Katkısız TiO_2 filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

Katkısız TiO_2 film yüzeyinden 50 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.40’da verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde film yüzeyinde oluşan farklı büyüklükteki TiO_2 kristalleri görülmektedir. 50 kX büyütmede kristal oluşumunun yoğun olduğu bölgelerde çatlaklara rastlanmaktadır.



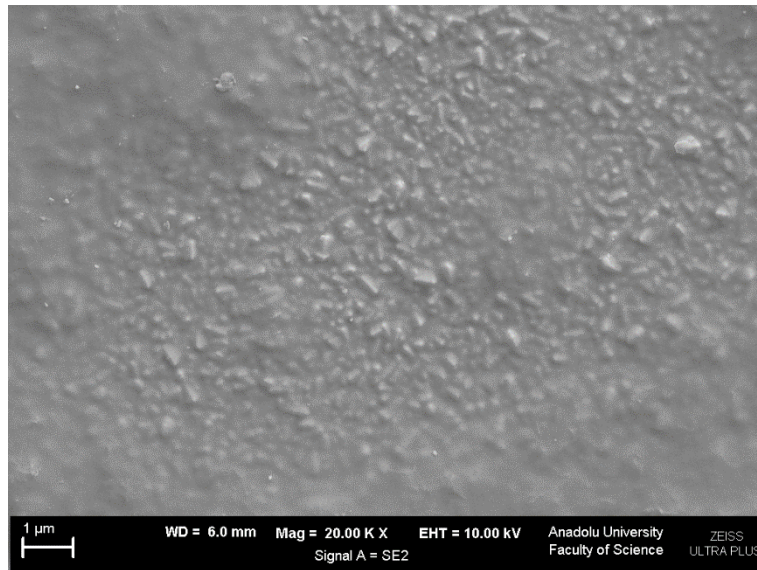
Şekil 5.40. Katkısız TiO_2 filminden 50 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 film yüzeyinden 5 kX büyütme alınan görüntü Şekil 5.41’de verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzey morfolojisinde süreklilik olduğu, yüzeyin düzgün bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir.



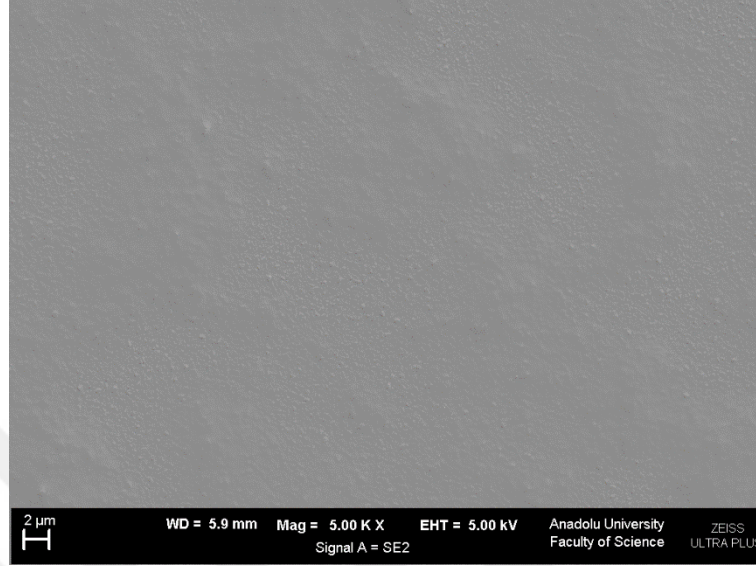
Şekil 5.41. %1 Nb katkılı TiO_2 filminden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 film yüzeyinden 20 kX büyütme alınan görüntü Şekil 5.42’de verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzey morfolojisinde süreklilik olduğu, yüzeyin düzgün bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir.



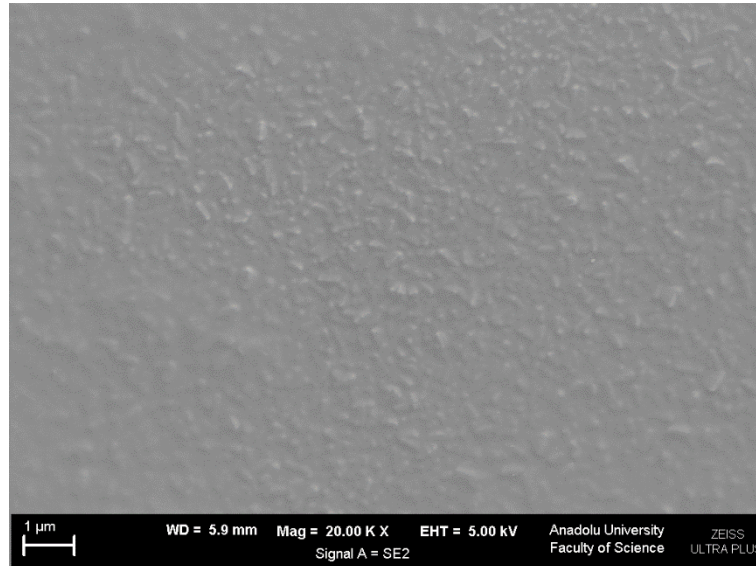
Şekil 5.42. %1 Nb katkılı TiO_2 filminden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

%3 katkılı TiO_2 ince filmden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.43'te verilmiştir. FESEM görüntüsünde FTO kaplı cam taban düzgün denebilecek, yoğun bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlak gözlenmemiştir.



Şekil 5.43. %3 Nb katkılı TiO_2 filmden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü.

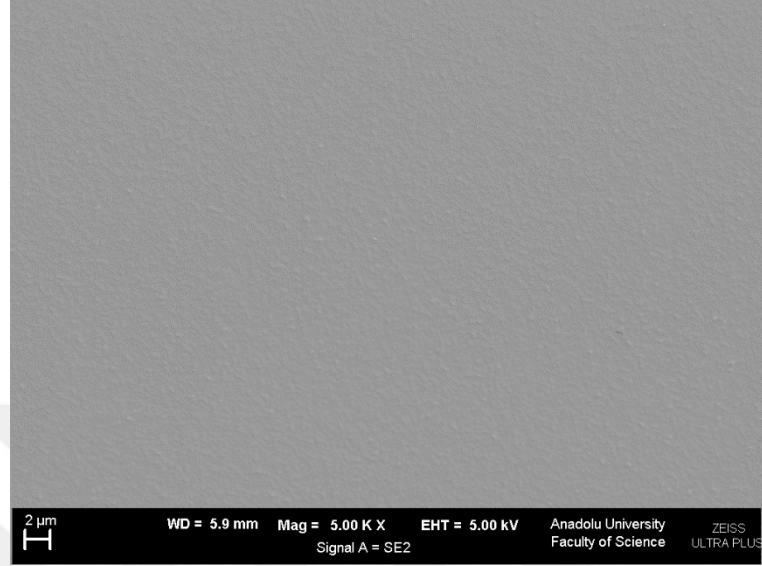
FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 film yüzeyinden 20 kX büyütme alınan görüntü Şekil 5.44'te verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzey morfolojisinde süreklilik olduğu, yüzeyin düzgün bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir.



Şekil 5.44. %3 Nb katkılı TiO_2 filmden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

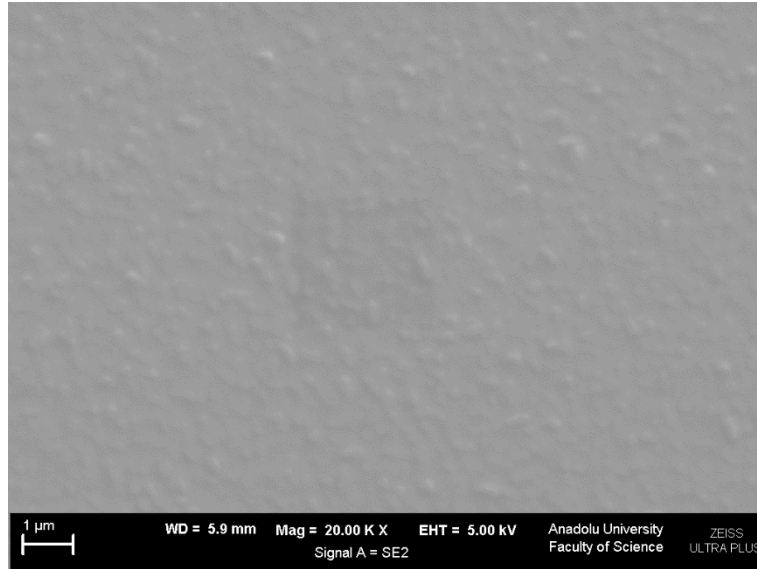
FTO taban üzerine %5 Nb katkılı TiO_2 ince film yüzeyinden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.44'te verilmiştir. Görüntüde FTO kaplı cam tabanın düzgün

denebilecek, yoğun bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlak gözlenmemiştir.



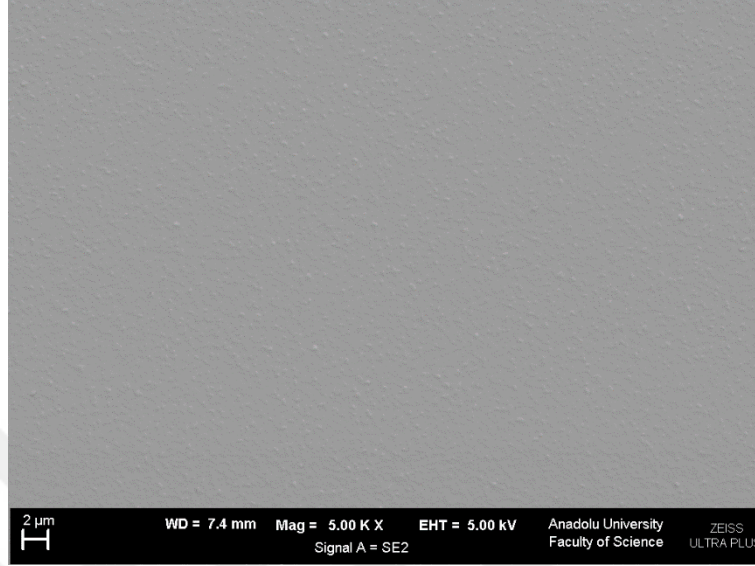
Şekil 5.45. %5 Nb katkılı TiO_2 filmden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

FTO taban üzerine %5 Nb katkılı TiO_2 ince film yüzeyinden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.46’de verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde FTO kaplı cam tabanın düzgün denebilecek, yoğun bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlak gözlenmemiştir.



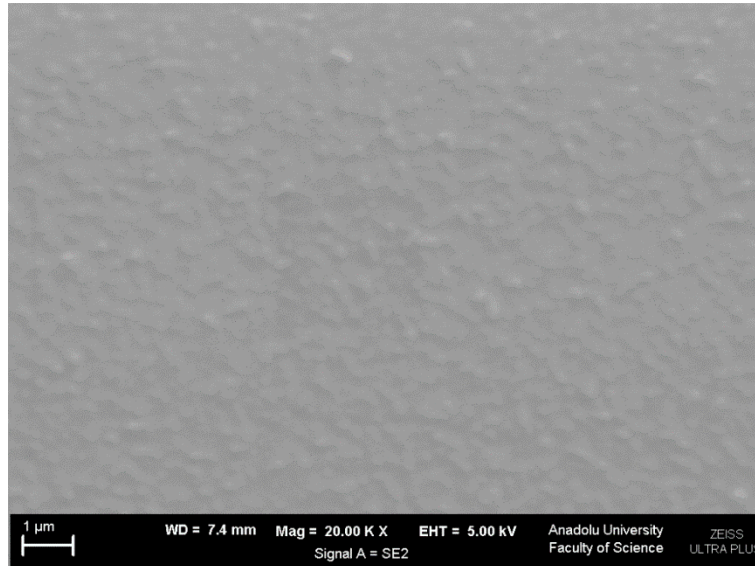
Şekil 5.46. %5 Nb katkılı TiO_2 filmden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

%7 Nb katkılı TiO_2 ince filmden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.47’de verilmiştir. FESEM görüntüsünde FTO kaplı cam taban düzgün denebilecek, yoğun bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlak gözlenmemiştir.



Şekil 5.47. %7 Nb katkılı TiO_2 filmden 5 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

%7 katkılı TiO_2 ince filmden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.48’de verilmiştir. Görüntüde FTO kaplı cam taban düzgün denebilecek, yoğun bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Film yüzeyinde çatlak gözlenmemiştir.



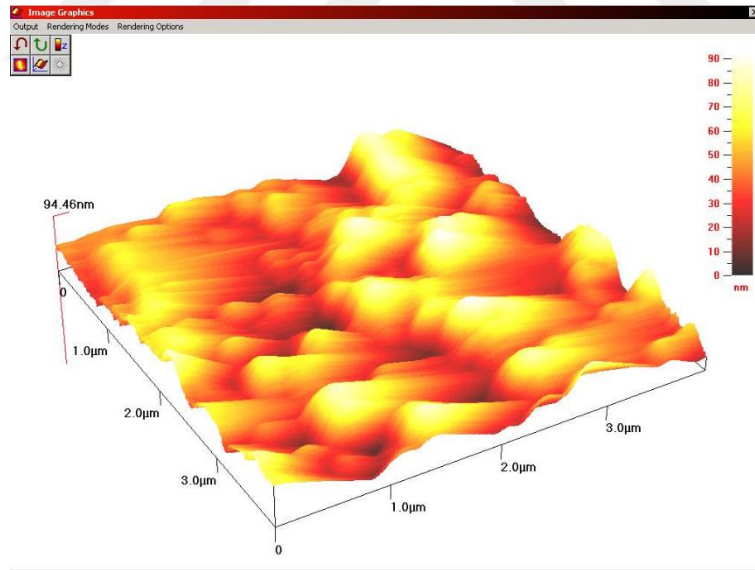
Şekil 5.48. %7 Nb katkılı TiO_2 filmden 20 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü

Daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen katkısız ve Nb katkılı TiO_2 filmlerden alınan FESEM görüntülerinden anataz TiO_2 filmlerinin Nb metali katkılanması ile kristal

taneciklerinin belirli bölgelerde birikerek topaklanma yapmadığı, azalan TiO_2 kristal boyutunun FESEM mikroskobu ile görüntülenemeyecek ölçeğe indiği belirlenmiştir. Yüzey görüntülerinden anataz TiO_2 filmlerinin Nb metali katkılanması ile yüzeylerinin homojenliğinin arttığı görülmektedir. Nb katkılı TiO_2 filmlerde yüzeylerde çatlak tespit edilmemiştir.

5.3.8. Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanların AFM görüntüleri

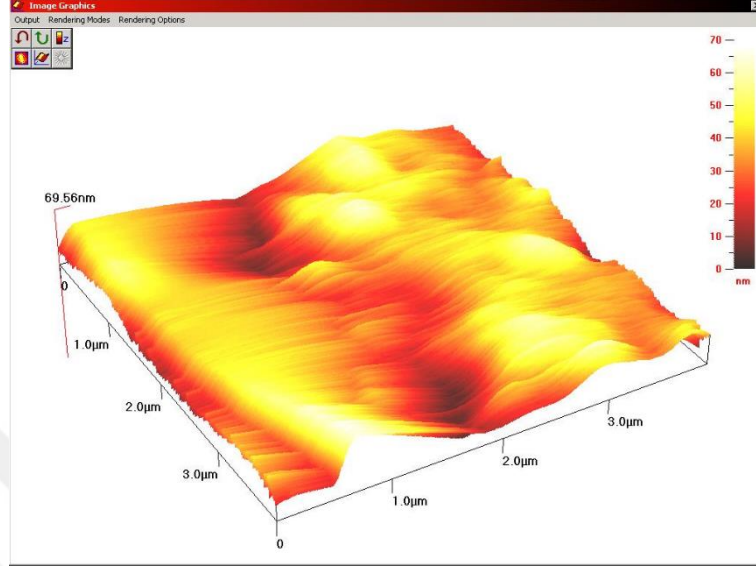
FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen katkısız TiO_2 filmin yüzeyinden alınan AFM görüntüsü Şekil 5.49'da verilmiştir. Topografik olan şekil incelendiğinde tepe oluşumlarını belirten sarı bölgeler siyah çukurlardan daha fazla olduğu için örnek hemen hemen eş (homojen) dağılım göstermektedir. Sarı bölgelerin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Şekilde en yüksek tepe ile en çukur bölge arasındaki yükseklik farkı 99,61 nm olup, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 16,53 nm'dir. Çarpıklık (Skewness) ve basıklık (Kurtosis) değerleri sırası ile 0,361 ve -0,094'tür.



Şekil 5.49. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen katkısız TiO_2 ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü

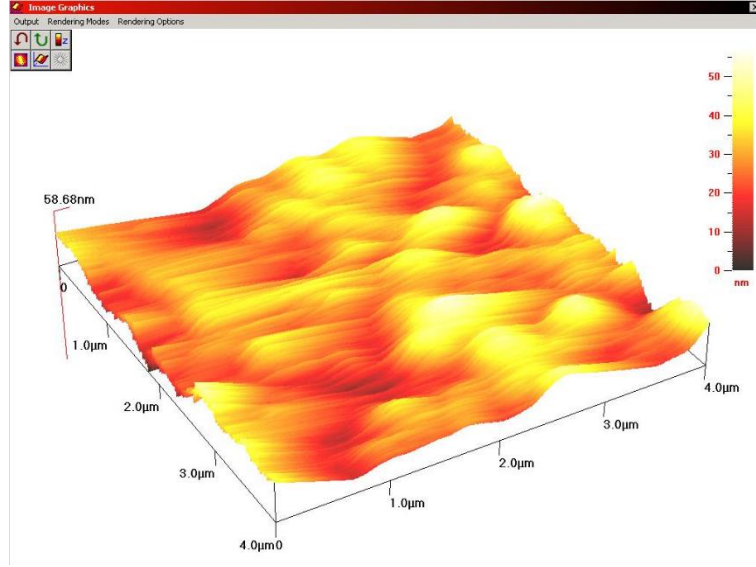
FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 filmin yüzeyinden alınan AFM görüntüsü Şekil 5.50'de verilmiştir. Topografik şekil incelendiğinde tepe oluşumlarını belirten sarı bölgeler siyah çukurlardan daha fazla olduğu için örnek hemen hemen eş (homojen) dağılım göstermektedir. Sarı bölgelerin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Şekilde en yüksek tepe ile en çukur

bölge arasındaki yükseklik farkı 69,56 nm olup, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 11,01 nm'dir. Çarpıklık ve basıklık değerleri sırası ile -0.258 ve -0,154'tür.



