

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM ANODİZASYONU YÖNTEMİ İLE BOYAR MADDELİ GÜNEŞ
PİLİ HÜCRESİ ÜRETİLMESİ VE VERİM KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Eren SEÇKİN**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

AĞUSTOS 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM ANODİZASYONU YÖNTEMİ İLE BOYAR MADDELİ GÜNEŞ PİLİ
HÜCRESİ ÜRETİLMESİ VE VERİM KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Eren SEÇKİN
(521071008)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Ağustos 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ağustos 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÜRLÜ (İTÜ)**

AĞUSTOS 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm çalışmalarında değerli fikir ve deneyimleri ile her türlü desteği veren sayın hocam Prof. Dr. MUSTAFA ÜRGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince fikirleriyle yol gösteren Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, titanyum plakaların sağlaması ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Servet TİMUR'a, deneysel çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Zafer Kahraman'a ve diğer yüzey işlem ve korozyon laboratuvarları çalışanlarına, ısıtım konusunda yardımları dolayısıyla Aziz Genç'e, SEM ve EDS analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Talat Alpak'a çok teşekkür ederim. Fikirleriyle tez çalışmam sırasında karşılaştığım problemleri çözmemde önemli bir yer tutan, değerli dostum Kerem Çağatay İçli'ye teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim için TÜBİTAK BİDEB 2228 bursuyla teşvik ve destekte bulunan ve sağladıkları imkan ve desteklerle çalışmalarımın ilerlemesine büyük katkıda bulunan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca gerek maddi gerekse manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen aileme ve tez sürecinde, maddi manevi desteklerinden ve gösterdiği sabırdan dolayı Gökçeçiçek Şanlıalp'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ağustos 2010

Eren SEÇKİN

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1 Güneş Enerjisi	5
2.1.1 Güneş pillerinin tarihçesi	7
2.1.2 Güneş pili çeşitleri.....	10
2.1.2.1 Kristal silisyum	10
2.1.2.2 Amorf silisyum	11
2.1.2.3 Galyum arsenid (GaAs)	11
2.1.2.4 Kadmiyum tellürid (CdTe).....	11
2.1.2.5 Bakır indiyum diselenid (CuInSe ₂)	11
2.2 Boyar Maddeli Güneş Pili.....	11
2.2.1 Boyar maddeli güneş pilini oluşturan elemanlar.....	13
2.2.1.1 İletken camlar.....	13
2.2.1.2 Yarı-iletken matris (TiO ₂ anot)	14
2.2.1.3 Boyar madde	16
2.2.1.4 Elektrolit.....	18
2.2.1.5 Platin kaplı katot	18
2.2.2 Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibi.....	18
2.2.3 Boyar maddeli güneş pilinde verimliliği etkileyen faktörler	20
2.2.3.1 Yeniden birleşme kayıpları	20
2.2.3.2 Elektrotlar üzerinde elektron transferi	22
2.2.3.3 Bant aralığı	23
2.2.3.4 TiO ₂ film morfolojisi.....	23
2.2.3.5 Diğer faktörler	24
2.2.4 Arka yüzeyden aydınlatılan boyar maddeli güneş pilleri.....	25
2.3 Titanyum Anodizasyonu ve TiO ₂ Nanotüpler.....	26
2.3.1 TiO ₂ nanotüp oluşumu ve büyüme adımları	28
2.3.2 TiO ₂ anodizasyonunu etkileyen parametreler	31
2.3.2.1 Elektrolit tipinin anodizasyona etkisi.....	31
2.3.2.2 Sıcaklığın anodizasyona etkisi	33
2.3.2.3 Potansiyel farkının anodizasyona etkisi	34
2.4 Güneş Pili I-V Karakteristiği Çıkarımı ve Verim Ölçüm Tekniği.....	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1 Anodizasyon Öncesi Numune Hazırlama	37

3.2 Anodizasyon Parametrelerinin Geliştirilmesi ve Anodizasyon İşlemi	37
3.3 Titanyum Kimyasal Parlatma Çalışmaları	41
3.4 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi için Titanyum Anodizasyonu	42
3.5 Anodizasyon Sonrası Temizleme ve Kurutma İşlemi	42
3.6 Isıl İşlem	42
3.7 Raman Analizleri	42
3.8 FESEM Analizleri	43
3.9 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücrelerinin Oluşturulması	43
3.10 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücrelerinin Verim Karakterizasyonları	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
4.1 Etilen Glikol Bazlı Anodizasyon Çözeltileri için Optimizasyon Çalışmaları ...	45
4.2 Titanyum Kimyasal Parlatma Çalışmaları	57
4.3 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi için Titanyum Anodizasyonu	63
4.4 Raman Analizleri	64
4.5 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi ve Verim Ölçümleri	65
5. GENEL SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

BMGP	: Boyar Maddeli Güneş Pili
PV	: Fotovoltaik
TCO	: Şeffaf İletken Oksit
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
ITO	: İndiyum Katkılanmış Kalay Oksit
FTO	: Flor Katkılanmış Kalay Oksit
CTO	: Klor Katkılanmış Kalay Oksit
ATO	: Antimon Katkılanmış Kalay Oksit
FESEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : 9 Farklı çözeltilerde 20 volt potansiyelde anodizasyon verileri.	38
Çizelge 3.2 : 9 Farklı çözeltilerde 30 volt potansiyelde anodizasyon verileri.	39
Çizelge 3.3 : 9 Farklı çözeltilerde 40 volt potansiyelde anodizasyon verileri.	40
Çizelge 3.4 : Kimyasal parlatma geliştirme çalışmaları.	41
Çizelge 3.5 : BMGP için titanyum anodizasyonu parametreleri.	42
Çizelge 4.1 : 3 ayrı kalınlıktaki nanotüp filmi kullanılarak oluşturulan boyar maddeli güneş pili verim ölçüm verileri.	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dünya güneş enerjisi haritası	5
Şekil 2.2 : Türkiye güneş enerjisi haritası	6
Şekil 2.3 : Yarı iletken matrisli bir güneş pilinin şematik gösterimi	8
Şekil 2.4 : Boyar maddeli güneş pilinin temel yapısı	12
Şekil 2.5 : Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.6 : 15nm gözenek çaplı nanokristal bir TiO ₂ filminin FESEM görüntüsü... 15	
Şekil 2.7 : N ₃ Rutenyum kompleksinin kimyasal yapısı.	17
Şekil 2.8 : Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibi.....	19
Şekil 2.9 : Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibi şematik gösterimi.	20
Şekil 2.10 : (a) Anodizasyon sistemi şematik gösterimi, (b) flor iyonu içeren ve içermeyen çözeltilerde anodizasyon sonucu oluşan yapı.	27
Şekil 2.11 : Flor iyonu içeren çözelti içerisinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu nanotüp oluşumu şematik gösterimi.	28
Şekil 2.12 : Flor iyonu içeren çözelti içerisinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu zamana bağlı akım yoğunluğu.	29
Şekil 2.13 : Nanotüp oluşumu sürecinde farklı sürelerde çekilmiş FESEM görüntüleri (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5.	30
Şekil 2.14 : HF'li elektrolit içerisinde 2°C de 1 saat anodize olmuş numune FESEM görüntüsü.....	32
Şekil 2.15 : Ağırlıkça % 0.25 NH ₄ F içeren etilen glikol çözeltisi içinde 60 voltta anodizasyon sonucu çekilen üstten, alttan ve yanal alandan FESEM görüntüleri.....	32
Şekil 2.16 : HF'li elektrolit içinde 20 voltta 1 saat süreyle (c) 20°C (d) 2°C (e) -2°C sıcaklıkta anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	33
Şekil 2.17 : HF'li elektrolit içinde 2°C'de (a) 10dk, (b) 30dk, (c) 60dk anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	33
Şekil 2.18 : HF'li elektrolitte 2°C'de (a) 1 V, (b) 5 V, (c) 10 V, (d) 20 V potansiyel farkıyla yapılan anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	34
Şekil 2.19 : Güneş pilinin I-V karakteristiği.....	35
Şekil 3.1 : Üretilen boyar maddeli güneş pili hücreleri.....	43
Şekil 3.2 : Kullanılan güneş pili ölçüm sistemi.	44
Şekil 4.1 : % 1 vol su %0,3 wt NH ₄ F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri	45
Şekil 4.2 : % 1 vol su %0,3 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.3 : % 1 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	47

Şekil 4.4 : % 1 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	47
Şekil 4.5 : 1 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	48
Şekil 4.6 : % 1 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.7 : % 1 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu atan film tabanlarına ait FESEM görüntüleri	49
Şekil 4.8 : % 1 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen kesit FESEM görüntüleri .	50
Şekil 4.9 : (a) %1 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren (b) %3 vol su % 0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen kesit FESEM görüntüleri.	50
Şekil 4.10 : %3 vol su %0,3 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.11 : %3 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	52
Şekil 4.12: %3 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.13 : %3 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu 50000 büyütmede çekilen FESEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.14 : %3 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	53
Şekil 4.15 : %5 vol su %0,3 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.16 : %5 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.17 : %5 vol su %0,9 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.18 : % 1 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla 20dk gerçekleştirilen (a) 1. (b) 8. anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.	56
Şekil 4.19 : (a) %1 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen 8. Anodizasyon(b) %3 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen ilk anodizasyona ait FESEM görüntüleri.	57
Şekil 4.20 : %50 vol su, %40 vol HNO ₃ , %10 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.21 : %45 vol su, %40 vol HNO ₃ , %15 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.22 : %40 vol su, %45 vol HNO ₃ , %15 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.	59
Şekil 4.23 : %35 vol su, %45 vol HNO ₃ , %20 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.	59
Şekil 4.24 : 35 vol su, %45 vol HNO ₃ , %20 vol HF içeren çözeltide 20dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.	60

Şekil 4.25 : %35 vol su, %45 vol HNO ₃ , %20 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatılmış numunenin, %1 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüsü.	61
Şekil 4.26 : %45 vol su, %40 vol HNO ₃ , %15 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatılmış numunenin anodizasyonu sonucu çekilen FESEM görüntüsü.	61
Şekil 4.27 : %40 vol su, %45 vol HNO ₃ , %15 vol HF içeren çözeltide 10dk kimyasal parlatılmış numunenin anodizasyonu sonucu çekilen FESEM görüntüsü.	62
Şekil 4.28 : %35 vol su, %45 vol HNO ₃ , %20 vol HF içeren çözeltide 20dk kimyasal parlatılmış numunenin anodizasyonu sonucu çekilen FESEM görüntüsü.	62
Şekil 4.29 : Kimyasal parlatma öncesi ve sonrasına ait saf titanyum numuneler.....	63
Şekil 4.30 : %1 vol su %0,6 wt NH ₄ F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla 100 dakika gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüsü..	64
Şekil 4.31 : Isıl işlem öncesi TiO ₂ nanotüplerin Raman görüntüleri.	64
Şekil 4.32 : Isıl işlem sonrası TiO ₂ nanotüplerin Raman görüntüleri.	65
Şekil 4.33 : Isıl işlem öncesi ve sonrasında TiO ₂ nanotüplerin Raman görüntüleri..	65
Şekil 4.34 : 3 farklı kalınlıkta TiO ₂ filmi kullanılarak üretilen boyar maddeli güneş pillerinin I-V karakteristiği.....	66

TİTANYUM ANODİZASYONU YÖNTEMİ İLE BOYAR MADDELİ GÜNEŞ PİLİ HÜCRESİ ÜRETİMİ VE VERİM KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Enerji temininin zorlaşmakta ve aynı oranda ekonomik açıdan çeşitli zorlukların ön plana çıkmakta olduğu günümüzde, alternatif enerji kaynaklarına erişim ve kullanımının yaygınlaştırılması küresel bir önem arz etmektedir. Yenilenebilir enerji sistemlerinin en öncelikli dallarından biri de güneş enerjisidir. Dünya güneş pili üretimi her geçen yıl artmakta ve kullanımı yaygınlaşmasına rağmen halen yüksek maliyetli olmaktadır. Güneş pillerini üç ana grup altında toplamak mümkündür. Kristal silisyum güneş pilleri I. nesil güneş pillerinden olup, halen güneş pili piyasasının yaklaşık yüzde 90'ına hakim bulunmaktadır. Bununla birlikte, yeni güneş teknolojilerinin gelişmesiyle, bu oran her sene gerilemektedir. İnce film güneş pilleri II. nesil güneş pilleri olarak adlandırılırlar. Piyasa payları şuan yüzde 10 dolaylarında olup her geçen sene artmaktadır. Boyar maddeli güneş pilleri (Dye sensitized solar cells) ve polimer tabanlı güneş pilleri henüz ticarileşmemiş III. nesil güneş pillerinin en önemli örnekleridir. Ticarileştirme çalışmaları, üzerlerine yapılan sayısız akademik ve endüstriyel çalışma ile devam etmektedir.

Boyar maddeli elektrokimyasal güneş pilleri 1991 yılında Michael Gratzel tarafından bulunmuştur ve o günden bu yana ciddi bir gelişim göstermiştir. Üretim sürecinin kolay, üretim maliyetinin kristal silisyum teknolojisine göre oldukça düşük olması, yıllar içinde bu teknolojiye olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Halen, önemli üniversiteler ile birlikte Sony ve Sharp gibi dünya devi firmaların üzerinde araştırma geliştirme çalışmaları yürüttükleri bu teknolojinin, 4-5 sene gibi bir süreçte piyasaya çıkacağı konuşulmaktadır. Laboratuvar şartlarında ortalama $0,25\text{cm}^2$ 'lik hücrelerle %11,1 verim değerlerine ulaşılmıştır. Endüstriyel olarak ise, Nisan 2009'da Sony %8,4 alt-modül verimi açıklamıştır.

Boyar maddeli elektrokimyasal güneş pilleri iki elektrot arasında hapsedilmiş redoks elektrolitinden oluşmaktadır. TiO_2 anot elektrotu, yüzeyi ışığa duyarlı boya molekülleri ile kaplanmış olarak bulunmaktadır. TiO_2 'nin yüksek yüzey alanına sahip olması pilin verimi açısından en kritik parametredir. Geleneksel boyar maddeli güneş pillerinde, TiO_2 matris nanopartiküllerin sinterlenmesi yoluyla hazırlanarak, yüksek yüzey alanı elde edilmektedir. Bu yöntem alternatif olarak, sisteminin en önemli problemleri olan elektron saçılması ve elektrolitin yapı içerisine yayılma sorunlarına çözüm getirmek amacıyla TiO_2 nanotüplerin pilin anot elektrotu olarak kullanılması gündeme gelmiştir. İletken cam üzerine kaplanmış titanyumun ve titanyum plakaların anodizasyonu sonucu elde edilen TiO_2 nanotüpler boyar maddeli güneş pili anodu olarak denenmiştir. Cam üzerinde büyütülen nanotüpler ön yüzeyden aydınlatılmış, titanyum plakalar üzerinde büyütülen nanotüpler pilin arka yüzeylerinden aydınlatılmıştır. Ön yüzeyden aydınlatılmış hücrelerde en fazla %4,7, arka yüzeyden aydınlatılan hücrelerde en fazla % 7 verim değerlerine ulaşılmıştır.

Titanyum anodizasyonu yöntemi kullanarak boyar maddeli güneş pili üretimi literatürde yeterli çalışılmamış bir konu olarak göze çarpmaktadır. Üretilen ve güneş pili hücresi yapımında kullanılan TiO_2 nanotüp filmleri, yeterli düzene ve düzgünlüğe sahip değildir.

Bu çalışmanın amacı; anodizasyon parametrelerini optimize ederek, titanyum plakalar üzerinde oldukça düzenli dizilmiş, düzgün tüplerden oluşan ve yüzeyleri tamamen açık bir TiO_2 filmi büyütmek ve farklı kalınlıktaki TiO_2 filmlerinin güneş pili hücresi verimine etkisini gözlemlemektir. Çalışma esnasında, titanyum için kimyasal parlatma çözeltisi geliştirilmiş ve yüzey pürüzlülüğünün nanotüp filmi morfolojisine etkisi incelenmiştir.

PRODUCTION AND EFFICIENCY CHARACTERIZATION OF DYE SENSITIZED SOLAR CELL BY TITANIUM ANODIZATION METHOD

SUMMARY

Today, use of alternative energy sources has global importance due to energy demand is getting higher and it is very well known that fossil energy resources cause serious environmental problems like global climate change which is a result of CO₂ emissions during energy production. One of the most important branch of the renewable energy systems is solar energy. World solar cell production has been increasing each year and the cost is still high despite widespread use. It is possible to group solar cells under three main groups. Crystalline silicon solar photovoltaic cells are the first generation solar cells and are still dominating approximately 90 percent of the solar cell market. However, with the development of new solar technologies, this ratio is declining each year. Thin-film solar cells are called as second-generation solar cells. The market share which is now around 10 percent increases every year. Dye sensitized solar cells and polymer-based solar cells, which have not become commercial yet, are the most important examples of third-generation solar cells. Commercialization efforts on these have been continuing with the numerous academic and industrial works.