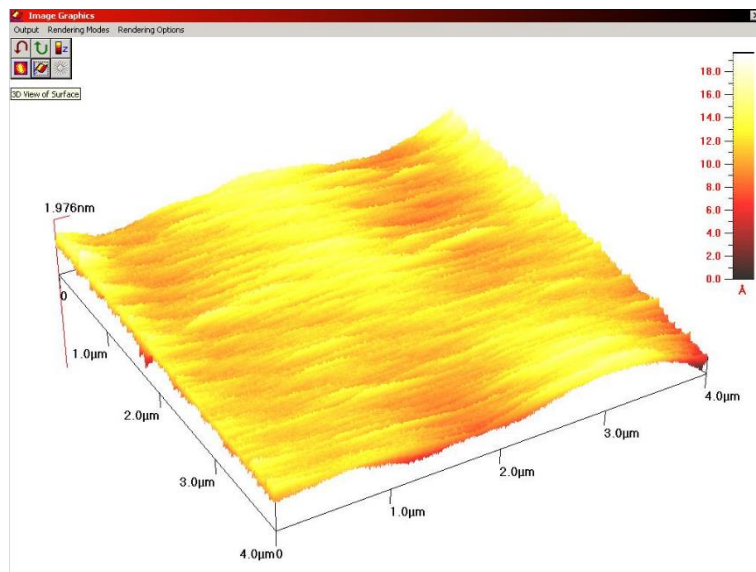
Şekil 5.50. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %1 Nb katkılı TiO_2 ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü

FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 filmin yüzeyinden alınan AFM görüntüsü Şekil 5.51'de verilmiştir. Topografik şekil incelendiğinde tepe oluşumlarını belirten sarı bölgeler siyah çukurlardan daha fazla olduğu için örnek hemen hemen eş (homojen) dağılım göstermektedir. Sarı bölgelerin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Şekilde en yüksek tepe ile en çukur bölge arasındaki yükseklik farkı 58,69 nm olup, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 5,875 nm'dir. Çarpıklık ve basıklık değerleri sırası ile 0.057 ve -0,143'tür.



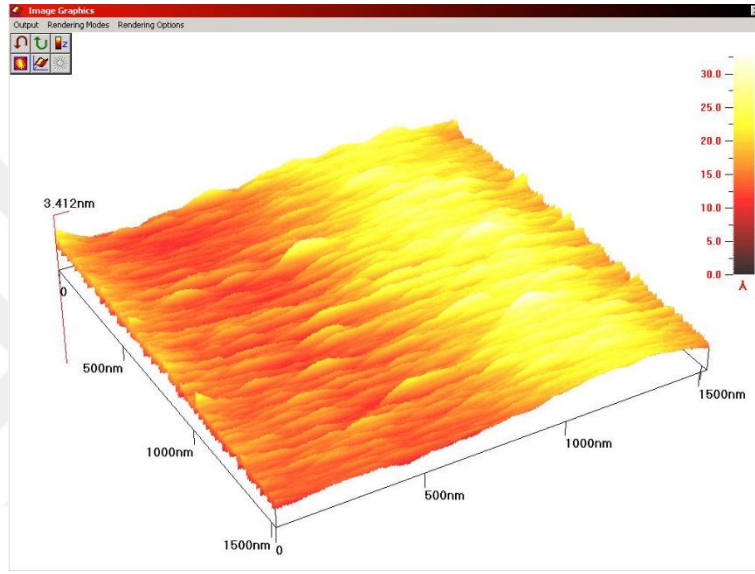
Şekil 5.51. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %3 Nb katkılı TiO_2 ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü

FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %5 Nb katkılı TiO_2 filmin yüzeyinden alınan AFM görüntüsü Şekil 5.52’de verilmiştir. Topografik şekil incelendiğinde tepe oluşumlarını belirten sarı bölgeler siyah çukurlardan daha fazla olduğu için örnek hemen hemen eş (homojen) dağılım göstermektedir. Sarı bölgelerin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Şekilde en yüksek tepe ile en çukur bölge arasındaki yükseklik farkı 71,13 nm olup, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 4,444 nm’dir. Çarpıklık ve basıklık değerleri sırası ile -0,049 ve 1,963’tür.



Şekil 5.52. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %5 Nb katkılı TiO_2 ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü

FTO taban üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilen %7 Nb katkılı TiO_2 filmin yüzeyinden alınan AFM görüntüsü Şekil 5.53'te verilmiştir. Topografik şekil incelendiğinde tepe oluşumlarını belirten sarı bölgeler siyah çukurlardan daha fazla olduğu için örnek hemen hemen eş (homojen) dağılım göstermektedir. Sarı bölgelerin büyüklüklerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Şekilde en yüksek tepe ile en çukur bölge arasındaki yükseklik farkı 3,412 nm olup, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 4,568 Å'dir. Çarpıklık ve basıklık değerleri sırası ile 0,092 ve -0,591'tür.



Şekil 5.53. FTO kaplı cam taban üzerine elde edilen %7 Nb katkılı TiO_2 ince filmin üç boyutlu AFM görüntüsü

5.4. Mezogözenekli TiO_2 Film

Bu bölümde boya duyarlı güneş hücrelerinde fotouyarılmış elektronların geçirgen iletken oksit tabanlara iletilmesinde kullanılan, doktor blade yöntemi ile FTO kaplı cam taban üzerinde elde edilen mezogözenekli TiO_2 (m- TiO_2) filmin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. FTO kaplı cam tabanlar üzerine 1, 2 ve 3 kat olarak ayrı ayrı elde edilen m- TiO_2 film DSSC kullanılmak üzere en uygun yapının seçilmesi için öncelik ile filmlerin kalınlıkları ölçülmüştür. Kalınlıkları ölçülen filmlerin kaplanmış ve kaplanmamış taraflarından geçirgenlik spektrumu ölçülmüştür. Daha sonra her bir filmin soğurma spektrumu ölçülmüş ve yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. Uygun bulunan özellikteki filmin FESEM görüntüleri alınmış, x-ışını kırınımı analizi yapılmıştır.

5.4.1. Mezogözenekli TiO₂ film kalınlıkları

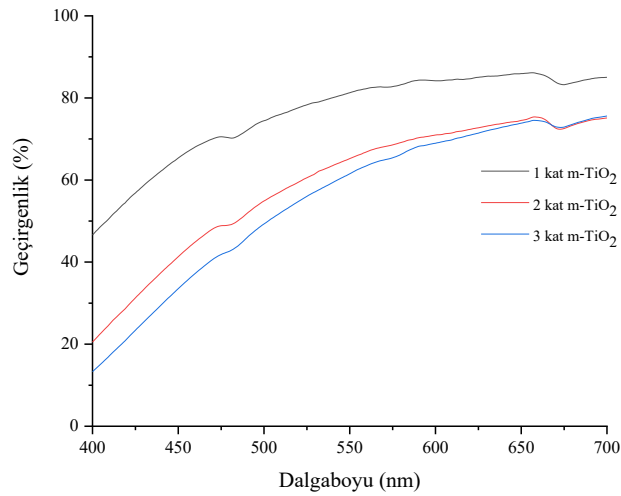
FTO kaplı cam tabanlar üzerine 1, 2 ve 3 kat olarak ayrı ayrı elde edilen filmlerin kalınlıkları tartım metodu kullanılarak bulunmuştur. Tartım yöntemi ile belirlenen m-TiO₂ filmin her bir katman sonrası kalınlığı Tablo 5.4'te verilmiştir. Kat sayısının film kalınlığını arttırdığı belirlenmiştir. 3 kat kaplama ile elde edilen filmde göz ile görülür çatlama olduğu için daha fazla katmandan oluşan film üretilmemiştir.

Tablo 5.4. Katman sayısına göre m-TiO₂ film kalınlıkları

TiO ₂ Film	Kalınlık (μm)
1 kat	2,8
2 kat	8,9
3 kat	10,2

5.4.2. m-TiO₂ filmin geçirgenlik spektrumu

FTO taban üzerine doktor blade yöntemi ile elde edilen 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmlerin görünür bölgede geçirgenlik spektrumu Şekil 5.54'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde geçirgenliğin kat sayısı (kaplama sayısı) arttıkça azaldığı gözlenmektedir. Kat sayısı ile film kalınlığı arttığı düşünüldüğünde Beer-Lambert yasası geçirgenliği kalınlığın artması ile geçirgenliğin azalması ilişkilendirilebilir.

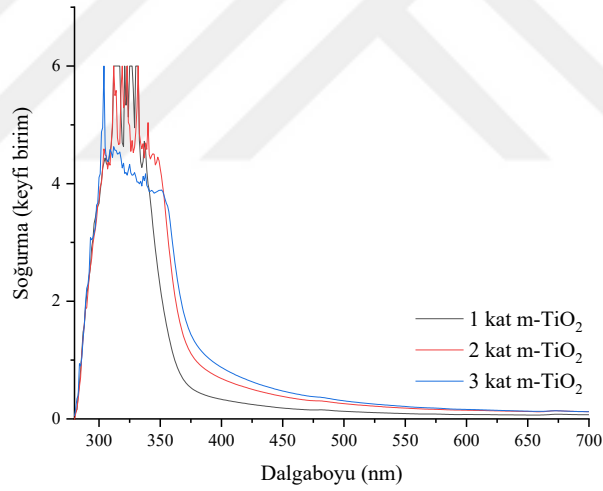


Şekil 5.54. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak ayrı ayrı üretilen mezogözenekli TiO₂ filmlerden alınan görünür bölge geçirgenlik spektrumu

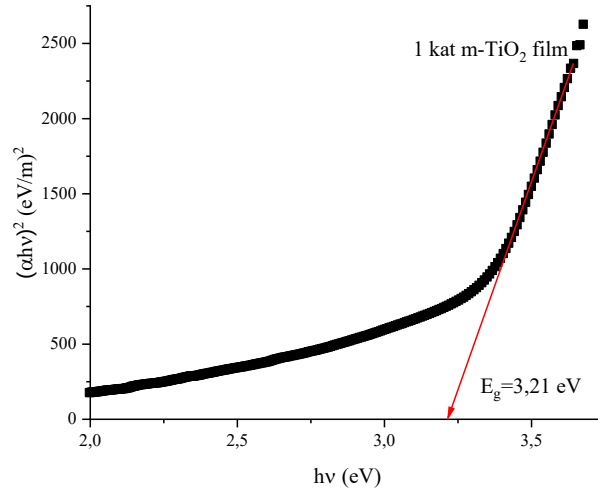
FTO taban üzerine doktor blade yöntemi ile 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmlerin görünür bölgede geçirgenlik spektrumu Şekil 5.54'te verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi kaplama kat sayısı arttıkça geçirgenlik azalmıştır. Kat sayısı ile film kalınlığı arttığı düşünüldüğünde, Beer-Lambert yasası gereği kalınlığın artması ile geçirgenliğin azalması ilişkilendirilebilir (Taherniya ve Raoufi, 2018).

5.4.3. m-TiO₂ filmin soğurma spektroskopisi ve optik bant aralığı

FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak ayrı ayrı elde edilen m-TiO₂ filmin FTO/m-TiO₂ kaplı tarafından alınan soğurma spektrumu Şekil 5.55'te verilmiştir. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmin film tarafından alınan ölçümleri incelendiğinde soğurmanın görünür bölgede kat sayısı, kalınlık ile arttığı görülmektedir.

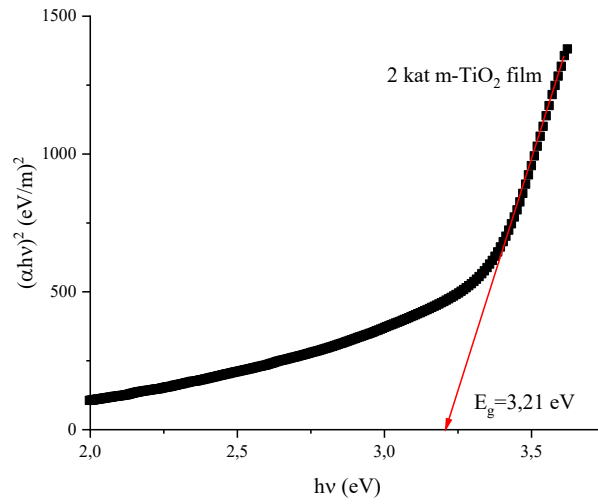


Şekil 5.55. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmin soğurma spektrumu



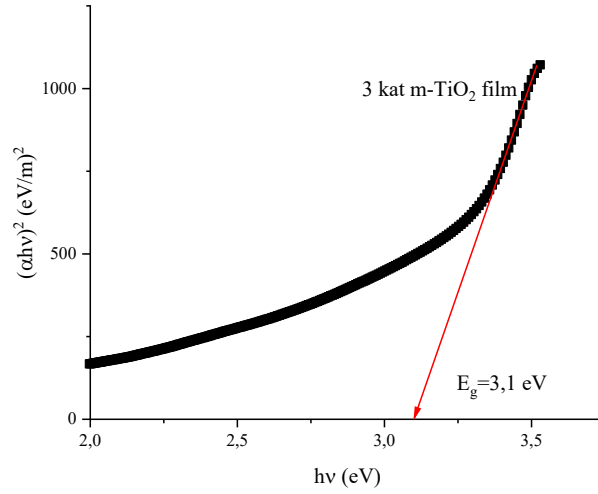
Şekil 5.56. FTO taban üzerine 1 kat olarak elde edilen mezogözenekli TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi

FTO taban üzerine 1 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi Şekil 5.56’da verilmiştir. Yapılan hesaplamalarla optik bant aralığı 3,21 eV bulunmuştur. Sonuç alanyazın ile uyum içerisindedir (Reddy vd., 2002).



Şekil 5.57. FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen mezogözenekli TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi.

FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmde $(\alpha hv)^2 \sim (hv)$ değişimi Şekil 5.57’de verilmiştir. Yapılan hesaplamalarla optik bant aralığı 3,21 eV bulunmuştur.

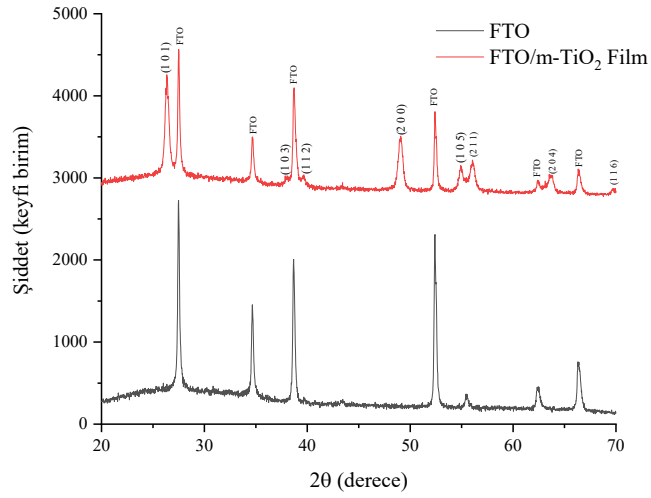


Şekil 5.58. FTO taban üzerine 3 kat olarak elde edilen mezogözenekli TiO₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi

FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmde $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ değişimi Şekil 5.58’de verilmiştir. Yapılan hesaplamalarla optik bant aralığı 3,1 eV bulunmuştur. Yapıda oluşan kusurların yasak enerji aralığını düşük enerjilere kaymasına neden olacağı bildirilmektedir(Chen vd., 2017).

5.4.4. m-TiO₂ filmin x-ışını kırınımı analizi

3 kat m-TiO₂ filmlerde tespit edilen yapısal kusurlar nedeni ile x-ışını kırınımı analizi sadece 1 kat kaplamaya göre daha yüksek soğuruculuk gösteren 2 kat olarak elde edilen TiO₂ filmlerinden yapılmıştır. FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmde alınan x-ışını kırınım deseni Şekil 5.59’da verilmiştir. X-ışını kırınım deseninde farklı açılarında birden fazla pik gözlenmiştir. FTO piklerine ek olarak (1 0 1), (1 0 3), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4) ve (1 1 6) pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin anataz fazında, tetragonal yapıda kristallenen TiO₂ malzemeye ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS 00-021-72). Piklerin tamamında referans karta göre bir derece (1°) kayma tespit edilmiştir. Bu kaymanın ısıtılma sırasında oluşan örgü gerilmelerine bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir (Uekawa vd., 2002).



Şekil 5.59. FTO taban üzerinde elde edilen TiO_2 filmden alınan x-ışını kırınımı deseni

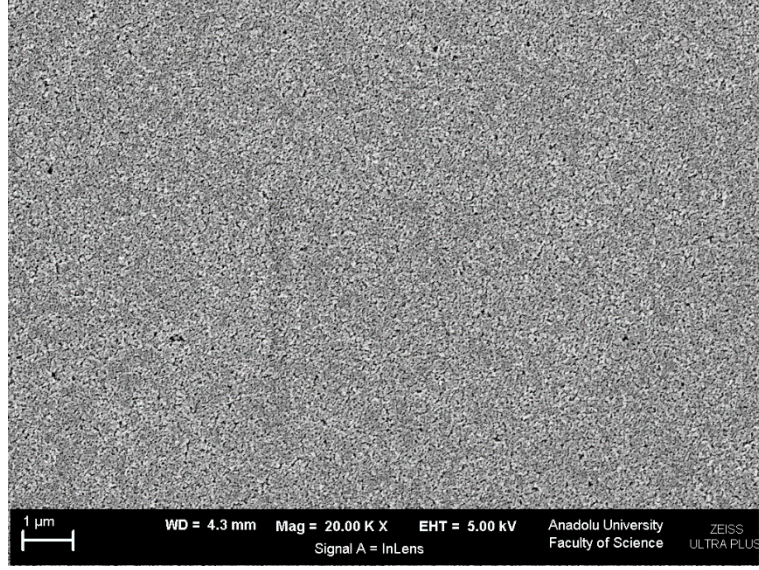
Tetragonal yapıya ait örgü sabitleri Denklem (5.5) kullanılarak $a=3,71 \text{ Å}$, $c=8,16 \text{ Å}$ hesaplanmıştır. Kristal boyutu Denklem (5.4) kullanılarak 20 nm hesaplanmıştır. Ölçüm sonucu alınan veriler kullanılarak hesaplanan düzlemlerarası mesafeler Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5. $m\text{-TiO}_2$ filmin gözlenen kırınım pikleri ve d mesafeleri

Miller İndisleri	Pik Pozisyonu (2θ , derece)	$d(\text{Å})$
101	26,37	3,38
200	49,06	1,86
105	54,97	1,67
211	56,05	1,64

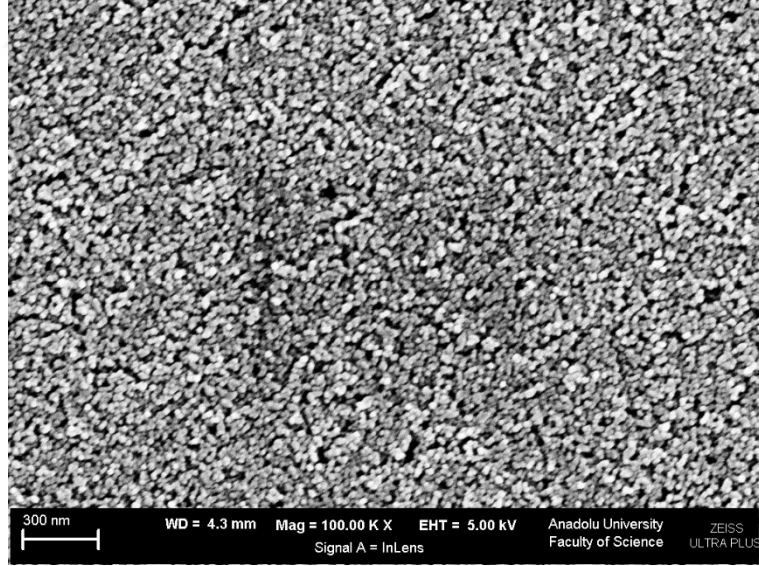
5.4.5. $m\text{-TiO}_2$ filmin FESEM görüntüleri

FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen TiO_2 filmin 20 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü Şekil 5.60'ta verilmiştir. FESEM görüntüsünden TiO_2 filmin geniş gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir.



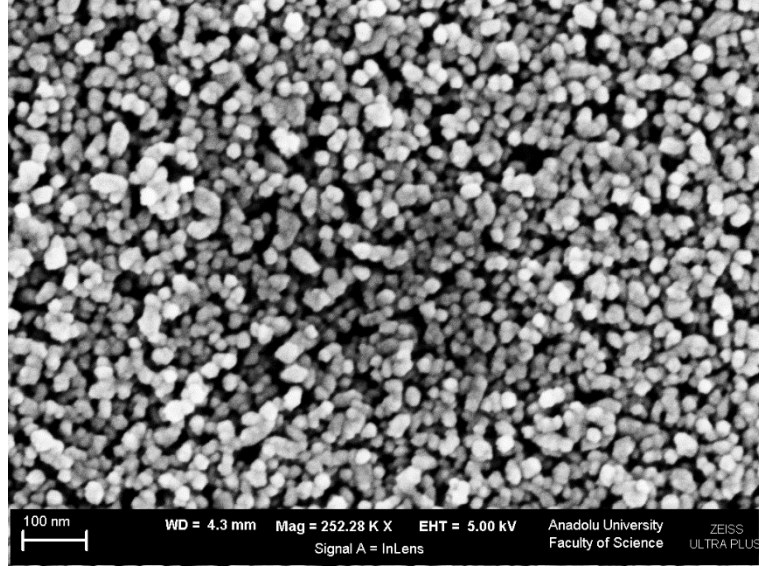
Şekil 5.59. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO₂ filmin 20 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü

FTO taban üzerine 2 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmin 100 kX büyütmede alınan FESEM görüntüsü Şekil 5.61’de verilmiştir. FESEM görüntüsünden TiO₂ filmin yapısını oluşturan boncuk benzeri kristal geometrileri tespit edilmiştir.



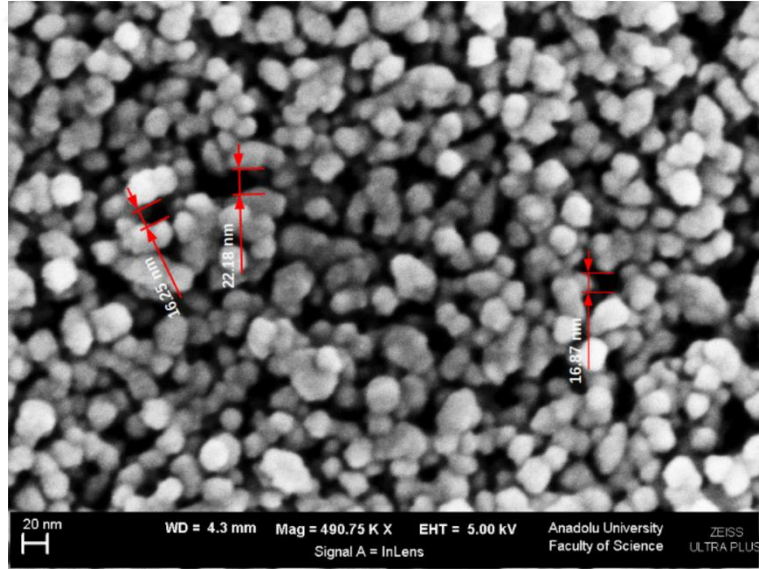
Şekil 5.60. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO₂ filmin 100 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü

FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO₂ filmin 250 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü Şekil 5.62’de verilmiştir. FESEM görüntüsü incelendiğinde filmin mezogözenekli yapısı görülmektedir.



Şekil 5.61. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO_2 filmin 250 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü

FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO_2 filmin 490 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü Şekil 5.63'te verilmiştir. Şekil ölçek kullanılarak incelendiğinde kristal boyutları x-ışını kırınımı sonuçları ile aynı değerde olduğu görülmektedir. Aynı zamanda yüzeydeki boşluklar mezogözenekli yapı tanımı ile örtüşmektedir.

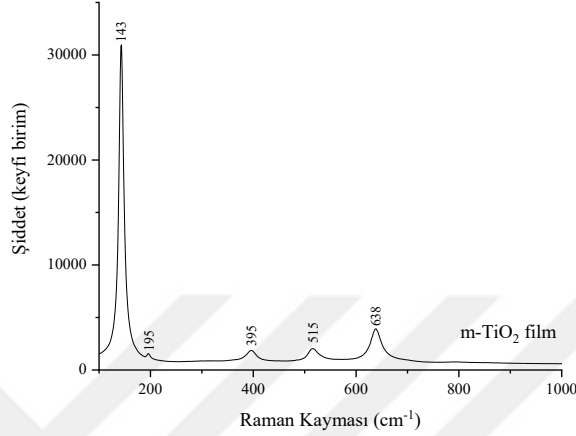


Şekil 5.62. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen TiO_2 filmin 490 kX büyütmede alınan SEM görüntüsü

5.4.6. m- TiO_2 filmin Raman spektroskopisi

FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen m- TiO_2 filmin Raman spektroskopisi Şekil 5.64'te verilmiştir. Dalgasayısı değişimine göre birden fazla pik oluştuğu

görülmektedir. Bu pikler anataz TiO_2 'ye ait A_{1g} (513 cm^{-1}), 2 B_{1g} (393, 513 cm^{-1}) ve 3 E_g (143, 195, 636 cm^{-1}) Raman aktif modlarıdır. m- TiO_2 numunelerde karakteristik anataz fazına ait gerilme titreşimleri(A_{1g}) ve bükülme titreşimleri (E_g , B_{1g}) gözlenmiştir. Rutil yapısına ait piklerine rastlanmamıştır (Wiatrowski vd., 2018).



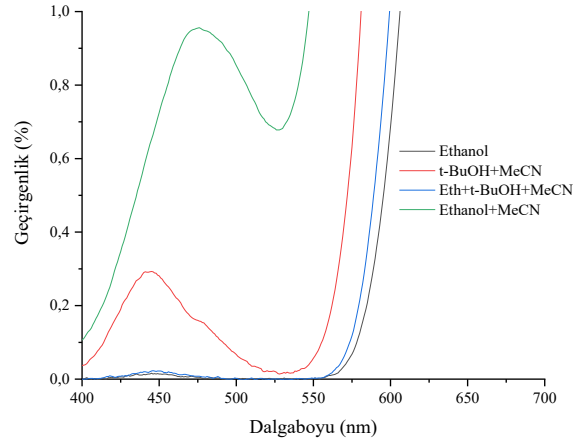
Şekil 5.64. FTO taban üzerinde 2 kat olarak elde edilen m- TiO_2 filmin Raman spektroskopisi

5.5. N719 Boya

Metal oksit filmin güneş ışınlarına duyarlı hale getirmek için kullanılan duyarlılaştırıcı boyanın (N719) optik karakterizasyonu yapılmıştır. Boyayı çözmek için kullanılan çözücünün etkisi, film kalınlığının boya adsorpsiyonuna etkisi, TiO_2 filmin boya içerisindeki bekletilme (dipping time) süresinin etkisi yapının optik geçirgenlik özellikleri açısından incelenmiştir.

5.5.1. N719 boyanın geçirgenliği

Farklı çözücüler kullanılarak N719 hazırlanan boyaların görünür bölge geçirgenlik spektrumu incelenmiştir. Geçirgenlik spektrumu Şekil 5.65'te verilmiştir. Ölçüm için 4 farklı çözeltisi silindirik cam tüpler içine alınmıştır. Geçirgenlik ölçümünde boş cam tüp referans olarak kullanılmıştır. Geçirgenlik-dalgaboyu değişimi incelendiğinde çözücü olarak yalnızca etanol kullanılan çözeltisinde soğurmanın en yüksek olduğu görülmektedir.



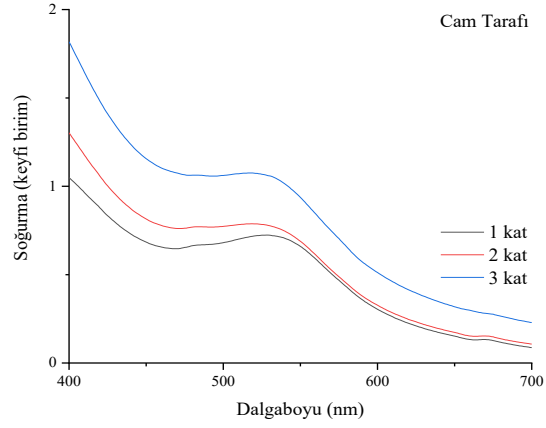
Şekil 5.63. Farklı çözücüler ile hazırlanan N719 boyanın görünür bölge geçirgenlik spektrumu

5.6. Fotoelektrot

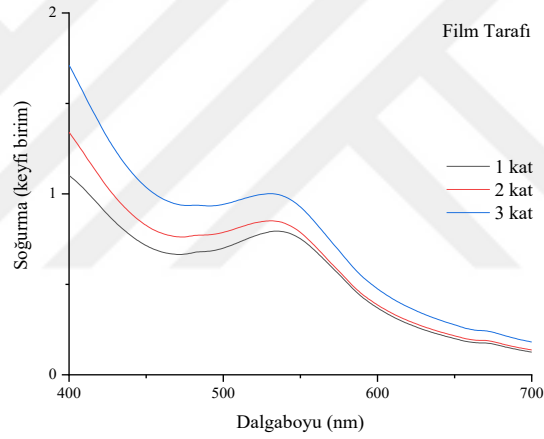
Boya duyarlı güneş pillerinde güneş ışınlarını soğurulduğu ve oluşturulan elektronların dış devreye aktarıldığı yapı olan fotoelektrotların optik karakterizasyonu yapılmıştır. FTO/m-TiO₂/N719 boyadan bileşenlerinden oluşan Fotoelektrot-1 yapısı m-TiO₂'nin kalınlığı ve daldırma süresini belirlemek için kullanılmıştır. Fotoelektrot-1 yapısına engelleyici katman eklenerek elde edilen Fotoelektrot-2 yapılarına uygulanarak her iki yapının optik karakterizasyonları yapılmıştır.

5.6.1 Fotoelektrodun soğurma spektroskopisi

FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak ayrı ayrı elde edilen m-TiO₂ filmin 24 saat N719 boya çözeltisi içerisinde dik olarak bekletilmesinden sonra film kaplı olmayan (boş cam tarafı) ve FTO/m-TiO₂ kaplı tarafından alınan soğurma spektrumu sırası ile Şekil 5.66 ve Şekil 5.67'de verilmiştir. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen m-TiO₂ filmin cam tarafından alınan soğurma spektrumu ve film tarafından alınan ölçümler incelendiğinde cam tarafında soğurmanın daha yüksek olduğu görülmektedir. Cam tarafına gelen fotonlar cam yüzeyinden yansıyarak detektör tarafından tespit edilmedikleri düşünülmektedir. Bir güneş pili için yapıya üzerine düşen ancak soğurulmayan fotonlar kayıp olarak adlandırılmaktadır.

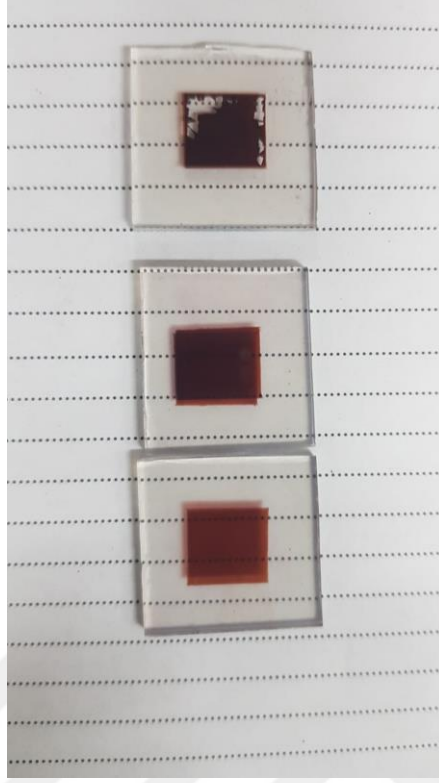


Şekil 5.64. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen $m\text{-TiO}_2$ filmin cam tarafından alınan soğurma spektrumu



Şekil 5.65. FTO taban üzerinde 1 kat, 2 kat ve 3 kat olarak elde edilen $m\text{-TiO}_2$ filmin film kaplı tarafından alınan soğurma spektrumu

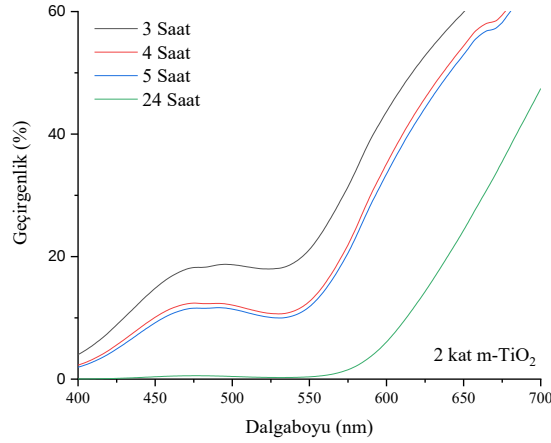
FTO taban üzerinde elde edilen 1 kat, 2 kat ve 3 kat TiO_2 filme N719 boya adsorp ettirildiğinde elde edilen fotoelektrotlar Görsel 5.1’de görülmektedir.



Görsel 5.1. FTO taban üzerinde elde edilen (aşağıdan yukarı) 1 kat, 2 kat ve 3 kat FTO/m-TiO₂/N719 boya oluşan Fotoelektrot-1 yapıları

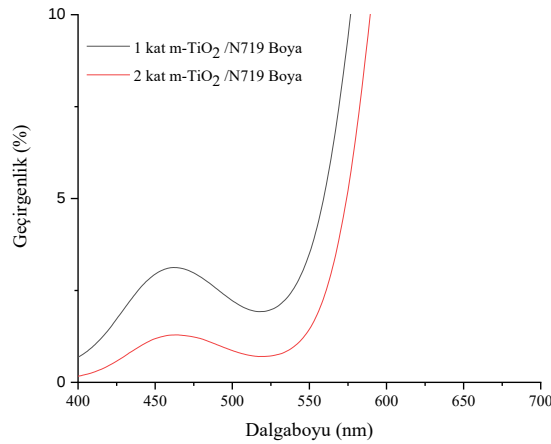
5.6.2 Fotoelektrodun geçirgenlik spektroskopisi

FTO taban üzerinde elde edilen 2 kat m-TiO₂ filmin boya çözeltisi içerisinde bekletilme süresi göre görünür bölgedeki geçirgenlik spektrumu Şekil 5.68’de verilmiştir. Geçirgenlik-dalgaboyu değişimi incelendiğinde, artan boya çözeltisinde bekletilme süresine göre fotoelektrotların geçirgenliği azaldığı görülmektedir. Boya moleküllerinin film tarafından adsorp edilmesinin zamana bağlı olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 5.66. FTO taban üzerinde elde edilen 2 kat TiO_2 filmin farklı sürelerde boya adsorplandırılmasından sonra görünür bölge geçirgenlik spektrumu

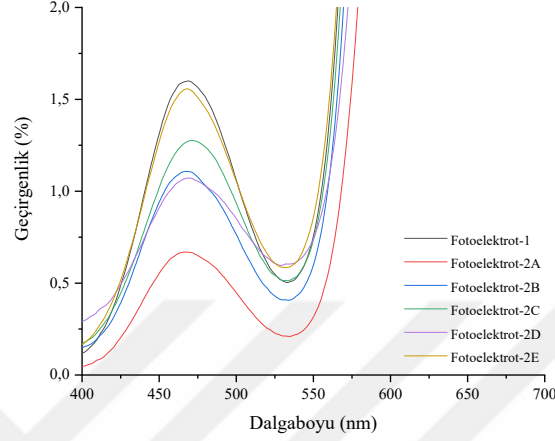
FTO taban üzerinde 1 kat ve 2 kat olarak elde edilen m- TiO_2 filmin 24 saat süre N719 boya çözeltisi içerisinde dik olarak bekletilmesinden sonra elde edilen Fotoelektrot-1 yapısından alınan görünür bölge-geçirgenlik değişimi Şekil 5.69’da verilmiştir. Görünür bölgede geçirgenlik-dalgaboyu değişimi incelendiğinde 2 kat m- TiO_2 filmin daha düşük geçirgenlikte olduğu görülmüştür. Daha düşük geçirgenlik ile daha çok sayıda fotouyarılmış elektronun enjekte edileceği beklenmektedir.



Şekil 5.67. FTO taban üzerinde 1 kat ve 2 kat elde edilen m- TiO_2 /N719 boyanın görünür bölge geçirgenlik spektrumu

Fotoelektrot-2 yapısının dalgaboyu- geçirgenlik değişimi Şekil 5.70’te verilmiştir. Çalışma elektrodunun dalgaboyu-geçirgenlik değişimi, güneş ışını spektrumunun en yüksek şiddette olduğu 500 nm ile 550 nm aralığında incelendiğinde, en yüksek

geçirgenliğin engelleyici katman kullanılmayan yapıda olduğu gözlenmiştir. En düşük geçirgenlik katkısız engelleyici katman kullanılan yapıda gözlenmektedir. Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan yapılarda ise geçirgenlik %0,5 civarında olduğu gözlenmektedir.



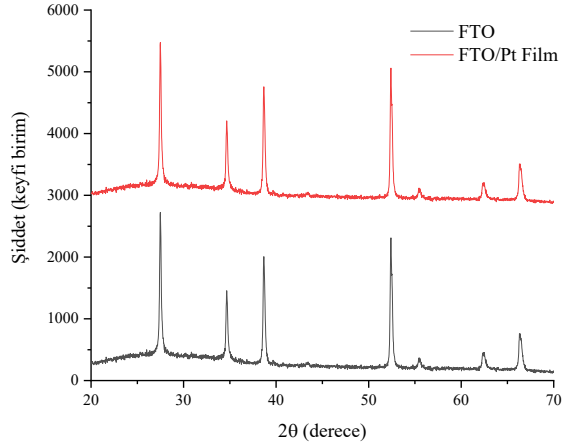
Şekil 5.70. Elde edilen Fotoelektrot-2 yapılarının görünür bölge geçirgenlik spektrumu

5.7. Karşıt Elektrot

Tez kapsamında kullanılan karşıt elektrodun karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

5.7.1. Pt film x-ışını kırınımı analizi

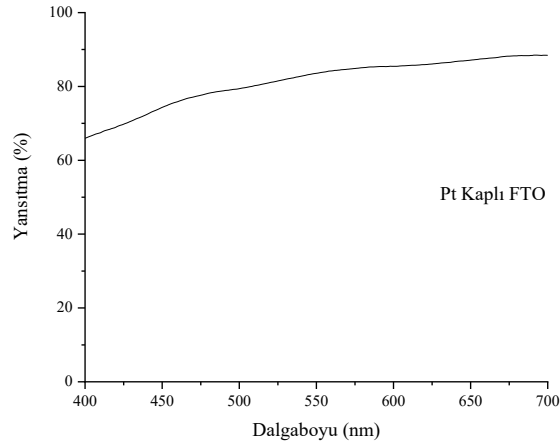
FTO taban üzerine Pt pasta kullanılarak doktor blade yöntemi ile elde edilen karşıt elektrot ve alttaban olarak kullanılan FTO kaplı cam tabanın x-ışını kırınım deseni Şekil 5.71’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde Pt filmin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.71. FTO taban ve FTO taban üzerinde elde edilen Pt filmin x-ışını kırınım deseni

5.7.2. Pt filmin yansıma sepkroskopisi

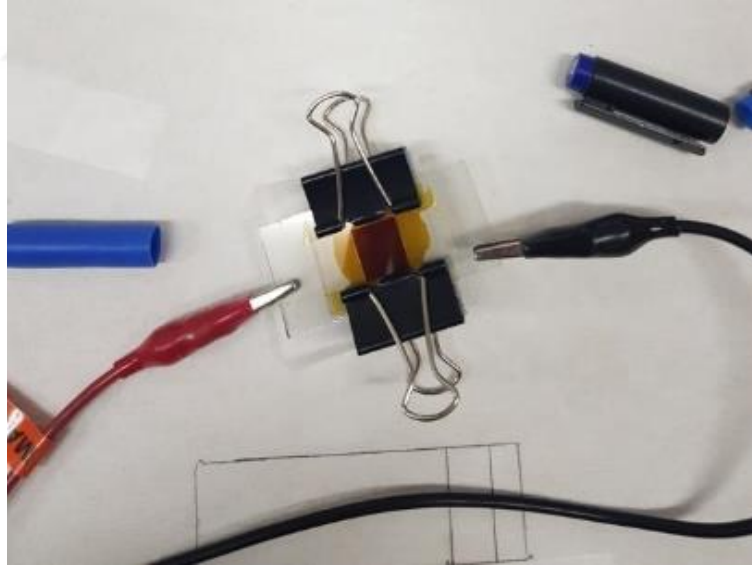
FTO taban üzerine Pt pasta kullanılarak doktor blade yöntemi ile elde edilen karşıt elektrot görünür Şekil 5.72’de verilmiştir. Yüksek yansıtıcılık çalışma elektrodu tarafından soğurulmayan güneş ışınlarının tekrar çalışma elektroduna yönlendirilerek soğurmasında önem arz etmektedir.