Dye sensitized electrochemical solar cells were found in 1991 by Michael Gratzel and since then has shown a significant progress. With its simple production process, relatively low production costs compared to crystalline silicon technologies, the interest in this technology have increased even further over the years.

Currently, the world's giant firms such as Sony and Sharp conducting researches and development activities in conjunction with major universities and it has been foreseen this technology will be released in a period of 4 or 5 years. In laboratory conditions, using 0.25cm² cells in average, efficiencies of 11.1% were reached. Industrially, Sony has announced a sub-module efficiency of 8.4% in April 2009.

Dye sensitized electrochemical solar cells consist of redox electrolyte confined between two electrodes. The surface of TiO₂ anode electrode is found covered with light-sensitive dye molecules. The high surface area TiO₂ is the most critical parameter in terms of cell efficiency. For conventional dye cells, TiO₂ matrix is being prepared by sintering nanoparticles and high surface area is being obtained. As an alternative to this method in order to bring solutions for the most important problems of the system which are electron scattering and penetration of electrolyte into the structure, the use of TiO₂ nanotubes as the cell anode electrode has come into question. TiO₂ nanotubes, obtained by anodization of titanium substrates and titanium coated conductive glass were tested as anode of dye sensitized solar cell. Nanotubes grown on glass are illuminated from the front surface and nanotubes grown on titanium plates are illuminated from the rear surfaces of the cell. The cells that were illuminated from the front surface reached a maximum of 4.7% and the cells that were illuminated from the rear surface have reached a maximum efficiency of 7%.

Production of dye sensitized solar cells titanium anodization method stands out as an issue that is underworked in the early studies. TiO₂ nanotubes that are produced and being used in the solar cells do not have enough order and regularity.

The purpose of this study is; by optimizing anodization parameters to grow a highly ordered TiO₂ nanotube film consisting of smooth tubes on titanium substrates and those have completely open tube tops and to observe the effect on the efficiency of the TiO₂ films with various thicknesses. During the study, chemical polishing solution has been developed for titanium and the effect of surface roughness on the nanotube film morphology has been investigated.

1. GİRİŞ

Güneş enerjisi, yenilenebilir bir enerji kaynağı oluşu yanında, dünya ve üzerinde yaşayan canlılar için önemli bir sorun olan çevreyi kirletici artıkların bulunmayışı, yerel olarak uygulanabilmesi ve karmaşık bir teknoloji gerektirmemesi gibi üstünlükleri sebebiyle son yıllarda üzerinde yoğun çalışmalar yapıldığı bir konu olmuştur. Bunun yanında doğal enerji kaynaklarının hızlı bir şekilde tükenmesi ve çevrenin fosil yakıt kullanımı nedeniyle gördüğü zarar, son yıllarda güneş pili endüstrisinde ciddi hareketlenmelere yol açmıştır [1,2].

Güneş pillerinin gelişim sürecini 3 kuşak altında incelemek mümkündür. Birinci kuşak geniş alanlı, tek tabaka, p-n düğümlü diyotlardır. Bu hücreler genel olarak silikon yarı iletken levhalardan yapılırlar. Birinci kuşak güneş pilleri şu anda da güneş pili piyasasının yaklaşık %90'ını kapsamaktadırlar. İkinci kuşak güneş pilleri ise, yarı iletkenlerin ince film olarak kaplanması ile üretilen fotovoltaik güneş pilleridir. Bu piller yüksek verim için tasarlanmış çoklu düğüm içeren pillerdir. Yarı iletken malzemenin ince film olarak kullanılması, kullanılan madde miktarını ve fiyatını da düşürmektedir. Amorf, polikristal veya mikrokristal silisyum güneş piller, kadmiyum tellür, bakır indiyum sülfat pilleri ikinci kuşak güneş pili örneklerindedir. İkinci kuşak piller, birinci kuşak pillere göre daha düşük verimlidirler ancak fiyat/performans açısından daha başarılıdır. Üçüncü kuşak güneş pilleri ise diğer iki kuşaktan çok farklıdırlar. Geleneksel p-n düğümü prensibine dayanmazlar. Bu tip güneş pillerinin en iyi örnekleri, boyar maddeli güneş pilleri ve polimer tabanlı güneş pilleridir [1].

1991 yılında Michael Gratzel boyar madde molekülleri kullanarak, elektron kaynağı ve yük taşıyıcısının ayrı olduğu, yük ayrımı prensibine dayanan geleneksel fotovoltaik hücreden farklı bir hücre mekanizması rapor etmiştir [3]. Boyar maddeli elektrokimyasal güneş pilleri iki elektrot arasında hapsedilmiş redoks elektrolitinden oluşmaktadır. Anot elektrotu olarak geniş bant aralığına sahip yarı iletken matris, katot olarak ise platin kaplı iletken camlar kullanılmaktadır. TiO_2 anot elektrotu, yüzeyi ışığa duyarlı boya molekülleri ile kaplanmış olarak bulunmaktadır. Boyar

maddeli güneş pili olan bu hücrede yük ayrımının gerçekleştiği ara yüzey boyar madde - TiO_2 ara yüzeyidir. Yük ayrımından sonra elektron TiO_2 'ye iletilir ve boşluk da elektrolit içinden karşı elektroda (katoda) gider. TiO_2 yüzeyine kimyasal bağ ile bağlanmış bulunan boyar madde molekülleri ince bir film oluştururlar. Bu film içinde, molekülün uyarılarak valans bandından iletkenlik bandına elektron transferi ve bu elektronun TiO_2 'ye geçişi çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Boyar madde filminin inceliğinden dolayı boşluğun boyar maddeden elektrolite difüzyonu da çok hızlı gerçekleşir ve bu reaksiyonlar pilin performansını etkilemezler[4].

Boyar maddenin performansını (enerji dönüşüm verimini) etkileyen ve üzerinde en yoğun araştırma yapılan kısım pilin anodu görevindeki TiO_2 filmidir. TiO_2 filminin görevi boyar maddeden gelen elektronları iletken kaplı cama iletmektir. Elektron kaynağının sadece boyar madde olması istenir. Burada, göz önünde bulundurulması gereken unsur, TiO_2 'nin geniş bant aralığına sahip (3,2 eV) bir yarı iletken olmasıdır. Bu bant aralığını uyararak için gerekli ışığın dalga boyu 390 nanometredir. Görünür ışığın (dalga boyu 400 – 700nm) TiO_2 'yi uyarması beklenmez. Dolayısı ile TiO_2 sadece, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturan, UV ışığı tarafından uyarılabilir. Yarı iletken TiO_2 'nin sisteme elektron vermesi istenmez, çünkü uyarılma sonucu TiO_2 'nin valans bandında oluşan boşluklar yüksek oranda reaktifirler ve elektrolit içinde istenmeyen yan reaksiyonlar vererek pilin uzun dönem çalışmasında zararlı etkiler gösterirler [4].

TiO_2 'nin özellikle verim üzerinde çok büyük etkisi olan işlevi ise yüzeyine bağlanmış tek tabaka özel boyar madde molekülü bulundurmasıdır [3]. 1991'den beri yapılan çalışmaların büyük bölümü, TiO_2 filminin yüzey alanını artırarak daha fazla boyar madde molekülünü bağlayabilmek ve bunun sonucu birim zamanda daha fazla ışık absorblayabilmeyi amaçlamaktadır. Bu amaç doğrultusunda, 5-20 mikron kalınlığında filmler, nano boyuttaki TiO_2 tozlarının iletken cam yüzeyine kaplanıp açık por yapısı oluşturmak amacıyla, sinterlenmesiyle oluşturulmaya başlanmıştır [3]. Bu sayede TiO_2 'nin yüzey alanı önemli oranda artmış, daha fazla boyar madde molekülü bağlanabilmiş ve çok ciddi verim artışları elde edilmiştir. Fakat bu şekilde elde edilen yapılarda partiküller çok düzensiz ve rastgele yerleştiği için elektronun difüzyon mesafesinde ciddi bir artış ve bunun sonucunda tane geçişlerinde önemli elektron saçılmaları gözlemlenmiştir. Bu problemler verimi sınırlayan önemli faktörlerdendir [4].

Son yıllarda, boyar maddeli güneş pillerinde, anot olarak kullanılacak, geniş yüzey alanlı TiO₂ filmlerinin üretiminde farklı bir yaklaşım yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu yöntem nanopartiküllerden oluşan bir yapı yerine TiO₂ nanotüplerin kullanılmasıdır. TiO₂ nanotüpler, titanyum plakanın elektrokimyasal yöntemle anodik olarak oksitlenmesi veya iletken camın titanyum kaplanması ve anodize edilerek nano gözenekli yapıda bir TiO₂ filmi elde edilmesi şeklinde oluşturulabilirler [5]. Bu yöntemle üretilen TiO₂ filmlerinde düzenli bir nanotüp yapısı oluşturulduğu için difüzyon mesafesi oldukça kısalmakta ve elektron saçılma problemleri oldukça azalmaktadır [6]. Bu avantaja karşılık, anodizasyon sonucu elde edilen yüzey artışı, geleneksel yöntemle elde edilenlerin yanında düşük değerlerde kalmaktadır.