Şekil 5.68. FTO taban üzerinde elde edilen Pt filmin görünür bölgede yansıma spektrumu

6. BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ

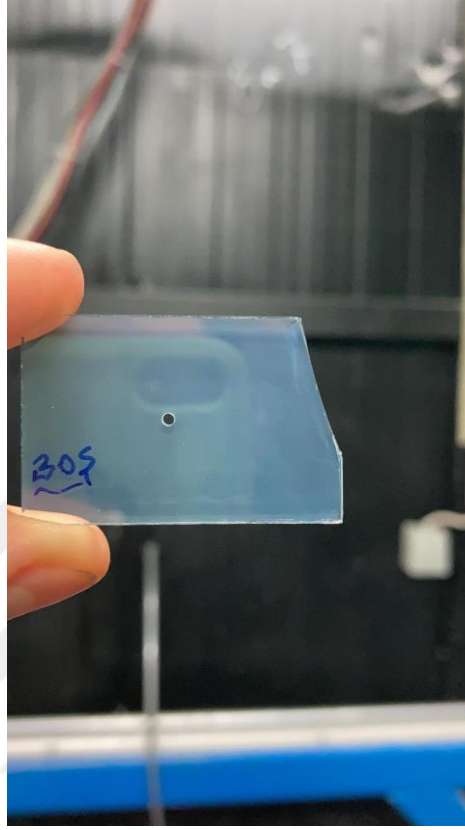
Boya duyarlı güneş hücreleri iki yöntem ile üretilebilmektedir. Bu yöntemler açık hücre (open cell) ve kapalı hücre (sealed cell) hücre olarak adlandırılmaktadır. Açık hücre üretiminde fotoelektrot ve karşıt elektrot birbirlerine mekanik bir aparat ile sabitlenmektedir. Elektrolit, açık hücre yönteminde elektrotların aktif bölgeleri üst üste gelecek şekilde kapatıldıktan sonra arada kalan dar boşluktan enjekte edilmekte ya da elektrolit, fotoanot üzerine damlatıldıktan sonra karşıt elektrot üzerine kapatılmaktadır. Kapatma işleminde sonra elektrotlar mekanik aparat yardımı ile sabitlenmektedir. Görsel 6.1’de açık hücre yöntemi ile üretilmiş bir DSSC görülmektedir. Bu yöntem genellikle hızlı sonuç alma, araştırma veya geliştirme süreçlerinde tercih edilmektedir. Ek olarak elektrotların daha sonra ayrı ayrı kullanımına izin vermektedir. Sabitlendikleri esnada veya yapısal bozukluktan (tam temas etmeme, aparatla elektrotlara yeterli basınç uygulanamaması) dolayı elektrolit aktif bölgeden sızabilmekte veya buharlaşmaktadır. Bu olumsuzlukların da güneş hücresinde seri direnç sebebi olduğu bildirilmektedir (Z. Yu vd., 2011).



Görsel 6.1. Tez kapsamında açık hücre yöntemi ile üretilmiş bir DSSC

Diğer bir üretim yöntemi ise kapalı hücredir. Bu yöntemde elektrotlar özel bir yapıştırıcı film kullanılarak aktif yüzeyler örtüşecek birbirlerine uygun şekilde yapıştırılır. Kapalı hücre yönteminde açık hücreden farklı olarak, Görsel 6.2’de görüldüğü gibi karşıt elektrot üzerine bir enjeksiyon deliği açılır. Fotoelektrot ve karşıt elektrot birleştirildikten sonra sıvı elektrolit, bu delikten aktif bölgeye aktarılır. Daha

sonra bu delik bir uygun bir cam parçası ile yapıştırılarak kapatılır. Böylelikle elektrolitin sızması ve zaman ile buharlaşması önlenir.



Görsel 6.2. Tez kapsamında enjeksiyon deliği açılmış bir FTO taban

6.1. Katkısız ve Nb Katkılı TiO_2 DSSC Üretimi

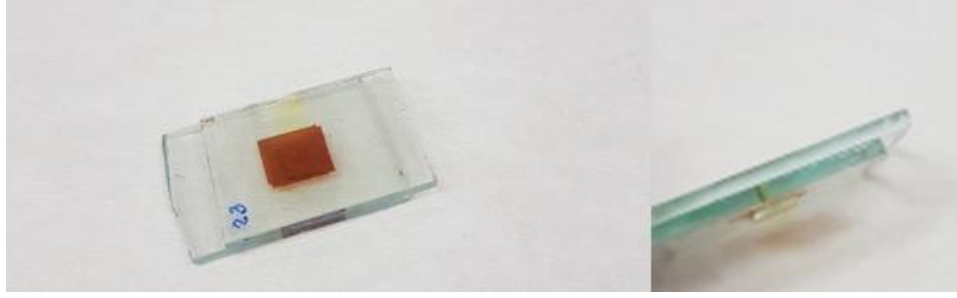
Katkısız ve Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan boya duyarlı güneş hücreleri kapalı hücre yöntemi ile üretilmiştir. Fotoelektrot ve karşıt elektrot yapışkan film kullanılarak birbirlerine yapıştırılmışlardır. Yapışkan film olarak Solaronix Meltonix 1170-25 marka yapışkan film kullanılmıştır. Yapışkan film 25 mikron kalınlığındadır ve bir yüzeyinde aşamalı yapıştırma için PEC malzemedan bir koruyucu tabaka bulunmaktadır.

Engelleyici katman kullanılan yapıya referans olması amacı ile engelleyici katman kullanılmayan boya duyarlı güneş hücresi kapalı hücre yöntemi ile üretilmiştir. Üretim için öncelikle FTO taban temizlenmiştir. FTO kaplı cam taban üzerine doktor blade yöntemi ile 5 mmx5 mm alanında m- TiO_2 film elde edilmiştir. FTO/m- TiO_2 yapısı 24 saat süre N719 boya çözeltisinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda N719 boya çözeltisinden

çıkarılan fotoelektrot, etanol ile durularak 100 °C'ye programlanan etüvde kurutulmuştur. Bu yapı Bölüm 5'te Fotoelektrot-1 olarak tanımladığımız yapıdır.

Engelleyici katman kullanılan fotoelektrot, Bölüm 5'te Fotoelektrot-2 olarak tanımladığımız yapıdır. Fotoelektrot-2 elde etmek için FTO taban temizlenmiştir. Temizlenen FTO tabanlar üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile katkısız veya Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman filmi elde edilmiştir. FTO/engelleyici katman filmi üzerine doktor blade yöntemi ile 5 mm x 5 mm alanında m-TiO₂ film elde edilmiştir. FTO/Engelleyici katman/m-TiO₂ yapısı 24 saat süre N719 boya çözeltisinde bekletilmiştir. 24 saat sonunda N719 boya çözeltisinden çıkarılan fotoelektrot, etanol ile durularak 100 °C'ye programlanan etüv kurutulmuştur. Bu aşamalar sonunda fotoelektrot hazırlanmış olur.

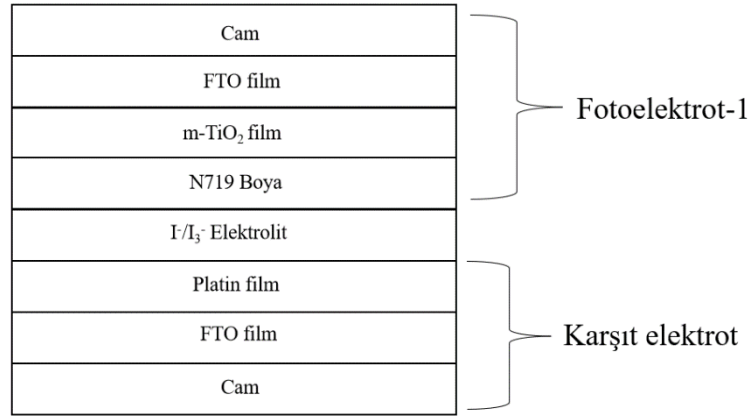
Fotoelektrot hazırlanmasından sonra, fotoelektrot ve karşıt elektrodun birleştirilmesinde kullanılan yapışkan film, bisturi yardımı ile 25 mm x 25 mm dış ölçü, 5mm x 5 mm iç ölçüsünde çerçeve şeklinde kesilmiştir. Çerçeve şeklinde kesilen yapışkan film, (koruyucu katmanı üste gelecek şekilde) boş alanı fotoelektrotun fotonların soğurulduğu aktif bölgesine (FTO/Engelleyici katman/m-TiO₂/N719 boya) gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Sıcak pres uygulanarak yapışkan filmin fotoelektroda yapışması sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra yapışkan filmin üst yüzeyindeki koruyucu katman kaldırılmış, doktor blade yöntemi ile elde edilen karşıt elektrodun (FTO/Pt) yüzeyi fotoelektrodun aktif bölgesine karşılık gelecek elektrotlar birleştirilmiştir. Sıcak pres uygulanarak fotoelektrot ve karşıt elektrodun birbirine yapışması sağlanmıştır. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan yapıya karşıt elektrot üzerindeki enjeksiyon deliği üzerine birkaç damla elektrolit damlatılmıştır. Bu haldeki yapı vakum pompası bağlanmış bir cam desikatöre konulmuştur. Vakum pompası çalıştırılarak elektrolit yapışkan filmin kalınlığı olan yaklaşık 25 µm yüksekliği, bulunan hacme dolması sağlanmıştır. Desikatörden çıkarılan yapının karşıt elektrot tarafındaki enjeksiyon deliğinin kapatılması için delik çapından 3 mm daha geniş bir yapışkan film kare şeklinde kesilmiş, sıcak pres uygulanarak karşıt elektrodun kaplanmamış yüzeyine yapıştırılmıştır. Yapışkan film PEC koruyucu katmanı kaldırılarak 5 mm x 5 mm alana sahip mikroskop camı kullanılarak hücre kapatılmıştır. Kapalı hücre yöntemi ile üretilmiş, 1 cm² aktif alana sahip boya duyarlı güneş hücresinin üstten ve yandan görüntüsü Şekil 6.4'te verilmiştir.



Görsel 6.3. Kapalı hücre yöntemi ile üretilmiş 1 cm² aktif bölgeye sahip DSSC'nin üstten ve yandan görünüşü (soldan sağa)

6.1.1. Engelleyici katman kullanılmayan DSSC

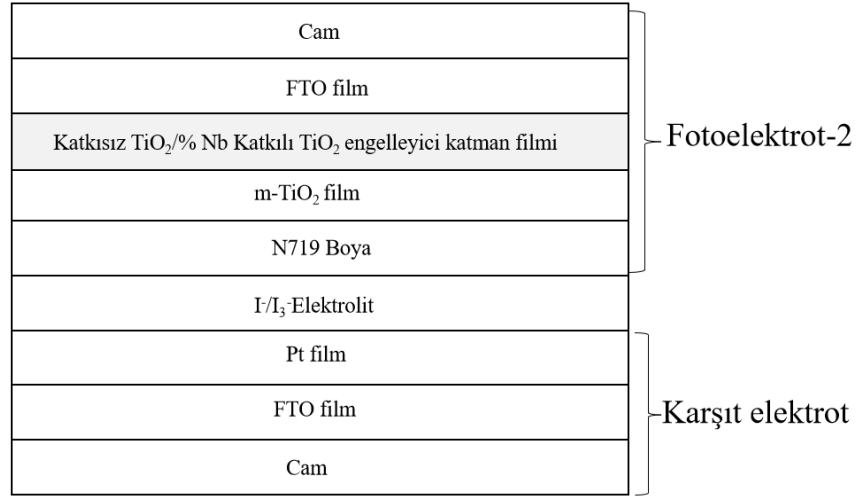
Engelleyici katman kullanılan yapıya referans olması amacı ile engelleyici katman kullanılmayan boya duyarlı güneş hücresi kapalı hücre yöntemi ile (engelleyici katman üretilmesi dışında) Bölüm 6.1 anlatıldığı şekilde üretilmiştir. Engelleyici katman kullanılmadan elde edilen boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.1'de verilmiştir. Engelleyici katman kullanılmadan elde edilen boya duyarlı güneş hücresi, FTO taban, m-TiO₂ film, N719 boya, iyodür/triiodür redoks çifti içeren elektrolit ve platin film kaplı FTO cam taban bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 6.1. Fotoelektrot-1 yapısının kullanıldığı DSSC'nin şematik gösterimi

6.1.2. Engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi

Engelleyici katman kullanılan kullanılan boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.2'de görülmektedir. Engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi katkısız TiO₂ ve %1, 3, 5 ve 7 Nb katkılı TiO₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.2. Engelleyici katman kullanılan DSSC yapısının şematik gösterimi

6.1.2.1. Katkısız TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi

Engelleyici katman olarak katkısız TiO_2 ince film kullanılan, Bölüm 6.1’de anlatıldığı şekilde üretilen boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.2’de görülmektedir. Fotoelektrot-2 yapısı kullanılan boya duyarlı güneş hücresi, FTO taban, katkısız TiO_2 engelleyici katman filmi, m- TiO_2 film, N719 boya, iyodür/triiyodür redoks çifti içeren elektrolit ve platin film kaplı FTO cam taban bileşenlerinden oluşmaktadır.

6.1.2.2. %1 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi

Engelleyici katman olarak %1 Nb katkılı TiO_2 ince film kullanılan, Bölüm 6.1’de anlatıldığı şekilde üretilen boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.2’de görülmektedir. Fotoelektrot-2 yapısı kullanılan boya duyarlı güneş hücresi, FTO taban, %1 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman filmi, m- TiO_2 film, N719 boya, iyodür/triiyodür redoks çifti içeren elektrolit ve platin film kaplı FTO cam taban bileşenlerinden oluşmaktadır.

6.1.2.3. %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi

Engelleyici katman olarak %3 Nb katkılı TiO_2 ince film kullanılan, Bölüm 6.1’de anlatıldığı şekilde üretilen boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.2’de görülmektedir. Fotoelektrot-2 yapısı kullanılan boya duyarlı güneş hücresi, FTO taban, %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman filmi, m- TiO_2 film, N719 boya, iyodür/triiyodür

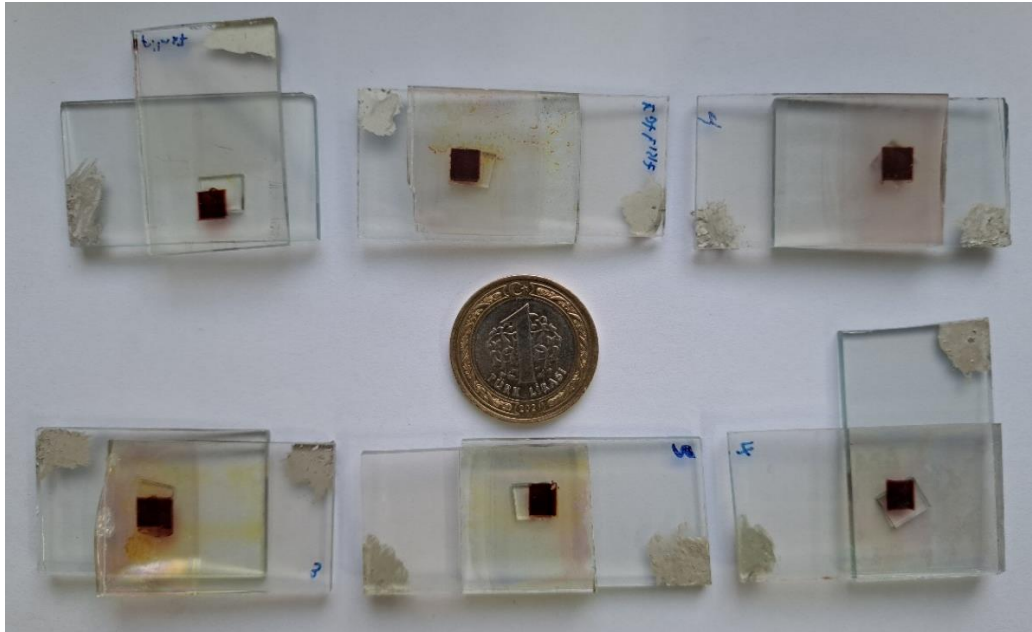
redoks çifti içeren elektrolit ve platin film kaplı FTO cam taban bileşenlerinden oluşmaktadır.

6.1.2.4. %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi

Engelleyici katman olarak %5 Nb katkılı TiO_2 ince film kullanılan, Bölüm 6.1’de anlatıldığı şekilde üretilen boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.2’de görülmektedir. Fotoelektrot-2 yapısı kullanılan boya duyarlı güneş hücresi, FTO taban, %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman filmi, m- TiO_2 film, N719 boya, iyodür/triiyodür redoks çifti içeren elektrolit ve platin film kaplı FTO cam taban bileşenlerinden oluşmaktadır.