Nanotüp yöntemi kullanılarak yapılan TiO₂ anotlar geleneksel nanopartikül anotlara göre üç önemli avantaj sağlamaktadır. Nanotüplerin yekpare yapısı sayesinde difüzyon mesafesi kısalmakta ve nanopartikül yönteminde karşılaşılan partikül-partikül geçişleri sırasında yaşanan elektron saçılmaları minimuma indirilmektedir. Tüplerin açıklığı sayesinde, elektrolit yapı içerisine rahatça yayınabilmektedir. Üçüncü avantaj ise elektronun, yarı iletken TiO₂ matristen iletken cama geçişindeki kayıpların minimuma indirilmesidir. Tüm bu avantajlara rağmen nanotüp yöntemi ile nanopartikül yönteminde elde edilebilen yüzey artışı sağlanmadığı için henüz eşdeğer verimlere ulaşılamamıştır [6].

Nanopartikül sistemi kullanılarak üretilen boyar maddeli güneş pili hücrelerinde laboratuvar şartlarında elde edilen en yüksek verim % 11,1'dir. Bu verimler, ortalama 0,25 cm² dolaylarında olan küçük hücreler kurularak elde edilmiştir. Hücreler büyüdükçe elde edilebilen verimler düşmektedir. Bunun en önemli nedeni, kullanılan iletken camların yaklaşık 7-10 Ω/sq dolaylarında olması ve büyüyen hücrelerde ciddi iletim kayıpları yaşanmasıdır. Daha büyük olan hücrelerin paralel bağlanması ile kurulan ve yaklaşık 70-80 cm² alana sahip alt-modül verimliliklerinde şuana kadar erişilmiş en yüksek değer %8,4'tür [7].

Titanyum nanotüp sistemlerinde, cam üzerinde büyütülen nanotüpler ön yüzeyden, titanyum plakalar üzerinde büyütülen nanotüpler ise pilin arka yüzeylerinden aydınlatılmaktadır. Şu ana kadar, ön yüzeyden aydınlatılan hücrelerde en fazla %4,7, arka yüzeyden aydınlatılan hücrelerde ise en fazla % 7 verim değerlerine ulaşılmıştır [8].

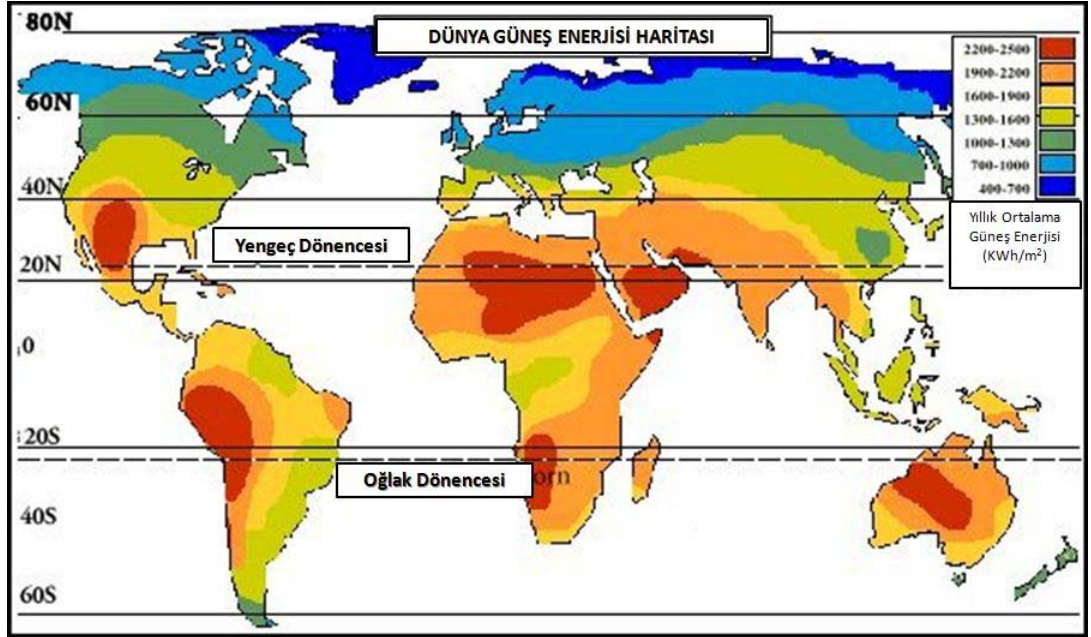
Titanyum anodizasyonu yöntemi kullanarak boyar maddeli güneş pili üretimi literatürde yeterli çalışılmamış bir konu olarak göze çarpmaktadır. Yapılan çalışmalarda kullanılan TiO_2 nanotüp filmleri, gerek çözelti seçimi gerek parametrelerin optimizasyonu ile daha iyi seviyelere getirilebilecek durumdadır.

Bu çalışmanın amacı; anodizasyon parametrelerini optimize ederek, titanyum plakalar üzerinde oldukça düzenli dizilmiş, düzgün tüplerden oluşan ve yüzeyleri tamamen açık bir TiO_2 filmi büyütme ve farklı kalınlıktaki TiO_2 filmlerinin güneş pili hücresi verimine etkisini gözlemlemektir. Çalışma esnasında, titanyum için kimyasal parlatma çözeltisi geliştirilmiş ve yüzey pürüzlülüğünün nanotüp filmi morfolojisine etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Güneş Enerjisi

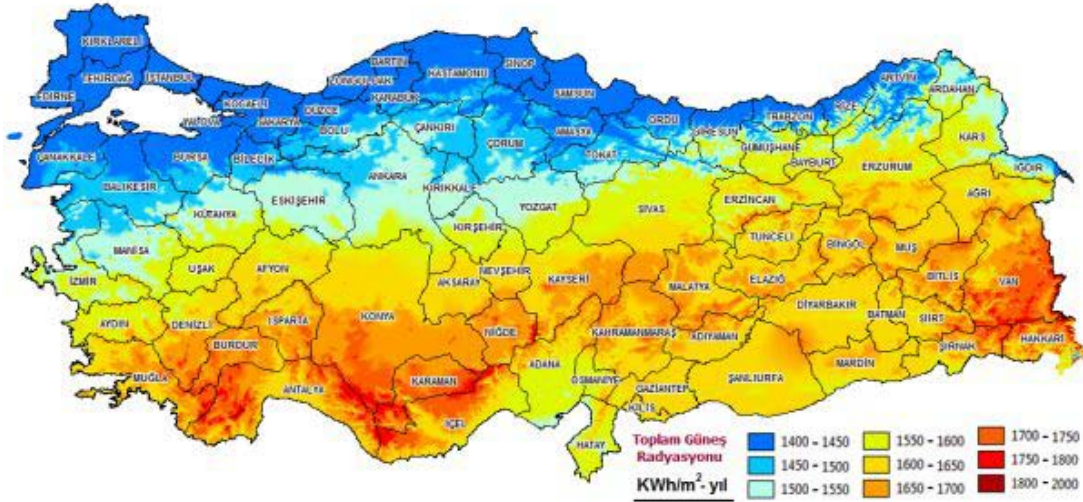
Güneş pili teknolojisi, güneş ışığından enerji elde edilmesine dayalı bir teknolojidir. Güneşin yaydığı ve dünyamıza da ulaşan enerji, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile açığa çıkan ışınım enerjisidir. Güneş enerjisi, güneşteki hidrojen gazının helyuma dönüşmesi şeklindeki füzyon sürecinden kaynaklanır. Dünya atmosferinin dışında güneş ışınımının şiddeti, aşağı yukarı sabit ve 1370 W/m^2 değerindedir, ancak yeryüzünde $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişim göstermektedir. Bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir bölümü dahi, insanlığın mevcut enerji tüketiminden kat kat fazladır. Güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar özellikle 1970'lerden sonra hız kazanmış, güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme ve maliyet bakımından düşme göstermiş, güneş enerjisi çevresel olarak temiz bir enerji kaynağı olarak kendini kabul ettirmiştir [1,2,9].



Şekil 2.1 : Dünya güneş enerjisi haritası [45].

Dünyanın yörüngesi üzerinde, uzayda, birim alana ulaşan güneş ışınları, güneşe dik bir yüzey üzerinde ölçüldükleri zaman 1370 W/m^2 'dir. Bu değer güneş enerjisi sabiti olarak da anılır. Atmosfer bu enerjinin %6'sını yansıtır, %16'sını da sönümler ve böylece deniz seviyesinde ulaşılabilen en yüksek güneş enerjisi 1020 W/m^2 'dir. Bulutlar gelen ışınımı, yansıtma suretiyle yaklaşık %20, sönümleme suretiyle de yaklaşık %16 azaltırlar. Bu değer, elde edilebilecek mümkün en yüksek değer olup, güneş enerjisi teknolojisinin sağlayacağı en yüksek değer anlamına gelmemektedir. Örnek vermek gerekirse, fotovoltaik paneller, bugün için ortalama %15'lik bir verime sahiptirler. Bu nedenle, üzerlerine düşen gücün maksimum verim değerleri kadar olan kısmını güç olarak sunabilmektedirler. Bugün %8 verime dayalı teknoloji ile dahi, dünyanın yoğun güneş alan bölgelerinde yerleştirilecek güneş panelleri, fosil yakıtlar, hidroelektrik vb kaynaklara dayalı tüm santrallerin ürettiği elektrik enerjisinden daha fazlasını üretebilecek kapasitededir [9].

Hava kirliliği daha az miktarda güneş ışınının yeryüzüne ulaşmasına neden olduğu için, güneş enerjisinin geleceği ile ilgili az da olsa endişe yaratmaktadır. 1961-90 yılları arasında kapsayan bir araştırmada, aynı dönem içerisinde deniz seviyesine ulaşan ortalama güneş ışını miktarında %4 azalma olduğu gözlenmiştir. [9]



Şekil 2.2 : Türkiye güneş enerjisi haritası [46].

Türkiye güneş enerjisi açısından oldukça avantajlı bir enlemde bulunmaktadır. Yıllık güneş enerjisi potansiyeli $1400 - 1800 \text{ kWh/m}^2$ aralığında bulunmaktadır. Türkiye'nin 2009 yılı yıllık elektrik üretimi 17000 GWh dolaylarındadır. Türkiye'de ortalama güneş radyasyonu 1600 kWh/m^2 olan bir bölgede %15 verimli güneş

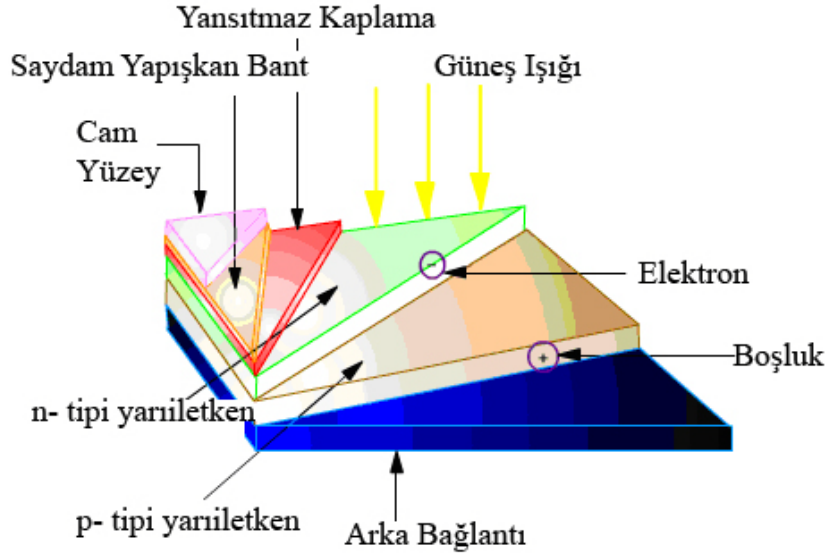
panelleriyle 70 km²'lik bir alandan 17000 GWh/yıl elektrik elde etmek teorik olarak mümkündür. Türkiye'nin bütün elektrik üretimini güneş enerjisinden elde etmesi mevcut teknolojiyle oldukça pahalı ve imkânsız görünse de, yeni nesil güneş pillerinin gelişmesi ve ekonomik açıdan güneş pillerinin ucuzlamasıyla Türkiye'nin elektrik üretiminin belli bir kısmını güneş enerjisinden elde etmesi ve her geçen yıl bu oranı arttırması muhtemel görünmektedir.

2.1.1 Güneş pillerinin tarihçesi

Güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesi fotovoltaik sistemlerle mümkündür. Fotovoltaik (photovoltaic) ismi Yunanca'da ışık anlamına gelen "phos" ve elektriğin öncülerinden olan Alessandro Volta'nın "voltaic" kelimelerinin bir araya gelmesiyle ortaya çıkmıştır [10].

Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. 1876 yılında ise William G. Adams ve Richard E. Day tarafından silisyum kristalleri bulunmuştur. Ancak 1905'te Albert Einstein tarafından fotovoltaik etki düzgün bir şekilde ifade edilmiş ve bu sayede 1921 yılında Nobel Fizik Ödülü kazanmıştır. 1950 yılında silisyum hücrelerinin verimi %4 olarak Daryl Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından ortaya konulmuştur. İlk teknik uygulama "Vanguard 1" uydusu ile beraber 1954 yılında uydu teknolojisinde yer almıştır. 1960-1970 yıllarında havacılık sektörü fotovoltaik hücrelerin gelişiminde öncü olmuştur [2].

1970'lerde ortaya çıkan enerji krizi ve çevre duyarlılığı ile daha ekonomik olması için çalışmalar hızlanmıştır. Geçen zamanda, yarı iletkenleri kaplama yöntemleriyle taşıyıcı malzemeler üzerine kaplama prensibine dayanan, ince film güneş pilleri üretilmeye başlanmıştır. İnce film güneş pillerinin getirdiği en önemli avantaj, pahalı olan yarıiletken malzemenin kaplama yöntemleriyle mikron mertebesinde ince film olarak kaplanması ve güneş pillerinin daha ekonomik hale gelmesidir. Daha sonraları ise III. nesil güneş pillerinden olan polimer güneş pilleri ve boyar maddeli güneş pilleri üzerine yoğun akademik çalışmalar başlamıştır. Halen III. nesil güneş pilleri üzerinde ticarileştirme çalışmaları yoğun bir şekilde ilerlemektedir [2,11].



Şekil 2.3 : Yarı iletken matrisli bir güneş pilinin şematik gösterimi [47].

Güneş enerjisinden elektrik üretimi, pratik anlamda güneş ışınlarının etkisiyle yaratılan potansiyel farkın elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Bu anlamda kullanılan sistemler genel olarak yarı iletken matrisli element katkılı sistemlerdir [11]. Kullanılan yarı iletkenin geniş bir spektrumda güneş enerjisini absorblaması gerekmektedir. Absorblanan enerji, farklı katkılanmış yüzeyler arasında voltaj farkı oluşturarak, kullanılabilir elektrik enerjisi üretimini mümkün kılar. Genel olarak kullanılan yarı iletken matris, saf silisyum matristir. Silisyum güneş pilinin çalışma prensibini incelersek; yarı iletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşurlar. Bu bantlar “valans bandı” ve “iletkenlik bandı” adını alırlar. Bu yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarı iletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece elektron-boşluk çifti oluşmuş olur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise, elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alanı tarafından birbirlerinden ayrılırlar. Bu şekilde güneş pili, elektronları n bölgesine, boşlukları da p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Bu süreç, yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpması ile aynı şekilde devam eder. Yarı iletkenin iç kısımlarında da, gelen fotonlar tarafından elektron-boşluk çiftleri oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alanı olmadığı için tekrar birleşerek kaybolmaktadırlar. Üretim sırasında, pilin ön yüzeyine yakın yerde bir iç elektro-statik bölge oluşturularak, bu elektronun serbest duruma geçmesi

sağlanır. Silisyum kristali içine diğer elementler yerleştirilmiştir. Bu elementlerin kristal içinde bulunması, kristalin elektriksel olarak dengede olmasını önler. Işıkla karşılaşan malzemede, bu atomlar dengeyi bozar ve serbest elektronları diğer pile veya yüke gitmeleri için pilin yüzeyine doğru süpürürler. Milyonlarca foton pilin içine akarken, enerji kazanıp bir üst seviyeye çıkan elektronlar da, pil içindeki elektrostatik bölgeye ve oradan da pil dışına akarlar [12,13].