6.1.2.5. %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC üretimi

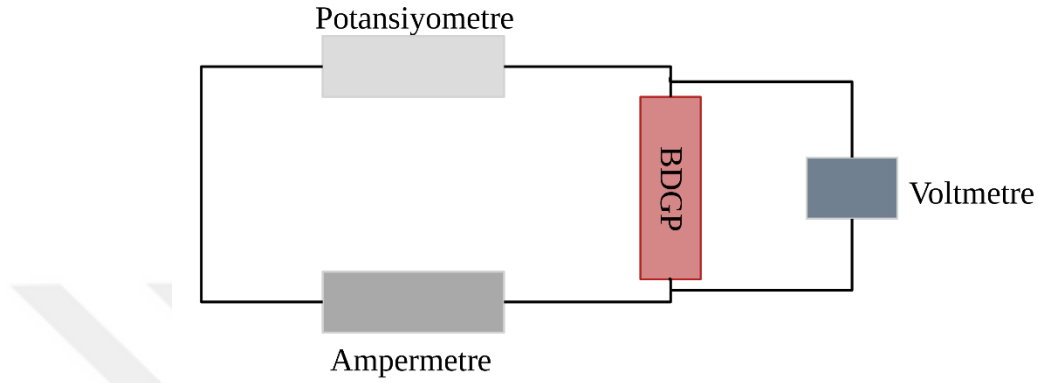
Engelleyici katman olarak %7 Nb katkılı TiO_2 ince film kullanılan, Bölüm 6.1’de anlatıldığı şekilde üretilen boya duyarlı güneş hücresinin şematik yapısı Şekil 6.2’de görülmektedir. Fotoelektrot-2 yapısı kullanılan boya duyarlı güneş hücresi, FTO taban, %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman filmi, m- TiO_2 film, N719 boya, iyodür/triiyodür redoks çifti içeren elektrolit ve platin film kaplı FTO cam taban bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 6.3. Ölçüm için üretilen DSSC'ler

6.2. I-V Ölçümleri

Elde edilen TiO₂ boya duyarlı güneş hücrelerinden 1.5 AM altında *I-V* ölçümü alınmıştır. Boya duyarlı güneş hücrelerinde *J-V* grafiğini elde etmek için kurulan devre Şekil 6.3'te ve düzenek Görsel 6.4'te gösterilen düzenek kurulmuştur.



Şekil 6.4. *I-V* ölçüm devresi

J-V grafiğini elde edilmesi için Abet Technologies marka Model 10500 Solar Simulator kullanılmıştır. Cihaz, AM1.5'te 100 mW/cm²'lik güneş spektrumu sağlamaktadır. Devrede kullanılan ayarlı potansiyometre 1-500 ohm aralığında direnç sağlamaktadır. Akım ölçümü için Peaktech 3555 DMM multimetre güneş hücrelerine seri olarak ve gerilim ölçümü için Peaktech 3555 DMM voltmetre paralel olarak bağlanmıştır.

6.2.1. DSSC'lerin I-V ölçümleri

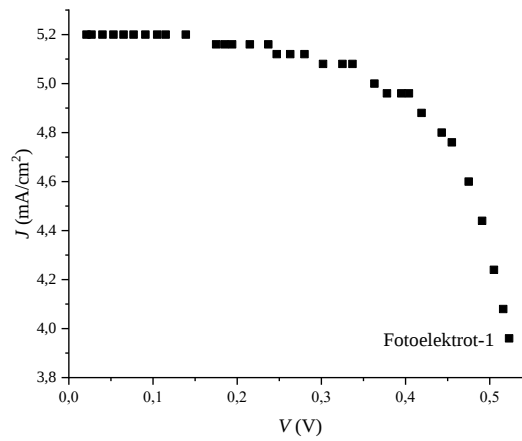
Elde edilen güneş hücrelerinin oda sıcaklığında Görsel 6.4'te görülen düzenek kullanılarak akım-gerilim (*I-V*) ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümler kullanılan veriler kullanılarak *J-V* değişim grafikleri çizilmiştir. *I_{SC}* değeri, AM1.5 altında ampermetre güneş hücresine seri bağlanarak ölçülmüştür. *V_{OC}* değeri, AM1.5 altında voltmetre güneş hücresine paralel bağlanarak ölçülmüştür. *MPP* değeri kurulan ölçüm düzeneğini elde edilen *I* ve *V* değerlerinin çarpımından elde edilmiştir. Dolum faktörü değeri, Denklem 2.4, verim değeri Denklem 2.5 kullanılarak hesaplanmıştır.



Görsel 6.4. *I-V ölçümü için kurulan düzenek*

6.2.1.1. Engelleyici katman kullanılmayan DSSC I-V ölçümü

Fotoelektrot-1 (engelleyici katman kullanılmayan) ile elde edilen boya duyarlı güneş hücresinden yapılan *I-V* ölçümleri ile kullanılarak oluşturulan *J-V* değişimi grafiği Şekil 6.3'te ve ölçümden alınan sonuçlar kullanılarak hesaplanan güneş hücresinin fotovoltatik parametreleri Tablo 6.1'de verilmiştir.



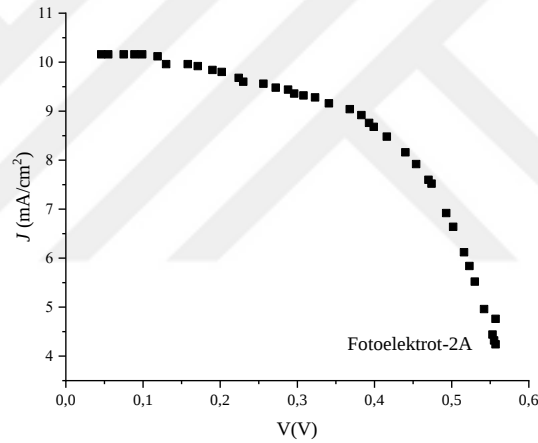
Şekil 6.5. *Engelleyici katman kullanılmadan elde edilen DSSC'ye ait J-V değişimi*

Tablo 6.1. Fotoelektrot-1 yapısının kullanıldığı boya duyarlı güneş hücresinin fotovoltaiik değişkenleri

Fotoelektrot Alan=0,25 cm ²	I _{mp} (mA)	V _{mp} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Verim (%)
1	1,15	0,475	5,4	0,656	0,61	2,2

6.2.1.2. Katkısız TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü

Fotoelektrot yapısında katkısız TiO₂ engelleyici katman (Fotoelektrot-2A) kullanılarak elde edilen boya duyarlı güneş hücresinden yapılan I-V ölçümleri ile kullanılarak oluşturulan J-V değişimi grafiği Şekil 6.5'te ve ölçümden alınan sonuçlar kullanılarak hesaplanan güneş hücresi parametreleri Tablo 6.2'de verilmiştir.



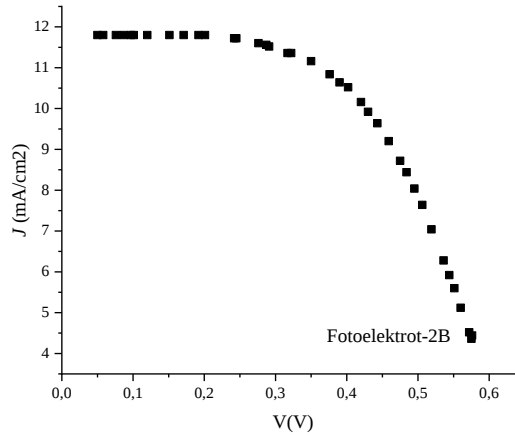
Şekil 6.6. Katkısız TiO₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği

Tablo 6.2. Katkısız TiO₂ engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaiik değişkenler

Fotoelektrot Alan=0,25 cm ²	I _{mp} (mA)	V _{mp} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	Verim (%)
2A	1,98	0,454	10,4	0,673	0,51	3,6

6.2.1.3. %1 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü

Fotoelektrot yapısında %1 Nb katkılı TiO₂ engelleyici katman (Fotoelektrot-2B) kullanılarak elde edilen boya duyarlı güneş hücresinden yapılan I-V ölçümleri ile kullanılarak oluşturulan J-V değişim grafiği Şekil 6.6'da ve ölçümden alınan sonuçlar kullanılarak hesaplanan güneş hücresi parametreleri Tablo 6.3'te verilmiştir.



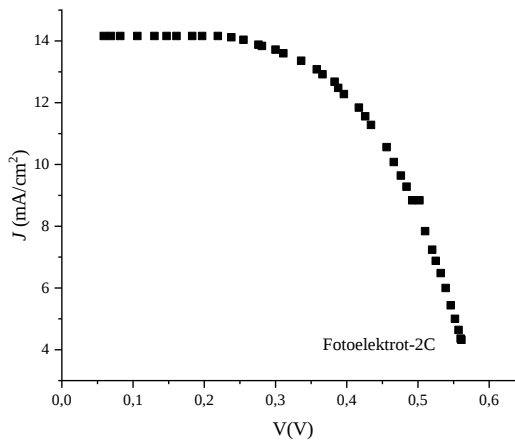
Şekil 6.7. %1 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği

Tablo 6.3. %1 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaiik değişkenler

Fotoelektrot	$I_{mp}(mA)$	$V_{mp}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	Verim (%)
(Alan=0,25 cm ²)						
2B	2,41	0,443	12,2	0,644	0,54	4,3

6.2.1.4. %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü

Fotoelektrot yapısında %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman (Fotoelektrot-2C) kullanılarak elde edilen boya duyarlı güneş hücresinden yapılan I-V ölçümleri ile kullanılarak oluşturulan J-V değişimi grafiği Şekil 6.7'de ve ölçümden alınan sonuçlar kullanılarak hesaplanan güneş hücresi parametreleri Tablo 6.4'te verilmiştir.



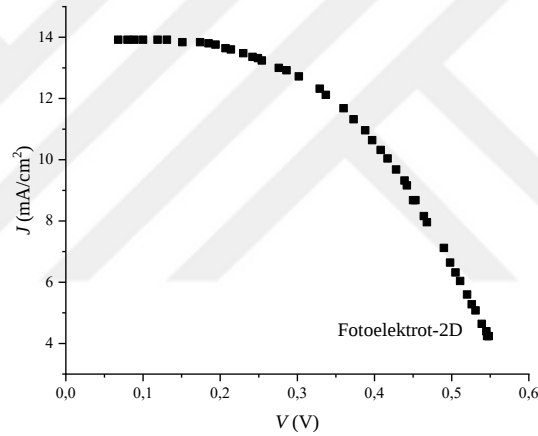
Şekil 6.8. %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği

Tablo 6.4. %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaiik değişkenler

Fotoelektrot	$I_{mp}(mA)$	$V_{mp}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	Verim (%)
(Alan=0,25 cm ²)						
2C	2,84	0,412	14,9	0,608	0,51	4,7

6.2.1.5. %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü

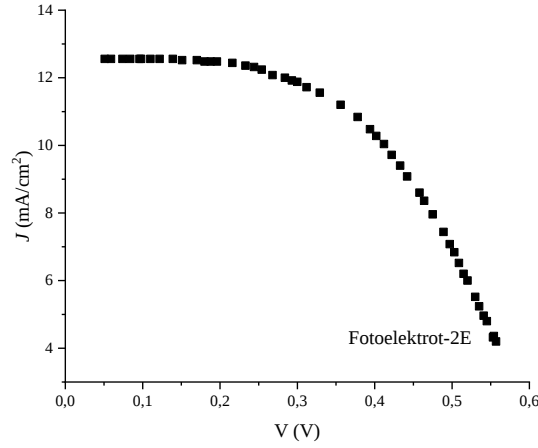
Fotoelektrodunda %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman (Fotoelektrot-2D) kullanılarak elde edilen boya duyarlı güneş hücresinden yapılan I-V ölçümleri ile kullanılarak oluşturulan J-V değişimi grafiği Şekil 6.8'de ve ölçümden alınan sonuçlar kullanılarak hesaplanan güneş hücresi parametreleri Tablo 6.5'te verilmiştir.

**Şekil 6.9.** %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V grafiği**Tablo 6.5.** %5 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltaiik değişkenler

Fotoelektrot	$I_{mp}(mA)$	$V_{mp}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	Verim (%)
(Alan=0,25 cm ²)						
2D	2,74	0,388	14,6	0,643	0,45	4,3

6.2.1.6. %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC I-V ölçümü

Fotoelektrodunda %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman (Fotoelektrot-2E) kullanılarak elde edilen boya duyarlı güneş hücresinden yapılan I-V ölçümleri ile kullanılarak oluşturulan J-V değişimi grafiği Şekil 6.9'da ve ölçümden alınan sonuçlar kullanılarak hesaplanan güneş hücresi parametreleri Tablo 6.6'da verilmiştir.

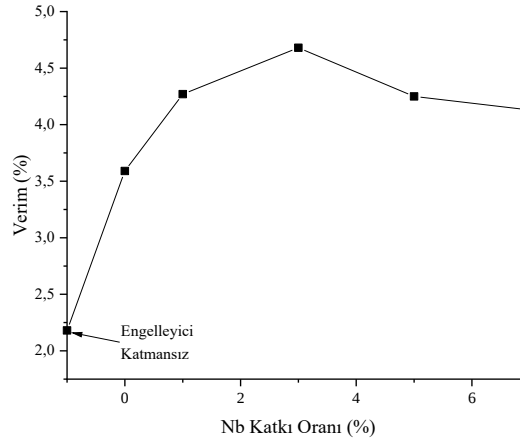


Şekil 6.10. %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait J-V ölçümü

Tablo 6.6. %7 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman ile elde edilen DSSC'ye ait fotovoltatik değişkenler

Fotoelektrot	$I_{mp}(mA)$	$V_{mp}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	Verim (%)
(Alan=0,25 cm ²)						
2E	2,51	0,412	13,2	0,638	0,48	4,1

Elde edilen metal katkılı boya duyarlı güneş hücrelerinde verim engelleyici katmanlara katkılan Nb yüzde ile değişimi Şekil 6.10'da verilmiştir. Hücre verimlerinin engelleyici katman kullanımına göre değiştiği belirlenmiştir. Engelleyici katman kullanılmayan DSSC'de verim %2,18 iken, katkısız TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC'de %3,6 verim elde edilmiştir. Bu durum %65'lik bir verim artış anlamına gelmektedir. Engelleyici katman olarak kullanılan TiO_2 yarıiletken ince filmin Nb metali ile katkılanmasının güneş hücrelerinin verimini daha da arttırdığı Şekil 6.9'da görülmektedir. Bunun yanında engelleyici katmanın katkılama yüzdesinin de verime etkisi olduğu görülmektedir. Katkılama oranı yüzde 1'den yüzde 3'e artarken, hücre verimi de artmıştır, bununla birlikte katkılama oranı yüzde 3'ten yüzde 7'ye artarken hücre verimi azalmıştır.



Şekil 6.11. DSSC verimlerinin engelleyici katmanlara katılan Nb yüzdesi ile değişimi

Elde edilen boya duyarlı güneş hücrelerinin J_{SC} , V_{OC} , FF ve verim değerleri Tablo 6.7’de verilmiştir. Parametreler incelendiğinde V_{OC} , katkısız TiO_2 engelleyici katman kullanılan Fotoelektrot-2A ile elde edilen DSSC için en yüksektir. Katkı oranı arttıkça V_{OC} azalmaya başlar ve %3 Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan Fotoelektrot-2C’de en düşük değerini alır. Bu kritik katkı oranından sonra artan katkı oranı ile V_{OC} tekrar artmaya başlar. Düşük katkılama ($\leq 3\%$) TiO_2 engelleyici katman yüzeyindeki oksijen boşluklarının konsantrasyonunu azaltır (Nikolay vd., 2011). Bu davranış, TiO_2 -elektrolit ara yüzeyindeki rekombinasyonu baskılayan uzay yükü bölgesinin genişlemesine yol açar. Yüksek katkılama ($\geq 5\%$) tersi bir davranışa neden olur.

Tablo 6.7. Elde edilen DSSC’lerin fotovoltajik parametreleri

Fotoelektrot	$J_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF	Verim (%)
(Alan=0,25 cm^2)				
1	5,4	0,656	0,61	2,2
2A	10,4	0,673	0,51	3,6
2B	12,2	0,644	0,54	4,3
2C	14,9	0,608	0,52	4,7
2D	14,6	0,643	0,45	4,3
2E	13,2	0,638	0,49	4,1

Engelleyici katman Nb katkı oranı %0’dan %3’e yükseldikçe J_{SC} değeri 10.40 mA/cm^2 ’den 14.92 mA/cm^2 ’ye yükselir. %3 Nb katkılı TiO_2 içeren DSSC’de J_{SC} ’sinin,

katkısız TiO_2 içeren DSSC'den yaklaşık %43 daha yüksektir. Kritik katkı oranının üzerinde artan katkı ile J_{SC} azalmıştır. Katkılamanın fotovoltatik parametreler üzerindeki etkisi, TiO_2 engelleyici katmanın elektronik yapısının değişmesiyle yakından ilgilidir (Nikolay vd., 2011).



7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan boya duyarlı güneş hücresi elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş hücresi geçirgen iletken oksit taban (FTO kaplı cam taban), engelleyici katman (katkısız veya Nb katkılı TiO_2), metal oksit film (m- TiO_2), duyarlılaştırıcı boya (N719), iyodür/triiyodür redoks çifti içeren elektrolit, karşıt elektrot (FTO/Pt film) bileşenleri kullanılarak elde edilmiş, bu bileşenler kullanılarak boya duyarlı güneş hücresi elde edilmiştir.

DSSC’de çalışma ve karşıt elektrotlar için alttaban olarak geçirgen iletken oksit FTO kaplı cam taban kullanılmıştır. FTO kaplı cam tabanların yapısal, optik, moleküler ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. FTO kaplı cam tabanların yapısal özellikleri x-ışını kırınımı analizi ile belirlenmiştir. FTO filmlerin tetragonal yapıda kristallendiği belirlenmiş, tanecik boyutu 32,62 nm olarak hesaplanmıştır. Film kalınlığı FESEM mikroskobu ile kesit alınarak belirlenmiş, 658 nm kalınlık tespit edilmiştir. FTO kaplı filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için soğurma spektroskopisi kullanılmıştır. Spektroskopi sonuçlarından filmlerin geçirgenliği %85 civarında olduğu belirlenmiştir. FTO kaplı cam tabandan elde edilen temel soğurma spektrumu verilerinden yararlanarak $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ grafiği çizilmiş, optik yasak enerji aralığı 3,82 eV olarak hesaplanmıştır. Filmin yüzey özelliklerini belirlemek için FESEM ve AFM mikroskobu kullanılmış, FTO yapılarının sürekli ve nanometre ölçeğinde tanecik boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. Filmlerin ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü 20,84 nm olarak ölçülmüştür. Filmlerin FTIR spektroskopisinden Sn-O ve O-Sn-O moleküllerine ait gerilmeve örgü titreşimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Filmlerin Raman spektroskopisinden 629 cm^{-1} (A_{1g}), 482 cm^{-1} (E_g), 120 cm^{-1} (B_{1g}) piklerinin SnO_2 aktif Raman titreşimlerine ait aktif soğurma pikleri belirlenmiştir.

Engelleyici katman olarak katkısız ve Nb katkılı TiO_2 ince filmler FTO kaplı cam taban üzerinde daldırarak kaplama yöntemi ile elde edilmiş, depozisyon sonrasında 450 °C’de ısıtıl işlem uygulanmıştır. Katkılama, %1(N1TO), %3(N3TO), %5(N5TO) ve %7(N7TO) hacim oranlarında yapılmıştır. Elde edilen engelleyici katmanların yapısal, optik, yüzey ve moleküler özellikleri incelenmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerinin tayini için x-ışını kırınımı analizi yapılmış, film kalınlıkları ölçülmüştür. Filmlerin tamamı tetragonal kristal yapısındadır. TiO_2 ’nin anataz fazında kristallenmiştir. Katkılı filmlerde katkılamaya bağlı karakteristik (1 0 1) pikinde kayma meydana geldiği tespit edilmiştir.