1980'li yılların ortalarından evvel, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren üniteler ve modüller bazı dayanıklılık problemleri göstermiş olmalarına rağmen, bu sıkıntılar genellikle aşılmıştır ve bunların büyük çoğunluğu şimdi memnun edici bir şekilde görevini yapmaktadırlar. İtibarlı üreticiler, ürettikleri modüllerin 10 - 20 yıl ömürlü olmalarına güvenebilmektedirler. Birçok üretici en az on yıllık bir garanti vermektedir. Buna karşın, amorf sistemler için ise garanti genellikle 2-3 yıl arasındadır [14].

Silisyum tabanlı güneş pilleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren üniteler olarak ilk piyasaya çıktığında, 1970'lerdeki son derece yüksek seviyede olan, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren ünitelerin fiyatları sürekli aşağıya düşmüştür. Şu anda, kristal silisyum modül siparişlerinde, fabrika çıkış fiyatı yaklaşık 2,00 – 3,00 ABD \$/Wp dolaylarındadır. Sistemin monte edilmiş (kurulu) fiyatları, taşıma ve işçilik maliyetleri, kâr hadleri, siparişin büyüklüğü ve bir sürü diğer faktörlere bağlıdır ve 4.00 – 5.00 ABD \$/Wp'den aşağı olması mümkün değildir. Çoğunlukla kırsal alanlarından gelen, küçük siparişler için, fiyatlar genellikle 10,00 ABD \$/Wp'ın üzerinde olmaktadır. Sistemin bakım ihtiyaçları basittir. Yapılması gereken temel bakım, yüzeyi temiz tutmak olacaktır. Yüzeydeki bir kararmış alan bile elektrik akımının azami çıkış gücünü %50'ye kadar azaltabilir [14].

Elverişli görünümünün yanı sıra, sistemin yüksek üretim maliyeti gibi dezavantajları araştırmacıları daha ucuz yöntemler bulmaya teşvik etmektedir. Bu bağlamda araştırmalar polimer ve boyar maddeli yapay fotosentez yapabilen sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır [15].

Bunlardan boyar maddeli güneş pilleri ilk defa Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından École Polytechnique Fédérale de Lausanne araştırma merkezinde 1991 yılında keşfedilmiştir [3].

Michael Grätzel ve Brian O'Regan'nın yayınlarından sonra bu tarz hücreler ucuz güneş hücreleri olarak anılmaya başlanmıştır. Sistemin ucuz olmasını sağlayan en önemli parametreler kullanılan malzemelerin çok fazla saflık gerektirmemesidir. Buda silisyum tabanlı güneş pillerinin üretiminde kullanılan temiz oda teknolojisinin yarattığı maliyeti ortadan kaldırmaktadır. Diğer bir taraftan sistemin çok fazla saf malzemelerden üretilmemesi ironik olarak sistem kararlılığını uzatmaktadır. Bu “ucuz üretim, uzun kullanım” olarak adlandırılabilir [3,4].

Boyar maddeli güneş pillerinde, foton absorpsiyonu direk olarak yarı iletken tarafından yapılmamaktadır. Bu sebeple, kullanılan yarı iletken üzerinde elektron boşlukları oluşmamaktadır. Bu mekanizma, genel olarak güneş pillerinin verimin doğrudan etkileyen, elektron geri dönüşümünü ortadan kaldırmaktadır. Teorik olarak, boyar maddeden çıkan elektronun eski enerji seviyesine geri dönme ihtimali, yarı iletkenin iletim bandına geçme ihtimalinden daha düşüktür [4].

Genel olarak, boyar maddeli güneş pilleri düşük ışık koşullarında da düzgün bir performans gösterirler. Buda onları bulutlu havalarda veya iç ortamlarda kullanılabilir hale getirmektedir [3]. Günümüzde ulaşılabilen verimler maksimum %7-11 civarlarındadır. Buda bu sistemlerin büyük ölçekli üretimleri açısından en büyük dezavantajı durumundadır [7].

2.1.2 Güneş pili çeşitleri

2.1.2.1 Kristal silisyum

İlk önce büyütülüp, daha sonra 200 mikron kalınlıkta ince tabakalar halinde dilimlenen, tek kristal silisyum bloklardan üretilen bu güneş pillerinde laboratuvar şartlarında %24, ticari modüllerde ise %15'in üzerinde verim elde edilmektedir. Silisyumun yapısında bulunan atomların tek sıralı ve düzenli yerleşimleri sebebiyle verim değerleri yüksek olmaktadır. Üretim sırasında soğutma parametrelerine bağlı olarak çok kristalli yapı da elde edilebilir. Elde edilebilen yapının dilimlenmesi ve işlenmesi ile çoklu kristal silisyum güneş pilleri üretilmektedir. Bu pillerin maliyetleri düşük olmasına karşılık verimleri de daha düşük olmaktadır. Verimler, laboratuvar şartlarında %18, ticari modüllerde ise %14 dolaylarındadır [7,12].

2.1.2.2 Amorf silisyum

Kristal yapı özelliği göstermeyen silisyum pillerden elde edilen verim %10 dolayındadır. Ticari modüllerde ise %5-7 mertebesindedir. Amorf silisyum, ışığı kristal silisyumdan daha fazla soğurabilmektedir. Bu nedenle daha ince tabakalar halinde üretilebilirler. Bu ince tabakalar dilimlenerek, paneller içerisindeki hücrelerde kullanılabilirler. Günümüzde, daha çok küçük elektronik cihazların güç kaynağı olarak kullanılan amorf silisyum güneş pilinin, bir başka önemli uygulama sahasının, bina entegre yarısaydam cam yüzeyler, bina dış koruyucusu ve enerji üretici olabileceği tahmin edilmektedir [2].

2.1.2.3 Galyum arsenid (GaAs)

Galyum arsenid güneş pillerinde, laboratuvar şartlarında %25 ve %28 (optik yoğunlaştırıcılı olanlarda) verim elde edilmektedir. Diğer yarıiletkenlerle birlikte oluşturulan, çok eklemlili GaAs pillerde %30 dolaylarında verim elde edilmiştir. GaAs güneş pilleri uzay uygulamalarında ve optik yoğunlaştırıcılı sistemlerde kullanılmaktadır [2].

2.1.2.4 Kadmiyum tellürid (CdTe)

Çok kristal yapıda bir malzeme olan CdTe ile güneş pili maliyetinin çok aşağılara çekileceği tahmin edilmektedir. Laboratuvar tipi küçük hücrelerde %16, ticari tip modüllerde ise %7 civarında verim elde edilebilmektedir [2].

2.1.2.5 Bakır indiyum diselenid (CuInSe₂)

Bu, çok kristalli yapıya sahip pillerde laboratuvar şartlarında %17,7 ve enerji üretimi amaçlı geliştirilmiş olan, prototip bir modülde ise %10,2 verim elde edilmiştir [2].

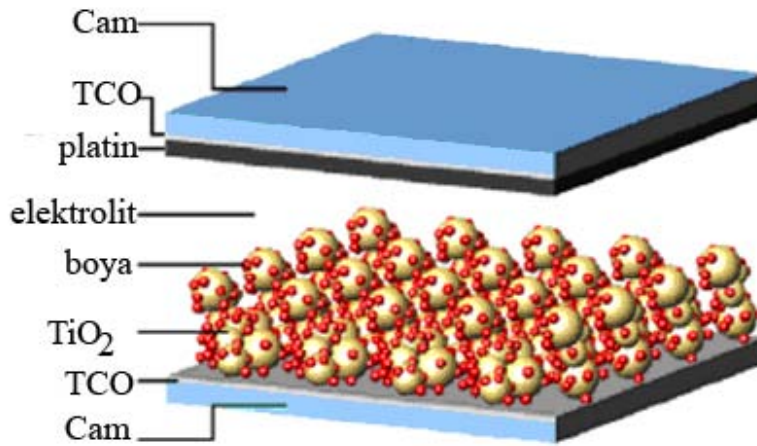
2.2 Boyar Maddeli Güneş Pili

Boyar maddeli güneş pilleri, güneş ışığını elektrokimyasal yollarla enerjiye çeviren araçlardır. Mekanizma ve yapı olarak katı hal güneş pillerinden farklılık gösterirler. Bu farklılık, temelde yük ayrımının yapılması ve sıvı bir elektrolit kullanılmasından ileri gelmektedir. Boyar maddeli güneş pillerine “heterojunction” hücreler adı verilir. Hücre içerisindeki elektrik alanı yardımıyla yük ayrımı yapılan, katı hal güneş pillerinden farklı olarak, yük ayrımı (eksi yüklü elektronlardan oluşan taşıyıcılar ve

artı yüklü katyonlardan oluşan boşluklar) elektronlar ve katyonların difüzyonu ile sağlanır [4].

Boyar maddeli bir güneş pilinin temel bileşenleri şunlardır:

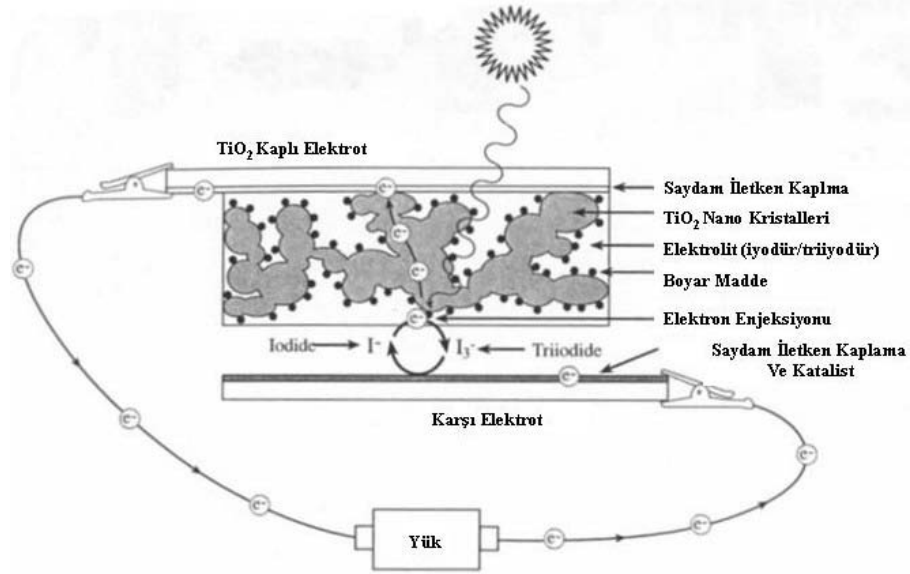
- İletken camlar
- Geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken matris
- Yarı iletken üzerinde tek tabaka halinde boyar madde
- Elektrolit
- Katalizör görevi gören kaplama



Şekil 2.4 : Boyar maddeli güneş pilinin temel yapısı [4].

İletken camlar hücrenin anot ve katot kısımlarını oluştururlar. Elektronların ayrımı, bir yük üzerinden transferi ve yeniden birleşmesi bu camlar üzerinden gerçekleşir. Camlar, elektronik iletkenliğin sağlanması ve ışık geçirgenliğin kaybolmaması için, şeffaf iletken bir oksit (TCO) olan kalay oksit (SnO_2) ile kaplanır. Günümüzde en çok kullanılan kaplamalar, indiyum katkılanmış kalay oksit (ITO) veya flor katkılanmış kalay oksit (FTO) kaplamalardır. Geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken ile kaplı olan iletken cam, hücrenin anot kısmını oluşturur. Günümüzde en çok kullanılan yarı iletkenler TiO_2 , ZnO ve Nb_2O_5 'dir. Yarı iletken kaplamalar, nano kristal veya mezo gözenekli yapıda olup, yüksek yüzey alanına sahiptirler. Yarı iletken yapıda yüzeye emdirilmiş, tek tabaka halinde boya molekülleri mevcuttur. Işığın absorblanması ve elektron uyarılması işlemi boya moleküllerinde gerçekleşir. Nano yapıdaki yarı iletken kaplamanın temel görevi, yüksek miktarda boya molekülünü taşıyabilmesi için gerekli geniş yüzey alanını sağlamak ve boya moleküllerinden enjekte edilen elektronları iletken cama aktarmaktır. Hücrenin katot kısmını, üzeri platin veya grafit kaplı iletken cam oluşturur. Temel işlevi, anottan

gelen elektronların katalizleyici bir ortamda elektrolite aktarmaktır. Burada, katalizleme işlemi bir kaç atom kalınlığındaki platin ve ya grafit kaplama tarafından gerçekleştirilir. Hücrenin anot ve katot kısımları arasında ise redoks elektroliti bulunur. Redoks elektroliti iyodür/tri-iyodür (I/I_3^-) redoks sistemi içeren sulu olmayan bir çözelti olup, temel işlevi, uyarılmış boya moleküllerini yeniden indirgemek ve karşı elektrotta elektronlarla birleşmek üzere boşluk transferini gerçekleştirmektir [3,4,16].



Şekil 2.5 : Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [17].

2.2.1 Boyar maddeli güneş pilini oluşturan elemanlar

2.2.1.1 İletken camlar

Cam yüzeyi, genellikle bir element katkı kalay oksitle “PVD (fiziksel buhar biriktirme)” tekniğiyle kaplanıp, cam yüzeyinde saydam iletken bir tabaka oluşturulup, şeffaf iletken oksit kaplama elde edilir. Katkılanan maddenin ismine göre, ITO (İndiyum katkı kalay oksit), CTO (Klor katkı kalay oksit) ve FTO (Flor katkı kalay oksit) gibi isimlendirilir [18].

TCO çeşitleri, kalay okside katkılanan malzemenin çeşidine göre isimlendirilirler;

- CTO: Klor katkılı kalay oksit (Chloride doped Tin Oxide, SnO₂:Cl). Kolay bulunamamasından dolayı, genellikle deneysel amaçlı çalışmalarda tercih edilirler. İletkenliği düşüktür [18].
- FTO: Flor katkılı kalay oksit (Fluorine doped Tin Oxide, SnO₂:F). En yaygın kullanılan TCO'dur. İletkenliği CTO'dan yüksektir [19].
- ATO: Antimon katkılı kalay oksit (Antimony doped Tin Oxide, SnO₂:A). FTO gibi yaygın olarak kullanılan bir TCO'dur [20].
- ITO: İndiyum katkılı kalay oksit (Indium doped Tin Oxide, In₂O₃:Sn). İletkenlik ve saydamlığın artırılması istendiği durumlarda kullanılırlar [21].
- ITO/SnO₂: Çift katmanlı ITO/SnO₂ kaplanmış camlardır(In₂O₃/SnO₂). En iyi iletkenlik ve en iyi yüksek sıcaklık dayanımı çift katmanlı ITO/ SnO₂ camlarında elde edilmiştir [22].
- FTO/ITO: Çift katmanlı FTO/ ITO kaplanmış iletken camlar. Yüksek iletkenlik ve mekanik özellikler için tercih edilirler [23].

Boyar Maddeli Güneş Pillerinde genel olarak, ITO veya FTO iletken camlar kullanılırlar. İletken camların güneş pilindeki ana görevi, elektriksel iletkenliği ve optik saydamlığı sağlamaktır. Cam üzerine ITO veya FTO kaplarken; yüksek konsantrasyonun, yük taşınımını arttırıp böylece malzemenin iletkenliğini arttıracığı, fakat saydamlığı düşüreceği için, optimum kalınlık belirlenmelidir.

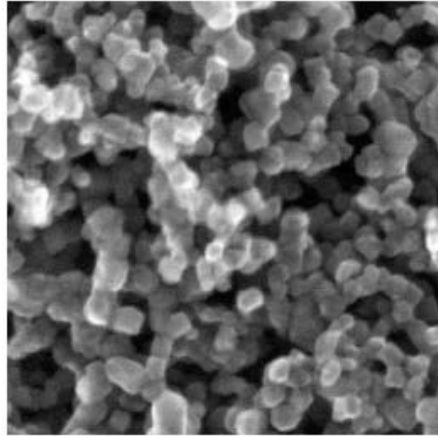
İndiyumun yüksek maliyeti ve kaynaklarının kısıtlı olması, ITO filmlerin kırılğan olmaları ve esnekliklerinin az olması, bu filmlerin vakum gerektiren yüksek maliyetli kaplama yöntemleri ile üretiliyor olması alternatif arayışların gereksinimine yol açmıştır. Bu bağlamda, karbon nanotüpler ITO'ya alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Karbon nanotüp kaplamalar, düşük maliyetli olup ITO' ya göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler [24].

2.2.1.2 Yarı-iletken matris (TiO₂ anot)

Yarı iletken matris olarak yaygın olarak kullanılan malzeme titanyum dioksit'dir. Bunun en önemli nedeni ise, TiO₂'nin geniş bant aralığına sahip, üzerinde yeterli araştırma yapılmış, ucuz, rahat bulunabilen ve sağlık açısından bir zararı olmayan bir yarı iletken olmasıdır [3]. TiO₂'nin hücredeki temel görevi, boyar maddeden gelen

elektronu iletken cama taşımaktır. Geniş bant aralığı, boyar maddenin aktif olduğu görünür ışık spektrumu altında, TiO_2 'nin uyarılarak elektron vermesine engel olur. TiO_2 yüzeyine boyar madde moleküllerinin bağlanması esasına göre, TiO_2 'nin geniş yüzey alanına sahip olması ve daha çok boyar madde bağlayabilmesi istenir. TiO_2 yapı olarak 3 kristal formda bulunabilir. Bunlar Rutil, Anataz ve Brukit'dir. Boyar maddeli güneş pillerinde yaygın olarak bu formlardan Anataz tercih edilir. Bunun nedeni, Anataz'ın TiO_2 'nin en iyi fotokatalist formu olmasıdır. Anataz kullanımı sayesinde, foto reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir [3].