Filmlerin tane boyutunun artan katkılama ile küçüldüğü belirlenmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesi Nb katkılamanın TiO₂ taneciklerinin büyümesini engellediğini göstermektedir. Filmlerin kalınlıkları spektroskopik yansıma yönetmi 40-51 nm aralığında bulunmuştur. Elde edilen katkısız TiO₂, N1TO, N3TO, N5TO ve N7TO filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Filmlerin geçirgenliğinin katkılama oranı ile önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Katkısız TiO₂ ve N1TO’da geçirgenlik hemen hemen aynı ve ortalama %40, N3TO ve N5TO’da birbirine yakın ve %80 civarında, N7TO’da ortalama %70 civarında olduğu belirlenmiştir. Temel soğurma spektrumları kullanılarak filmlerin optik bant aralıkları 3,75 eV-3,93 eV aralığında bulunmuştur. Nb katkılamanın tanecik boyutunda bir azalmaya ve dolayısıyla daha düşük dalga boylarına doğru bir soğurmaya neden olmuştur. Filmlerin moleküler yapısının belirlenmesi için FTIR ve Raman spektroskopileri kullanılmıştır. FTIR spektroskopisinden katkılı filmlerde elektron dağılımı hibritleşme ile değişerek piklerin kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Raman spektroskopisinde Anataz TiO₂’ye ait Raman aktif modları A_{1g}(515 cm⁻¹), 2 B_{1g}(399, 519 cm⁻¹) ve 3 E_g(144, 197, 639 cm⁻¹) modları belirlenmiş, karakteristik Raman piklerinin yanında 121 cm⁻¹, 242 cm⁻¹, 484 cm⁻¹ olduğu, bu piklerinin FTO yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Filmin yüzey özelliklerini belirlemek için FESEM ve AFM mikroskobu kullanılmış, FESEM görüntülerinde tabanların düzgün ve yoğun denebilecek şekilde kaplandığı gözlenmiştir. Filmlerden alınan AFM mikroskobu görüntüleri elde edilen görüntüler incelenmiş nm mertebesinde yüzey pürüzlülüğü olduğu belirlenmiştir.

Mezogözenekli metal oksit yarıiletken film olarak m-TiO₂ film doktor blade yöntemi ile elde edilmiş film kristallenmesi için 450 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Filmin yapısal, optiksel ve yüzey özellikleri belirlenmiştir. Yapısal özelliklerin belirlenmesi için x-ışını kırınım analizi yapılmıştır. Filmlerin anataz fazında kristallendiği belirlenmiştir. Tetragonal yapıya ait örgü sabitleri $a=3,71 \text{ Å}$, $c=8,16 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. X-ışını kırınım verileri kullanılarak tanecik boyut 20 nm olarak hesaplanmıştır. Filmlerin kalınlıkları katman sayısına göre ağırlık yöntemi ile belirlenmiştir. İki kat kaplama ile elde edilen filmde yaklaşık 8,9 µm kalınlık tespit edilmiştir. Filmlerin görünür bölgede geçirgenliğinin kalınlık ile azaldığı tespit edilmiştir. Filmlerin yüzey özellikleri FESEM mikroskobu ile belirlenmiş, filmlerin mezogözenekli yapıda olduğu gözlenmiştir. Filmlerin moleküler özellikleri Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. O-Ti-O titreşimine ait pik tespit edilmiştir.

DSSC’de duyarlılaştırıcı boya olarak N719 boya kullanılmıştır. Boya çözeltileri farklı çözücüler ile hazırlanarak geçirgenlik spektrumu alınmış, en düşük geçirgenliğin etanol kullanılan çözeltide elde edilmiştir. Farklı kalınlıklarda elde edilen TiO_2 filmlere boya adsorp ettirilmiş kalınlığı artması ile görünür bölgede geçirgenliğin düştüğü tespit edilmiştir. Boya çözeltisine daldırma zamanına göre incelendiğinde boya adsorpsiyonunun artan süre ile arttığı belirlenmiştir.

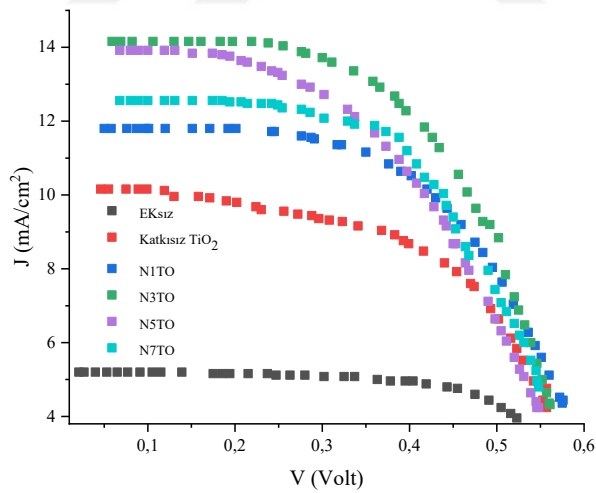
Bu çalışmaların ardından FTO/Engelleyici Katman/m- TiO_2 /Boya bileşenlerinden oluşan Fotoelektrot-2 yapısı elde edilmiş en düşük geçirgenliğin katkısız TiO_2 yapısında elde edildiği görülmüştür.

Karşıt elektrot olarak FTO kaplı cam taban üzerinde Pt film elde edilmiştir. Pt filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. X-ışını kırınım analizden filmlerin amorf yapıda kristallendiği belirlenmiştir. Karşıt elektrotların yansıma spektrumu incelendiğinde görünür bölgede %80 yansıtıcılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.

DSSC oluşturmak için fotoelektrot ve karşıt elektrot surlyn film kullanılarak aktif bölgeler(film kaplı) birbirine bakacak şekilde kapalı hücre yöntemi ile birleştirilmiştir. Karşıt elektrot üzerinde açılan bir delikten I^-/I_3^- redoks çifti içeren elektrolit yapıya bu delikten enjekte edilmiştir. Güneş hücresi bu aşamadan sonra sızdırmaz hale getirilmiştir. Güneş pili kapatıldıktan sonra incelenmiş duyarlılaştırıcı boyada renk değişimi gözlenmemiştir. Boyada renk değişimi olmaması fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. Üretilen güneş hücrelerinin I - V ölçümleri alınmıştır.

Engelleyici katman kullanılmayan güneş hücrelerinde J_{SC} 5,4 mA/cm^2 V_{OC} 0,65 V olarak ölçülmüştür. Katkısız TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC’de ise J_{SC} 10,4 mA/cm^2 , V_{OC} 0,673 olarak elde edilmiştir. Değerlerdeki iyileşme engelleyici katmanın yapıya olan etkisini ortaya koymaktadır. Engelleyici katman güneş hücresinden alınan fotoakımı arttırmıştır. Bu durum geçirgen iletken oksit, FTO ve m- TiO_2 arasında elektrolitin I^-/I_3^- geçirgen iletken oksit geri reaksiyona girmesini engelleyerek yeniden birleşmenin oranının azaltıldığı düşünülmektedir (Mustafa ve Sulaiman, 2021). Ek olarak Şekil 5.69’da görüldüğü üzere Fotoelektrot-1(FTO/m- TiO_2 /N719 Boya) geçirgenliği fotoelektrotlar arasında en yüksektir. Yüksek geçirgenlik (düşük soğuruculuk) ile diğer fotoelektrotlar ile karşılaştırıldığında hücre yapısına geçildiğinde oluşacak fotoakım en düşük Fotoelektrot-1 yapısında olacağı beklenmiştir. Bu durum m- TiO_2 filmin katkısız TiO_2 film üzerinde daha yüksek kristallikten kaynak daha iyi tutunma sergilemesinden kaynaklandığı ve elektronlar için iyileştirilmiş bir yol oluşturulduğu düşünülmektedir.

Fotoelektrot-2 yapıları karşılaştırıldığında en yüksek soğuruculuk katkısız TiO_2 engelleyici katman kullanılan Fotoelektrot-2A'da olduğu görülmektedir. Bu durumda en yüksek verimin Fotoelektrot-2A'dan elde edileceği düşünülebilir ancak Fotoelektrot-2 yapıları arasında en düşük verim Fotoelektrot-2A'dan elde edilmiştir. Engelleyici katmanın DSSC'lerde elektrolit geri reaksiyonunu engellemek olduğu düşünüldüğünde FESEM görüntülerinde de görüldüğü üzere katkısız TiO_2 engelleyici katman film yüzeyinde çatlaklar oluştuğu görülmüştür. Elektrolitin bu çatlaklardan sızarak oluşan fotoakımların yeniden birleşmesi sebep olarak verim kaybına sebep olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında Nb metali ile katkılanan filmlerinde yüzeylerinde çatlak tespit edilmemiştir. FTO/Katkısız TiO_2 ve FTO/N1TO geçirgenlik-dalgaboyu değişimi incelendiğinde geçirgenlikleri hemen hemen aynı değerdedir. Bu durumda m- TiO_2 'ye adsorp olan boya moleküllerine eşit miktar görünür bölgede yer alan foton ulaşması beklenebilir. Buna rağmen Fotoelektrot-2B yapısından elde edilen J_{SC} değeri 12,24 mA/cm^2 , Fotoelektrot-2A'dan 1,84 mA/cm^2 fazladır. Bu sebep ile daha yüksek verim elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 7.1. Elde edilen DSSC'lerinin J-V grafikleri

Nb katkılı TiO_2 engelleyici katman kullanılan DSSC'lerin (Fotoelektrot-2B/E) fotovoltajik değişkenleri incelendiğinde en yüksek J_{SC} değeri 14,92 mA/cm^2 Fotoelektrot-2C'den elde edilmiştir. Nb katkılı TiO_2 engelleyici katmanlardan FTO/N3TO, FTO/N5TO ve FTO/N7TO görünür bölgede geçirgenlik değerleri birbirine yakındır (Şekil 5.20) Bu durumda m- TiO_2 /N719 yapısına birbirine yakın şiddette foton ulaşacaktır

ancak N3TO engelleyici katman kullanılan DSSC’de yüzey pürüzlülüğü daha yüksek olduğu için optik olarak tuzaklanan ışınlar sayesinde görünür gelen fotonların soğurulma olasılığını arttırarak yüksek verim elde edilmiştir.

İlerleyen çalışmalarda elde edilen güneş hücresinin verimi arttırmak için

- Çalışmalar 1000 sınıfı temiz odada gerçekleştirilebilir.
- Farklı inorganik boya türleri kullanılabilir.
- Daha çevreci bir güneş hücresi için organik boyalar kullanılabilir.
- Filmleri elde etmek için otomasyon sistemleri oluşturulabilir.
- Karbon malzeme ile daha uygun maliyetli karşıt elektrotlar denebilir.
- m-TiO₂ filmlerde TiCl₄ sürecinden geçirerek boya adsorpsiyonu için yüzey alanı arttırılabilir.
- Farklı güneş hücresi (Perovskite güneş hücreleri) uygulamalarında Nb katkılı TiO₂ engelleyici katmanlar kullanılabilir.

KAYNAKÇA

- Abdulrazzaq O.A., Saini V., Buordo S., Dervishi E. ve Biris A. S. (2013). Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement. *Partuculate Science and Technology*. 31 (5), 427-442.
- Aegether M.A. ve Menning M. (2004). Sol-Gel technologies for glass producers and users. Germany: Springer Science+Business.
- Aghazada, S., Gao, P., Yella, A., Marotta, G., Moehl, T., Teuscher, J., ... Nazeeruddin, M. K. (2016). Ligand Engineering for the Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Ruthenium Sensitizers and Cobalt Electrolytes. *Inorganic Chemistry*, 55(13), 6653–6659.
- Alami, A. H., Rajab, B., Abed, J., Faraj, M., Hawili, A. A., Alawadhi, H. (2019). Investigating various copper oxides-based counter electrodes for dye sensitized solar cell applications. *Energy*, 174, 526–533.
- Alcaide, F., Genova, R. V., Álvarez, G., Grande, H. J., Miguel, Ó., Cabot, P. L. (2020). Platinum-catalyzed Nb–doped TiO₂ and Nb-doped TiO₂ nanotubes for hydrogen generation in proton exchange membrane water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(40), 20605–20619.
- Ali, S. M., Hussain, S. T., Bakar, S. A., Muhammad, J., Rehman, N. U. (2013). Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition. *Journal of Physics: Conference Series*, 439(1).
- Alnoman, R. B., Nabil, E., Parveen, S., Hagar, M., Zakaria, M., Hasanein, A. A. (2021). Synthesis and computational characterization of organic UV-Dyes for cosensitization of transparent dye-sensitized solar cells. *Molecules*, 26(23).
- An’Nur, F. K., Wihelmina, B. V., Gunlazuardi, J., Wibowo, R. (2020). Tandem system of dyes sensitized solar cell-photo electro chemical (DSSC-PEC) employing TiO₂ nanotube/BiOBr as dark cathode for nitrogen fixation. *AIP Conference Proceedings*, 2243.

- An, H., Ahn, H. J. (2013). Fabrication of wrinkled Nb-doped TiO₂ nanofibres via electrospinning. *Materials Letters*, 93, 88–91.
- Andreani, L. C., Bozzola, A., Kowalczewski, P., Liscidini, M., Redorici, L. (2019). Silicon solar cells: Toward the efficiency limits. *Advances in Physics*: X, 4(1).
- Anuratha, K. S., Peng, H., Hsieh, C., Xiao, Y., Lin, J. (2018). Electrochemical formation of TiO₂ porous layer for perovskite solar cells. *Thin Solid Films*, 660, 720–724.
- Asemi, M., Maleki, S., Ghanaatshoar, M. (2017). Cr-doped TiO₂-based dye-sensitized solar cells with Cr-doped TiO₂ blocking layer. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81(3), 645–651.
- Attafi, K., Nattestad, A., Qutaish, H., Park, M. S., Shrestha, L. K., Ariga, K., ... Ho Kim, J. (2021). Solvothermally synthesized anatase TiO₂ nanoparticles for photoanodes in dye-sensitized solar cells. *Science and Technology of Advanced Materials*, 22(1), 100–112.
- Aqeel M., Ikram M., Imran M., Ul-Hamid A., Qumar U., Shahbaz A., Ikram M., Saeed A., (2020). TiO₂ Co-doped with Zr and Ag shows highly efficient visible light photocatalytic behaviour suitable for treatment of polluted water. *RSC Adv.*, 10, 42235.
- Augustowski, D., Kwaśnicki, P., Dziedzic, J., Rysz, J.(2020). Magnetron Sputtered Electron Blocking Layer as an Cell Performance. *energies*, 13
- Azizah, P. N., Nurosyid, F., Kusumandari, Suryana, R., Supriyanto, A. (2018). Optimization of transparent TiO₂ thickness variations as scattering layer and its effect on DSSC efficiency. *AIP Conference Proceedings*, 2014, 1–6.
- Baby, R., Nixon, P. D., Kumar, N. M., Subathra, M. S. P., Ananthi, N. (2022). A comprehensive review of dye-sensitized solar cell optimal fabrication conditions, natural dye selection, and application-based future perspectives. *Environmental Science and Pollution Research (C)*, 29, 371-404.
- Badr M., El-kemary M., Ali F., Ghazy R. (2018) Effect of TiCl₄-based TiO₂ compact and blocking layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 66, 459-466.

- Basu, K., Benetti, D., Zhao, H., Jin, L., Vetrone, F., Vomiero, A., Rosei, F. (2016). Enhanced photovoltaic properties in dye sensitized solar cells by surface treatment of SnO₂ photoanodes. *Scientific Reports*, 6, 1–10.
- Bella, F., Sacco, A., Pugliese, D., Laurenti, M., Bianco, S. (2014). Additives and salts for dye-sensitized solar cells electrolytes: What is the best choice?. *Journal of Power Sources*, 264, 333–343.
- Belver, C., Bedia, J., Rodriguez, J. J. (2017). Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 233–242.
- Bin, J. W., Kim, D. H., Sung, Y. M., Park, M. W. (2014). Effects of TiO₂ electron blocking layer on photovoltaic performance of photo-electrochemical cell. *Optical Materials*, 36(8), 1454–1458.
- Bonnet, D. (2012). CdTe Thin-Film PV Modules. *Practical Handbook of Photovoltaics*. Newyork: Elsevier Ltd.
- Brown, G. F. ve Wu, J. (2009). Third generation photovoltaics. *Laser and Photonics Reviews*, 3(4), 394–405.
- Cai, L., Zhu, F. (2021). Toward efficient and stable operation of perovskite solar cells: Impact of sputtered metal oxide interlayers. *Nano Select*, 2(8), 1417–1436.
- Calle, F., Monroy, E., Sanchez F. J., Munoz E., Beaumont, B., Haffouz, S., Leroux, M., Gibart, P. (1998). Analysis of the Visible and UV Electroluminescence in Homojunction GaN LED's *Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. 3(24).
- Cameron, P. J., Peter, L. M., Hore, S. (2005). How important is the back reaction of electrons via the substrate in dye-sensitized nanocrystalline solar cells?. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(2), 930–936.
- Cao, Y., Liu, Y., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Grätzel, M. (2018). Direct Contact of Selective Charge Extraction Layers Enables High-Efficiency Molecular Photovoltaics. *Joule*, 2(6), 1108–1117.

- Chaisitsak, S. (2011). Nanocrystalline SnO₂: F thin films for liquid petroleum gas sensors. *Sensors*, 11(7), 7127–7140.
- Chang Y.J., (2014). Suppressing lossy-film-induced angular mismatches between reflectance and transmittance extrema: optimum optical designs of interlayers and AR coating for maximum transmittance into active layers of CIGS solar cells. *Optics Express* 22(S1), 167-178.
- Chen T., Hao Y., Ma Y., (2017) Quasiparticle band structures of defects in anatase TiO₂ bulk. *Chinese Journal of chemical Physics*, 30 (6), 774-775.
- Chen, X., Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959.
- Chittieck R.C., Alexander J.H., Sterling F.F. (1969). Preparation and Properties of Amorphous Silicon. *Electrochem Soc-J*, 116(1), 77–81.
- Chou, J. C., Syu, R. H., Lai, C. H., Kuo, P. Y., Yang, P. H., Nien, Y. H., Wu, Y. T. (2022). Optimization and Application of TiO₂ Hollow Microsphere Modified Scattering Layer for the Photovoltaic Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 35(2), 363–371.
- Cop, P., Göttlicher, M., Schörmann, J., Boissiere, C., Beyer, A., Becker, C., Smarsly, B. M. (2019). Atomic Layer Deposition of Titania in Ordered Mesoporous Cerium Zirconium Oxide Thin Films: A Case Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(20), 12851–12861.
- Corkish, R., Green, M. A., Watt, M. E., Wenham, S. R. (2007). "Applied Photovoltaics", Second Edition (Second Edi, C. 9781849770). London: Routledge.
- Carrera-Crespo J.E., Ramos-Sanchez G., De la Luz V., Gonzalez F, Barrera E., Gonzalez I. (2017). Photoelectrochemical hydrogen generation on TiO₂ nanotube arrays sensitized with CdS@Sb₂S₃ core Shell particles., *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, 30249-30256.
- Cullity B.D., Stock S.R., (2014) Elements of X-Ray Diffraction England: Pearson

- Dao, V. D., Choi, H. S. (2018). Effect of layer thickness and annealing temperature on the electrocatalytic activity of CNT/Pt counter electrode for triiodide reduction. *Data in Brief*, 20, 1153–1159.
- De Trizio L., Bounsanti R., Schimpf A. M., Llordes A., Gamelin D.R., Simonutti R., Milliron D.J. (2013) Nb doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with tunable Infrared Absorption. *Chemistry of materials*, X, X.
- Dolan, T. J., Parrish, A. (2013). "Introduction". İçinde T. J. Dolan (Ed.), *Magnetic Fusion Technology* (ss. 1–44). London: Springer-Verlag.
- Drygala, A., Szindler, M., Szindler, M., Jonda, E. (2020). Atomic layer deposition of TiO₂ blocking layers for dye-sensitized solar cells, *Microelectronics*, 2, 87–93.
- Duong, T. T., Choi, H. J., Yoon, S. G. (2014). Zinc doped TiO₂ blocking layer grown by nanocluster deposition for improved dye-sensitized solar cell performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 1–5.
- Ekoko, G. B., Lobo, J. K., Mvele, O. M., Muswema, J. L., Yamambe, J. S. (2015). Effect of an external applied potential on the photocatalytic properties of manganese-doped titanium dioxide, *American Journal of Physical Chemistry*, 3(4), 41–46.
- Emery, W. ve Camps A. (2017). *Introduction to Satellite Remote Sensing: Atmosphere, Ocean, Land and Cryosphere Applications*. Netherlands: Elsevier
- Etgar, L. (2013). Semiconductor nanocrystals as light harvesters in solar cells. *Materials*, 6(2), 445–459.
- Fan, K., Yu, J., Ho, W. (2017). Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: A brief review. *Materials Horizons*, 4(3), 319–344.
- Fang, H., Ma, J., Wilhelm, M. J., DeLacy, B. G., Dai, H. L. (2021). Influence of Solvent on Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency: What is so Special About Acetonitrile?. *Particle and Particle Systems Characterization*, 38(5), 1–13.
- Fang, X., Ma, T., Akiyama, M., Guan, G., Tsunematsu, S., Abe, E. (2005). Flexible counter electrodes based on metal sheet and polymer film for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 472(1–2), 242–245.

- Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Kida, T., Abe, E. (2004). Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570(2), 257–263.
- Farooq, S., Tahir, A. A., Krewer, U., Shah, A. ul H. A., Bilal, S. (2019). Efficient photocatalysis through conductive polymer coated FTO counter electrode in platinum free dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 320, 134544.
- Fiorini, V., Marchini, E., Averardi, M., Giorgini, L., Muzzioli, S., Dellai, A., ... Stagni, S. (2020). New examples of Ru(ii)-tetrazolato complexes as thiocyanate-free sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 49(41), 14543–14555.
- Fischer, D. (2016). Influence of substrate temperature and silver-doping on the structural and optical properties of TiO₂ films, *Thin Solid Films*, 598, 204–213.
- Foster, S. ve John, S. (2013). Light-trapping in dye-sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 6(10), 2972–2983.
- Fox, M. (2010). "Optical Properties of Solids". (M. Fox, Ed.) (Second Edi). New York: Oxford Universtiy Press.
- Gautam, S. K., Chettah, A., Singh, R. G., Ojha, S., Singh, F. (2016). Swift heavy ion irradiation induced phase transformation in undoped and niobium doped titanium dioxide composite thin films. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 379, 224–229.
- Gerspach D.D., Mergel D., Wuttig M. (2021) Effects of Different Amounts of Nb Doping on Electrical, Optical and Structural Properties in Sputtered TiO_{2-x} Films. *Crystals*, 11(301).
- Gessert, T. A. (2012). Cadmium telluride photovoltaic thin film. CdTe. *Comprehensive Renewable Energy* (C. 1). United States: Elsevier Ltd.
- Geurts J., Rau S., Richter W., Schmitte F.J., (1984) SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. *Thin Solid films*, 121, 217-225.

- Guillén, C., Herrero, J. (2005). Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates. *Thin Solid Films*, 480–481, 129–132.
- Guillén, C., Herrero, J. (2011). TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films*, 520(1), 1–17.
- Gupta, S. M., Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639–1657.
- Gratzel M. ve Durrant J. R. (2008) Dye-sensitised mesoscopic solar cells. M. D. Archer(Ed.). *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*. UK: Imperial College Press.
- Hahn, Y. B., Ahmad, R., Tripathy, N. (2012). Chemical and biological sensors based on metal oxide nanostructures. *Chemical Communications*, 48(84), 10369–10385.
- Hai, N. T., Bao, L. Q., Thogiti, S., Cheruku, R., Ahn, K. S., Kim, J. H. (2017). Investigation of the effect of different anchoring groups in phenothiazine-triphenylamine-based di-anchoring dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(5), 3181–3187.
- Haque, S. A., Palomares, E., Cho, B. M., Green, A. N. M., Hirata, N., Klug, D. R., Durrant, J. R. (2005). Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: The minimization of kinetic redundancy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(10), 3456–3462.
- Heidarzadeh H., Rostami A., ve Dolatyari M. (2020). Management of losses (thermalization-transmission) in the Si-QDs inside 3C-SiC to design an ultra-high-efficiency solar cell. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 109, 104936.
- Higashino, T., Imahori, H. (2015). Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: Recent developments and insights. *Dalton Transactions*, 44(2), 448–463.
- Hitosugi, T., Kamisaka, H., Yamashita, K., Nogawa, H., Furubayashi, Y., Nakao, S., ... Hasegawa, T. (2008). "Electronic band structure of transparent conductor: Nb-doped anatase TiO₂". *Applied Physics Express*, 1(11), 1112031–1112033.

- Hou, Y., Wang, D., Yang, X. H., Fang, W. Q., Zhang, B., Wang, H. F., ... Yang, H. G. (2013). Rational screening low-cost counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nature Communications*, 4.
- Hu, L., Song, J., Yin, X., Su, Z., Li, Z. (2020). Research progress on polymer solar cells based on PEDOT: PSS electrodes. *Polymers*, 12(145).
- Huang, C. H., Chang, K. S., Hsu, C. Y. (2015). TiO₂ compact layers prepared for high performance dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 170, 256–262.
- Huang, J. J., Cheng, T. F., Ho, Y. R., Huang, D. P. (2021). Performance improvement of dye-sensitized solar cells by using TiO₂ compact layer and silver nanowire scattering layer. *Thin Solid Films*, 736, 138903.
- Huynh, T. P., Hoanq, T. T., Nguyen, P. H., Tran, T. N., Nguyen, T. V. (2009). Preparation of TiO₂ thin film using modified doctor-blade method for improvement of dye-sensitized solar cell. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (October 2014), 002168–002171.
- Iefanova, A., Gautam, U., Poudel, P., Davoux, D., Nepal, J., Mallam, V., ... Baroughi, M. F. (2013). Low cost platinum counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2716–2719.
- Iftikhar, H., Sonai, G. G., Hashmi, S. G., Nogueira, A. F., Lund, P. D. (2019). Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells. *Materials*, 12, 1998.
- Ishihara, T., Jang, I. C., Ida, S. (2019). Preparation of MnO₂-Cr₂O₃ mesoporous oxide and its application for an active and reversible air catalyst for Li-O₂ batteries. *Electrochimica Acta*, 317, 594–603.
- Jang, K. Il, Hong, E., Kim, J. H. (2012). Effect of an electrodeposited TiO₂ blocking layer on efficiency improvement of dye-sensitized solar cell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(3), 356–361.
- Jemaa, I. Ben, Chaabouni, F., Presmanes, L., Thimont, Y., Abaab, M., Barnabé, A., Abaab, M. (2019). Structural , optical and electrical investigations on Nb doped TiO₂ radio-frequency sputtered thin films from a powder target. *Journal of Materials Science*, 27 (12), 13242-13248

- Jin, P., Zhang, X., Zhen, M., Wang, J. (2016). MnO₂ nanotubes with graphene-assistance as low-cost counter-electrode materials in dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 6(13), 10938–10942.
- John, A., Naduvath, K. J., Mallick, S., Pledger, J. W., Philip, R. R. (2016). Electrochemical Synthesis of Novel Zn-Doped TiO₂ Nanotube / ZnO Nanoflake Heterostructure with Enhanced DSSC Efficiency. *Nano-Micro Letters*, 8(4), 381–387.
- Kalyanasundaram, K. (2010). Photochemical and Photoelectrochemical Approaches Energy Conversion. K. Kalyanasundaram (Ed.) *Dye-Sensitized Solar Cells* içinde (12) İsviçre: EPFL Press
- Kang, H. (2021). Crystalline Silicon vs. Amorphous Silicon: The Significance of Structural Differences in Photovoltaic Applications. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 726 (1).
- Karthick S.N, Hemalatha K.V., Balasingam S.K., Clinton F.M., Akshaya S. ve Kim H., (2020). Dye-sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration and Working Principle. A. Pandikumar (Ed.) *Interfacial Engineering In Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells* içinde 9 USA:Wiley & Sons Inc.
- Karuppuchamy, S., Andou, Y., Endo, T. (2013). Preparation of nanostructured TiO₂ photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cell applications. *Applied Nanoscience*, 3(4), 291–293.
- Kay, A., Grätzel, M. (1996). Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(1), 99–117.
- Kiemin, L. V. (1966). Application of field-effect transistors for measuring very small direct currents. *Measurement Techniques*, 9(5), 592–596.
- Kim, E. J., Shin, H. C. (2017). Crystallization of mesoporous tin oxide prepared by anodic oxidation. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 8(1), 69–76.

- Kim, K. W., Yun, T. Y., You, S. H., Tang, X., Lee, J., Seo, Y., Kim, J. K. (2020). Extremely fast electrochromic supercapacitors based on mesoporous WO₃ prepared by an evaporation-induced self-assembly. *NPG Asia Materials*, 12(1).
- Kim, M. H., Kwon, Y. U. (2009). Semiconductor CdO as a blocking layer material on DSSC electrode: Mechanism and application. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(39), 17176–17182.
- Kolassa, N., Punzengruber, C., Suko, J., Makinose, M. (1979). Mechanism of calcium-independent phosphorylation of sarcoplasmic reticulum ATPase by orthophosphate. Evidence of magnesium-phosphoprotein formation. *FEBS Letters* (C. 108).
- Koo, B. R., Oh, D. H., Ahn, H. J. (2018). Influence of Nb-doped TiO₂ blocking layers as a cascading band structure for enhanced photovoltaic properties. *Applied Surface Science*, 433, 27–34.
- Korjenic, A., Raja, K. S. (2019). Electrochemical Stability of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coating at Different pH Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(6), 169–184.
- Kouhestanian, E., Mozaffari, S. A., Ranjbar, M., SalarAmoli, H., Armanmehr, M. H. (2016). Electrodeposited ZnO thin film as an efficient alternative blocking layer for TiCl₄ pre-treatment in TiO₂-based dye sensitized solar cells. *Superlattices and Microstructures*, 96, 82–94.
- Kouhnavard, M., Ikeda, S., Ludin, N. A., Ahmad Khairudin, N. B., Ghaffari, B. V., Matteridi, M. A., ... Sopian, K. (2014). A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 397–407.
- Kressel, H., Lockwood, H. F., Hawrylo, F. Z. (1972). Large-optical-cavity (AlGa) As Heterojunction laser diode: Threshold and efficiency. *Journal of Applied Physics*, 43(2), 561–567.
- Krüger, J., Plass, R., Cevey, L., Piccirelli, M., Grätzel, M., Bach, U. (2001). High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Applied Physics Letters*, 79(13), 2085–2087.

- Kumaravel, V., Bartlett, J., Pillai, S. C. (2020). Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) into Fuels and Value-Added Products. *ACS Energy Letters*, 5, 486–519.
- Kurita, D., Ohta, S., Sugiura, K., Ohta, H., Koumoto, K. (2006). Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase TiO₂ epitaxial films at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 100(9), 2006–2008.
- Le Viet, A., Jose, R., Reddy, M. V., Chowdari, B. V. R., Ramakrishna, S. (2010). Nb₂O₅ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells: Choice of the polymorph. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21795–21800.
- Lee, D. Y., Kim, J. T., Park, J. H., Kim, Y. H., Lee, I. K., Lee, M. H., Kim, B. Y. (2013). Effect of Er doping on optical band gap energy of TiO₂ thin films prepared by spin coating. *Current Applied Physics*, 13(7), 1301–1305.
- Lee, D. Y., Park, J. H., Kim, Y. H., Lee, M. H., Cho, N. I. (2014). Effect of Nb doping on morphology, crystal structure, optical band gap energy of TiO₂ thin films. *Current Applied Physics*, 14(3), 421–427.
- Lee, J. G., Cheon, J. H., Yang, H. S., Lee, D. K., Kim, J. H. (2012). Enhancement of photovoltaic performance in dye-sensitized solar cells with the spin-coated TiO₂ blocking layer. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(7), 6026–6030.
- Lee S., Noh J.H., Han H.S., Yim D.K., Kim D.H., Lee J., Kim J.Y., Jung H.S., 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, Y. W., Boonmongkolras, P., Son, E. J., Kim, J., Lee, S. H., Kuk, S. K., Park, C. B. (2018). Unbiased biocatalytic solar-to-chemical conversion by FeOOH/BiVO₄/perovskite tandem structure. *Nature Communications*, 9(1).
- Lenzmann, F., Shklover, V., Brooks, K., Grätzel, M. (2000). Mesoporous Nb₂O₅ films: influence of degree of crystallinity on properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19(1–3), 175–180.

- Li, C. P., Engtrakul, C., Tenent, R. C., Wolden, C. A. (2015). Scalable synthesis of improved nanocrystalline, mesoporous tungsten oxide films with exceptional electrochromic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 6–14.
- Li J., Lu N., Quan X., Chen S., Huimin Z. (2008). Facile method for fabricating Boron-doped TiO_2 nanotube array with enhanced photoelectrocatalytic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 3804-3808.
- Li, W., Frenkel, A. I., Woicik, J. C., Ni, C., Shah, S. I. (2005). Dopant location identification in Nd^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(15), 1–6.
- Lim, D., Park, T., Choi, Y., Oh, E., Shim, S. E., Baeck, S. H. (2020). Cathodic electrochemical deposition of highly ordered mesoporous manganese oxide for supercapacitor electrodes via surfactant templating. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(2), 148–154.
- Lim S.P., (2020). Function of Compact (Blocking) Layer in Photoanode. A. Pandikumar (Ed.) *Interfacial Engineering In Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells* içinde 107 USA:Wiley & Sons Inc.
- Lin F., Sakthivel M. Fan M., Lin J., Jeng R., Ho K., (2021). A novel multifunctional polymer ionic as an additive in iodide electrolyte combined with silver mirror coating counter electrodes for quasi solid state dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 4907-4921.
- Liu, C., Wang, F., Zhu, S., Xu, Y., Liang, Q., Chen, Z. (2018). Controlled charge-dynamics in cobalt-doped TiO_2 nanowire photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting *Journal of Colloid and Interface Science*, 530, 403-411.
- Liu, Q. P., Huang, H. J., Zhou, Y., Duan, Y. D., Sun, Q. W., Lin, Y. (2012). Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on Al-doped TiO_2 thin films. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*, 28(3), 591–595.
- Lu, Y., Khan, S., Song, C. L., Wang, K. K., Yuan, G. Z., Li, W., Liu, Y. (2016). Doping concentration effects upon column-structured $\text{Nb}:\text{TiO}_2$ for transparent conductive

- thin films prepared by a sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 413–418.
- Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C. A., Anderson, M. T., Brinker, J. C., Gong, W., Zink, J. I. (1997). Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature*, 389(6649), 364–368.
- Lubas, M., Jasinski, J. J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., Jasinski, J. (2014). Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 867–871.
- Lucas, J. M. F., Soreto Teixeira, S., Gavinho, S. R., Prezas, P. R., Silva, C. C., Sales, A. J. M., Graça, M. P. F. (2019). Niobium oxide prepared by sol–gel using powder coconut water. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(12), 11346–11353.
- Lü X., Mou X., Wu J., Zhang D., Zhang L., Huang F., Xu F., Huang S. (2010) Improved-performance ye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO₂ electrodes: Efficient electron injection and transfer. *Adv. Funct. Mater.*, 20, 509-515.
- Malecka J., Donaghy D., Peyrethon B., Werner M., Chalker P., Bradley J.W., Kelly P., (2020) Nb-doped TiO₂ coatings developed by high power impulse magnetron sputtering-chemical vapor deposition hybrid deposition process. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 38.
- Manwani K. ve Panda E. (2021) Thickness induced modifications in the valence, conduction bands and optoelectronic properties of undoped and Nb-doped anatase TiO₂ thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 134 (106048)
- Marwat, M. A., Humayun, M., Afridi, M. W., Zhang, H., Abdul Karim, M. R., Ashtar, M., Usman, M., Waqar S., Ullah H., Wang C., Luo, W. (2021). Advanced Catalysts for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Applied Energy Materials*, 4(11), 12007–12031.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., ... Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency

- achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242–247.
- Mehmood, U., Afzaal, M., Al-Ahmed, A., Yates, H. M., Hakeem, A. S., Ali, H., Al-Sulaiman, F. A. (2017). Transparent Conductive Oxide Films for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7(2), 518–524.
- Mejica, G. F. C., Unpaprom, Y., Balakrishnan, D., Dussadee, N., Buochareon, S., Ramaraj, R. (2022). Anthocyanin pigment-based dye-sensitized solar cells with improved pH-dependent photovoltaic properties. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 51, 101971.
- Meng L. ve Li C. (2011). Blocking layer effect on Dye-Sensitized solar cells Assembled with TiO₂ nanorods prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 3, 181-185
- Meyer E., Taziwa R., Mutukwa D. ve Zingwe N. (2018) A review on the Advancement of Ternary Alloy Counter Electrodes for Use in Dye-Sensitised Solar Cells. *metals*. 8, 1080
- Miquelot, A., Youssef, L., Prud, N., Dragoe, N. (2021). In- and out-plane transport properties of chemical vapor deposited TiO₂ anatase films. *Journal of Materials Science*, 56(17), 10458–10476.
- Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R., Grimme, S. (2012). "A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications". *Journal of Physics Condensed Matter*, 24(42).
- Möls, K., Aarik, L., Mändar, H., Kasikov, A., Niilisk, A., Rammula, R., Aarik, J. (2019). Influence of phase composition on optical properties of TiO₂: Dependence of refractive index and band gap on formation of TiO₂-II phase in thin films. *Optical Materials*, 96(May), 109335.
- Mosconi, E., Yum, J. H., Kessler, F., Gómez García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., ... De Angelis, F. (2012). Cobalt electrolyte/dye interactions in dye-sensitized solar cells: A combined computational and experimental study. *Journal of the American Chemical Society*, 134(47), 19438–19453.

- Mufti, N., Amrillah, T., Taufiq, A., Sunaryono, Aripriharta, Diantoro, M., ... Nur, H. (2020). Review of CIGS-based solar cells manufacturing by structural engineering. *Solar Energy*, 207(April), 1146–1157.
- Munir, S., Shah, S. M., Hussain, H., Ali khan, R. (2016). Effect of carrier concentration on the optical band gap of TiO₂ nanoparticles. *Materials and Design*, 92, 64–72.
- Neamen, D. A. (2003). *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*. New York: McGraw-Hill Companies.
- Niu, B., Wang, X., Wu, K., He, X., Zhang, R. (2018). Mesoporous titanium dioxide: Synthesis and applications in photocatalysis, energy and biology. *Materials*, 11(10), 1–23.
- Nikolay, T., Larina, L., Shevaleevskiy, O., Ahn, B.T., Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4, 1480-1486.
- Nogueira M.V. Lustosa G. M. M. M., Kobayawa Y., Kogler W., Ruiz M., Filho E., Zagheite M.A., Perazolli L.A., (2018) Nb-doped TiO₂ photocatalysts used to reduction of CO₂ to methanol. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.
- Okamoto, Y., Suzuki, Y. (2015). Double-layer dye-sensitized solar cells using SrTiO₃ and BaTiO₃ second layer with enhanced photovoltaic performance. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1442), 967–971.
- Oo, S. L., Thu, Z., Oo, T. Z., Kaung, P. (2017). Optical and Electrical Properties of Antimony and Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films. *Universal Journal of Physics and Application*, 11(3), 91–96.
- O'Regan B. ve Gratzel M. (1991) A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 353, 737-739.
- Pal, N. K., Kryschi, C. (2016). Chemosphere Improved photocatalytic activity of gold decorated differently doped TiO₂ nanoparticles: A comparative study. *Chemosphere*, 144, 1655–1664.

- Pan, J. H. ve Lee, W. I. (2005). Selective control of cubic and hexagonal mesophases for titania and silica thin films with spin-coating. *New Journal of Chemistry*, 29(6), 841–846.
- Park, N., Lagemaat, J. Van De, Frank, A. J. (2000). Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells, 104, 8989–8994.
- Pazoki, M., Cappel, U. B., Johansson, E. M. J., Hagfeldt, A., Boschloo, G. (2017). Characterization techniques for dye-sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 10(3), 672–709.
- Peng Y., He J., Liu Q., Sun Z., Yan W., Pan Z., Wu Y. Liang S., Cheng W., Wei S., (2011). Impurity concentration dependence of optical absorption for phosphorus anatase TiO₂, *The journal of physical chemistry C*, 115, 8184-8188.
- Perrotta, A., Berger, R., Muralter, F., Coclite, A. M. (2019). Mesoporous ZnO thin films obtained from molecular layer deposited “zincones”. *Dalton Transactions*, 48(37), 14178–14188.
- Pirashanthan, A., Thanihaichelvan, M., Mariappan, K., Velauthapillai, D., Ravirajan, P., Shivatharsiny, Y. (2021). Synthesis of a carboxylic acid-based ruthenium sensitizer and its applicability towards Dye-Sensitized Solar Cells. *Solar Energy*, 225(March), 399–406.
- Popoola, I. K., Gondal, M. A., AlGhamdi, J. M., Qahtan, T. F. (2018). Photofabrication of Highly Transparent Platinum Counter Electrodes at Ambient Temperature for Bifacial Dye Sensitized Solar Cells. *Scientific Reports*, 8(1), 1–12.
- Praveen P., Viruthagiri G., Mugundan S., Shanmugam N., (2013) Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium dioxide nanoparticles synthesized via sol-gel route. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 117, 622-629.
- Puspitasari, N., Nurul Amalia, S. S., Yudoyono, G., Endarko. (2017). Effect of Mixing Dyes and Solvent in Electrolyte Toward Characterization of Dye Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes as the Sensitizer. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 214(1).

- Qiu, Q., Li, S., Jiang, J., Wang, D., Lin, Y., Xie, T. (2017). Improved Electron Transfer between TiO₂ and FTO Interface by N - Doped Anatase TiO₂ Nanowires and Its Applications in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *The journal of Physical Chemistry C.*, 121, 21560-21570.
- Rahimi N., Pax R.A, Gray E. M., (2016) Review of functional titanium dioxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State chemistry.* 44(3), 86-105.
- Rahman, M. F., Nasikhudin, Hidayat, A., Diantoro, M. (2020). The influence of TiO₂ film thickness in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) performance based on TiO₂/Ag@TiO₂-ZnO. *Journal of Physics: Conference Series*, 1572(1).
- Rajamanickam, D. A. T. (2017). Optimization and Characterization of Niobium Doped TiO₂ Nanostructured Thin Films. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, V(XI), 1462–1467.
- Rani, R. A., Zoolfakar, A. S., Rusop, M. (2019). Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based nanoporous-network Nb₂O₅. *AIP Conference Proceedings*, 2151(August), 2–6.
- Rawal N., Vaishaly A.G., Sharma H. Mathew B.B., (2015), Dye sensitized solar cells: The emerging technology. *Energy and Power Engineering Science.* 2(2), 46-52.
- Reddy M. K., Maorama S. V., Reddy A. R., (2002) Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Material Chemistry and Physics*, 78, 239-245
- Roose, B., Baena, J. P. C., Gödel, K. C., Graetzel, M., Hagfeldt, A., Steiner, U., Abate, A. (2016). Mesoporous SnO₂ electron selective contact enables UV-stable perovskite solar cells. *Nano Energy*, 30(August), 517–522.
- Rouquerol, J., Avnir D., Fairbridge C.W, Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N. Ramsay J.D.F., Sing, K. S.W. ve Unger K.K., Recommendation fort he characterization of porous solids. *Pure&Appl. Chem.* 66(8), 1739-1758.
- Roy, A., Ghosh, A., Bhandari, S., Selvaraj, P., Sundaram, S., Mallick, T. K. (2019). Color Comfort Evaluation of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Based Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) Glazing after 2 Years of Ambient Exposure. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(39), 23834–23837.

- Ryu, G. I. L., Kim, B., Ko, S. G. U. K., Ri, J. I. N. H., Sonu, K. S. U., Kim, S. H. U. I. (2019). Effects of Chemical Bath-Deposited TiO₂ Compact Layer on the Performance of the Fully Screen-Printable Hole-Transport Material-Free Mesoscopic Perovskite Solar Cells with a Carbon Electrode, *Journal of Electronic Materials*, 48(9), 5857–5864.
- Safeen K., Micheli V., Bartali R., Gottardi G., Safeen A., Ullah H. (2017) *Materials science in semiconductor processing*, 66, 74-80.
- Saga, T. (2010). Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *NPG Asia Materials*, 2(3), 96–102.
- Samantaray, M. R., Mondal, A. K., Murugadoss, G., Pitchaimuthu, S., Das, S., Bahru, R., Mohamed, M. A. (2020). Synergetic effects of hybrid carbon nanostructured counter electrodes for dye-sensitized solar cells: A review. *Materials*, 13(12) .
- Sangiorgi, A., Bendoni, R., Sangiorgi, N., Sanson, A., Ballarin, B. (2014). Optimized TiO₂ blocking layer for dye-sensitized solar cells. *Ceramics International*, 40(7 PART B), 10727–10735.
- Santos, F., Hora, C., Ivanou, D., Mendes, A. M. (2021). Efficient Liquid-Junction Monolithic Cobalt-Mediated Dye-Sensitized Solar Cells for Solar and Artificial Light Conversion. *ACS Applied Energy Materials*, 4(5), 5050–5058.
- Sato, Y., Akizuki, H., Kamiyama, T., Shigesato, Y. (2008). Transparent conductive Nb-doped TiO₂ films deposited by direct-current magnetron sputtering using a TiO₂ - x target. *Thin Solid Films*, 516(17), 5758–5762.
- Saurdi, I., Shafura, A. K., Mamat, M. H., Ishak, A., Rusop, M. (2018). Electrical and Structural Properties of Nb-doped TiO₂ at Different Nb Concentrations Deposited by Spin Coating Technique, *AIP Conference Proceedings*, 1963, 1–8.
- Savariraj A.D. ve Mangalaraja R.V., (2020).Function of Photoanode: Charge Transfer Dynamics, Challenges, and Alternative Strategies. A. Pandikumar (Ed.) *Interfacial Engineering In Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells* içinde 21 USA:Wiley & Sons Inc

- Seeger, S., Ellmer, K., Weise, M., Gogova, D., Abou-ras, D., Mientus, R. (2016). Reactive magnetron sputtering of Nb-doped TiO₂ films : Relationships between structure , composition and electrical properties. *Thin Solid Films*, 605, 44–52.
- Selopal, G. S., Memarian, N., Milan, R., Concina, I., Sberveglieri, G., Vomiero, A. (2014). Effect of blocking layer to boost photoconversion efficiency in ZnO dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(14), 11236–11244.
- Sengupta, D., Mukherjee, K. (2021). Performance Analysis of Several ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells with Identical Photoelectrodes, Electrolyte, and Sensitizer. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 11(4), 991–996.
- Shao, W., Wu W. (2022). High-Efficiency (Over 10%) Parallel Tandem Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tri-Carbon Electrodes. *Transactions of Tianjin University*.
- Siddika, A., Sultana, M., Bashar, M. S., Tabassum, S., Aziz, S., Ali Shaikh, M. A. (2022). Improved performance of dye sensitized solar cell by exploration of photoanode and ruthenium based dye. *Optical Materials*, 125, 112042.
- Sima, C., Grigoriu, C., Toma, O., Antohe, S. (2015). Study of dye sensitized solar cells based on ZnO photoelectrodes deposited by laser ablation and doctor blade methods. *Thin Solid Films*, 597, 206–211.
- Song, J., Noh, Y., Choi, M., Kim, K., Song, O. (2016). Properties of a dye sensitized solar cell using electrodes with au nano powder blocking layers. *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*, 54(7), 519–525.
- Steinberg, P. Y., Zalduendo, M. M., Giménez, G., Soler-Illia, G. J. A. A., Angelomé, P. C. (2019). TiO₂ mesoporous thin film architecture as a tool to control Au nanoparticles growth and sensing capabilities. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(20), 10347–10356.
- Streetman, B. G., Banerjee, S. K. (2006). Solid state electronic devices, 6th Edition, 64–70.
- Su, H., Huang, Y. T., Chang, Y. H., Zhai, P., Hau, N. Y., Cheung, P. C. H., ... Feng, S. P. (2015). The Synthesis of Nb-doped TiO₂ Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 182, 230–237.

- Sudhagar, P., Asokan, K., Jung, J. H., Lee, Y. G., Park, S., Kang, Y. S. (2011). Efficient Performance of Electrostatic Spray-Deposited TiO₂ Blocking Layers in Dye-Sensitized Solar Cells after Swift Heavy Ion Beam Irradiation. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–7.
- Suresh, S., Deepak, T. G., Ni, C., Sreekala, C. N. O., Satyanarayana, M., Nair, A. S., Pillai, V. P. P. M. (2016). The role of crystallinity of the Nb₂O₅ blocking layer on the performance of dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*, 40(7), 6228–6237.
- Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M., Fareq, M., Irwan, Y. M. (2015). Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *Energy Procedia*, 79, 896-902.
- Tang, H., Berger, H., Schmid, P. E., Levy, F. (1994). Optical properties of anatase (TiO₂), 92(3), 267–271.
- Taherniya A. ve Raoufi D. (2018) Thickness dependence of structural, optical and morphological proerties of sol-gel derived TiO₂ thin films. *Materials research Express*, 6(1).
- Thavasi, V., Renugopalakrishnan, V., Jose, R., Ramakrishna, S. (2009). Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 63(3), 81–99.
- Topoglidis, E. (2020). Mesoporous metal oxide films. *Coatings*, 10(7).
- Treacy, J. P. W., Hussain, H., Torrelles, X., Grinter, D. C., Cabailh, G., Bikondoa, O., ... Thornton, G. (2017). Geometric structure of anatase TiO₂(101). *Physical Review B*, 95(7), 1–7.
- Tunç, G., Zambrano-Angulo, M., Arslan, B. S., Güzel, E., Nebioğlu, M., Ahsen, V., ... Gürek, A. G. (2021). Insight into the effects of the anchoring groups on the photovoltaic performance of unsymmetrical phthalocyanine based dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 50(8), 2981–2996.

- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası. (2021). "Enerji Görünümü 2021". Türkiye. Tarihinde adresinden erişildi <https://www.tskb.com.tr/i/assets/document/pdf/enerji-sektor-gorunumu-2021.pdf>
- Uekawa, N., Kajiwara, J., Kakegawa, K., Sasaki, Y. (2002). Low temperature synthesis and characterization of porous anatase TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(2), 285–290.
- Union, I., Pure, O. F., Chemistry, A. 1994. "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739–1758.
- Urbani, M., Ragoussi, M. E., Nazeeruddin, M. K., Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1–64.
- Venkatesan, S., Chen, Y. Y., Teng, H., Lee, Y. L. (2022). Enhanced adsorption on TiO₂ photoelectrodes of dye-sensitized solar cells by electrochemical methods dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 903, 163959.
- Verma, A., Martineau, D., Abdolhosseinzadeh, S., Heier, J., Nüesch, F. (2020). Inkjet printed mesoscopic perovskite solar cells with custom design capability. *Materials Advances*, 1(2), 153–160.
- Vildanova, M. F., Kozlov, S. S., Nikolskaia, A. B., Shevaleevskiy, O. I., Tsvetkov, N. A., Alexeeva, O. V., Larina, L. L. (2017). Niobium-doped titanium dioxide nanoparticles for electron transport layers in perovskite solar cells. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 540–545.
- Vougioukalakis, G. C., Philippopoulos, A. I., Stergiopoulos, T., Falaras, P. (2011). Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(21–22), 2602–2621.
- Waghmare, M. A., Beedri, N. I., Baviskar, P. K., Pathan, H. M., Ubale, A. U. (2019). Effect of ZrO₂ barrier layers on the photovoltaic parameters of rose bengal dye-sensitized TiO₂ solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6), 6015–6022.
- Wald, F. V. (1977). Applications of CdTe. A review, *Rev. Phys. Appl.* 12(2), 277–290.

- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Humphry-Baker, R., Grätzel, M. (2004). A solvent-free, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})^{3-}$ based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 126(23), 7164–7165.
- Wang, W., Feng, X., Ma, X., He, L., Cao, Q., Ma, J. (2017). Epitaxial growth and properties of Nb-doped anatase TiO_2 films on LSAT by MOCVD, *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 38–42.
- Wang, X., Qiu, S., Liu, J., He, C., Lu, G., Liu, W. (2014). Synthesis of mesoporous SnO_2 spheres and application in gas sensors. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (5), 863–869.
- Wang, Z. S., Sayama, K., Sugihara, H. (2005). Efficient eosin Y dye-sensitized solar cell containing $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22449–22455.
- Wei, D. ve Amaratunga, G. (2007). Photoelectrochemical cell and its applications in optoelectronics. *International Journal of Electrochemical Science*, 2(12), 897–912.
- Wiatrowski A. Mazur M., Obstarczyk, Wojcieszak D., Kaczmarek D., Morgiel J., Gibson D., (2018) Comparison of the physicochemical properties of TiO_2 thinfilms obtained by magnetron sputtering with continues and pulsed gas flow. *coatings*, 412(8).
- Wolf, M. (1986) The influence of heavy doping effects on silicon solar cell performance. *Solar Cells*, 17(1), 53–63.
- Woo, J. S., Jang, G. E. (2013). A comparative study on the various blocking layers for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 14(6), 312–316.
- Woo, S. J., Choi, S., Kim, S. Y., Kim, P. S., Jo, J. H., Kim, C. H., ... Kang, S. O. (2019). Highly Selective and Durable Photochemical CO_2 Reduction by Molecular Mn(I) Catalyst Fixed on a Particular Dye-Sensitized TiO_2 Platform. *ACS Catalysis*, 9(3), 2580–2593.

- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Wei, Y. (2017). Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5975–6023.
- Wu, K. L., Ho, S. Te, Chou, C. C., Chang, Y. C., Pan, H. A., Chi, Y., Chou, P. T. (2012). Engineering of osmium(II)-based light absorbers for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(23), 5642–5646.
- Wu, M., Sun, M., Zhou, H., Ma, J. Y., Ma, T. (2020). Carbon Counter Electrodes in Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 30(7), 1–34.
- Würfel, P. (2016). *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Almanyia: Wiley
- Yadav M., Dhanda M., Arora R., Jagdish R., Singh G., Lata S., (2022) Titania (TiO₂)/Silica(SiO₂) nano spheres or NSs amalgamated on pencil graphite electrode to sense L-ascorbic acid electrochemically and augmented NSs for antimicrobial behavior. *New Journal of Chemistry*, 46, 12783-12796.
- Yamazaki, E., Murayama, M., Nishikawa, N., Hashimoto, N., Shoyama, M., Kurita, O. (2007). Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 81(4), 512–516.
- Yang, J., Zhang, X., Wang, C., Sun, P., Wang, L., Xia, B., Liu, Y. 2012. "Solar photocatalytic activities of porous Nb-doped TiO₂ microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis". *Solid State Sciences*, 14(1), 139–144.
- Yeoh, M. E., Chan, K. Y. (2017). Synthesis of dye-sensitised solar cells utilising platinised counter electrode. *Materials Research Innovations*, 21(4), 244–248.
- Yu Q., Zhou D., Shi Y., Si X., Wang Y. ve Pang W. (2010) Stable and efficient dye-sensitized solar cells: photophysical and electrical characterizations. *Energy & Environmental Science*. 3 , 1722-1725.
- Yu Z., Vlachopoulos N., Gorlov M., Kloo L., (2011) Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Dalton Transactions*, 40, 10289
- Yun, H. J., Hai, N. T., Min, C. J., Thogiti, S., Cheruku, R., Kim, J. H. (2017). Influence of Diffusion Coefficient of Cobalt Redox Mediator Using Triphenylamine Dyes

with Various Number of Anchoring Groups: Photovoltaic Performance of DSSCs. *Electrocatalysis*, 8(5), 414–421.

Zdyb, A., Krawczyk, S. (2019). Natural Flavonoids as Potential Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 26(1), 29–36.

Zhang, D., Stojanovic, M., Ren, Y., Cao, Y., Eickemeyer, F. T., Socie, E., Grätzel, M. (2021). A molecular photosensitizer achieves a V_{oc} of 1.24 V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper(II/I)-based electrolyte. *Nature Communications*, 12(1), 2–11.

Zhang, L., ve Cole, J. M.,(2015) Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 3427–3455.

Zhang, P., Li, M., Chen, W. C. (2022). A Perspective on Perovskite Solar Cells: Emergence, Progress, and Commercialization. *Frontiers in Chemistry*, 10(April), 1–9.

Zolghadr, A. R., Estakhr, O., Heydari Dokoohaki, M., Salari, H. (2021). Comparison between Bi_2WO_6 and TiO_2 Photoanodes in Dye-Sensitized Solar Cells: Experimental and Computational Studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(33), 12292–12306.

http-1:<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html> (Erişim tarihi:17.07.22)

http-2: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dye-sensitized-solar-cell-market> (Erişim tarihi: 17.07.22)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melih ŞENEL

Yabancı Dil :İngilizce

Eğitim Geçmişi:

2013, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

2009, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü

Yayın ve Bildirileri:

Melih Şenel, Metin Kul, Evren Turan, (2022) BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN TiO₂ İNCE FİLMİ, International Symposium of Scientific Research and Innovative Studies, ISBN: 978-625-44365-8-1

KUL, M., ŞENEL M., (2017). Fotovoltaik Uygulamalar için Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilen In₂O₃ Filmleri. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19 (56), 447-467.

Şenel M., Kul M., Peker M., Aybek A.Ş., Ünalı T., Turan E., Zor M., (2013) In₂O₃ Yarıiletken Filminin Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilmesi, *19. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi

Şenel M., Kul M., Peker M., Aybek Ş., Ünalı T., Turan E., Zor M., (2011) Production of Indium Oxide Films by Spin Coating Method, *28th International Physics Congress, Abstracts Book*, Bodrum-Turkey, 6-9 September