TiO_2 anot, boyar maddeli güneş pilinin kalbidir. Bugüne kadar yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu, daha geniş yüzey alanına sahip anot elektrotu üretmek üzerinedir. Bu çalışmalar sayesinde, pil verimleri ilk çalışmalara göre 10 kat dolaylarında artış göstermiştir. TiO_2 anot geleneksel olarak, nano boyuttaki TiO_2 tozlarının iletken cam yüzeyine kaplanması ve sinterlenmesi yoluyla üretilmektedir. Genellikle anataz formundaki TiO_2 tozları, screen printing veya doctor-blade teknikleri ile iletken cam üzerine kaplanmaktadır. Bu kaplamaların kalınlığı 5 ila 20 mikron arasında olabilmekte ve ortalama $1-4 \text{ mg/cm}^2$ miktarındadır. Bu yöntemle kaplanan filmler, ortalama % 50-65 oranlarında por içermektedirler [3].



Şekil 2.6 : 15nm gözenek çaplı nanokristal bir TiO_2 filminin FESEM görüntüsü [3].

Nano boyuttaki partiküller, kaplandıktan sonra $350-550^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında sinterlenerek, açık porlu bir yapı oluşturmaktadır. Bu açık porlu yapı, redoks elektrolitinin bütün boşluklara etkin bir şekilde yayınmasını ve bu sayede çok geniş bir elektrolit-boyar madde arayüzeyinin oluşmasını sağlamaktadır [16].

Geleneksel olarak, ortalama 10-20 mikron kalınlığında elektron toplayan yarı iletken film (TiO_2), 15-20nm büyüklüğündeki partiküllerin 3 boyutlu ve içerden bağlı

dizilimidir [3]. Bu dizilim, çok ciddi bir yüzey artışına neden olmaktadır. Bu geniş yüzey, ışık toplanmasında ciddi bir artış sağlamaktadır. Bu durum, verimi önemli ölçüde artırmaktadır. Fakat bu yöntemle üretilen filmlerin dezavantajları da vardır. En önemli dezavantaj, elektron transferi sırasında gözlenir. Düzensiz yapı nedeniyle difüzyon mesafesi çok fazladır. Ayrıca, iki nanokristal arasında hareket eden elektronun, düzensiz yapı nedeniyle saçılma şansı artmakta ve mobilitesi düşmektedir [25].

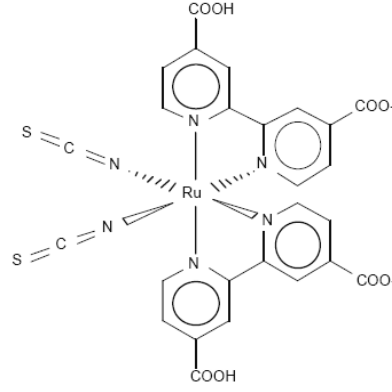
Titanyum anodizasyonu ile elde edilen bazı nanotüp yapılar, son yıllarda artan bir şekilde araştırılmaya başlanmış ve umut verici sonuçlar elde edilmiştir [26]. Anodizasyon sonucu oluşan nano gözenekli yapıların çok düzenli olması, sıkı ve sürekli bağlantı noktaları içermesi ve yüzey alanlarının önemli ölçüde geniş olması, son yıllarda boyar maddeli güneş pili uygulamalarında önemli bir rol oynamalarına neden olmaktadır. Titanyum anodizasyonu ile üretilen TiO_2 anotların geleneksel yöntemle üretilenlere göre avantajlarını sıralamak gerekirse [5,27]:

- Küçük tüp çapı, büyük tüp derinliği sağlanarak nano tanecikli yapılarla rekabet edebilecek kadar fazla yüzey alanı artışı sağlanabilmesidir.
- Düzenli yapıları ve sürekli bağlantı noktaları sayesinde kısa difüzyon mesafesine sahip olmalarıdır.

Bu sayede, elektron transferi çok daha hızlı ve çok daha düşük saçılma ile gerçekleşir. Bu da, önemli bir verim artışı olarak göze çarpar.

2.2.1.3 Boyar madde

Boyar Madde; pilin elektron kaynağı olan organik yarı iletken bileşendir. Üzerine bant aralığına uygun dalga boyunda ışık düştüğünde, boyar maddenin valans bandındaki elektron iletim bandına geçer. Boyar maddeli güneş pilleri için günümüzde en yaygın kullanılan boyar madde “Rutenyum” kompleksleridir. İlk kez 1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından boyar madde olarak rutenyum kompleksi kullanılmış ve geliştirilerek %11'lere varan enerji dönüşüm verimleri elde edilmiştir [28].



Şekil 2.7 : N3 Rutenyum kompleksinin kimyasal yapısı [3].

Genel olarak, Rutenyum komplekslerinin yapısı: $ML_2(X)_2$ şeklindedir. Şekil 2.7’de görülen N3 boyar madde molekülü, merkezde rutenyum metali olmak üzere, 2 bipyridil ve bunlara bağlı (TiO_2 ile bağ yapan) 4 karboksilik asit ve 2 isotiosiyanit’den oluşmaktadır. Kompleks, TiO_2 ’ye karboksilik asitler üzerinden kimyasal yolla bağlanmıştır (kemisorbsiyon). Işık etkisiyle; metalden çıkan elektron, bipyridil’in p^* orbitaline gelir ve buradan da pikosaniyeler içinde karboksilik asit üzerinden TiO_2 ’nin iletim bandına geçer [3].

Boyar maddeden beklenen özellikleri şu şekilde sıralamak mümkündür: [3]

- 920nm dalga boyu sınırı altındaki ışığı absorblayabilmelidir.
- Yarı-iletken oksit filme sıkıca bağlanıp, elektron verme durumunda elektronu TiO_2 ’nin iletim bandına sağlıklı bir şekilde iletebilmesi için “karboksil”, “hidroksil” veya “fosfonit” grupları içermelidir.
- Uyarma enerji seviyesi, oksidin iletim bandının alt enerji seviyesi ile çakışmalı veya çok yakın olmalıdır. Bu sayede elektron verme sırasında enerji kaybı minimize edilmiş olur.
- Redoks potansiyeli yeterince yüksek olmalıdır (ki redüklenebilsin).
- 10^8 çevrim (20 yıl) dayanabilecek kadar (güneş altında) kararlı olmalıdır.

Son yıllarda, rutenyum komplekslerine alternatif olarak antosiyanin pigmentleri içeren bitkilerden elde edilen, doğal boyar maddeler güneş pillerinde denenmektedirler. Antosiyanin molekülü, karbonil ve hidroksil grupları içermekte ve bu sayede TiO_2 ’ye çok iyi bağlanabilmektedir. Bu da ciddi bir verim artışı

sağlamaktadır. Antosiyanin, kırmızıdan maviye kadar geniş bir spektrumda bulunabilmektedir [29].

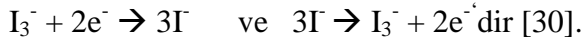
Antosiyanin dışında, klorofil pigmentleri ile yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeni, klorofilin karbonil, hidroksil gruplarındansa alkil grupları içeriyor olmasıdır. Bu yüzden, TiO₂ ile yeterli bağlanma sağlanamamakta ve yüksek bir verim elde edilememektedir. [29]

Doğal boyar maddelerin kullanımı her ne kadar umut verici olsa da, günümüz itibarıyla verimleri rutenyum kompleksi kullanılanları göre yaklaşık 10 kat daha düşüktür [29].

Ayrıca, propirin, koumarin, indolin, poliien grupları da boyar madde olarak kullanılmaktadır.

2.2.1.4 Elektrolit

Boyar maddeli güneş pillerinde genelde redoks elektroliti olarak I₃⁻ ve I⁻ içeren asetonitril çözeltileri kullanılır. Elektrolitin görevi, boşluğu katot elektrotuna taşımaktır. Elektrolit içinde gerçekleşen reaksiyonlar:



Elektrolitler, asetonitril içerisinde I₂ ve yanında KI, NaI veya LiI çözerek hazırlanmaktadır. Elektrolitten beklenen en önemli özellik, iyonların içinde yüksek hızda hareket edebilmesidir.

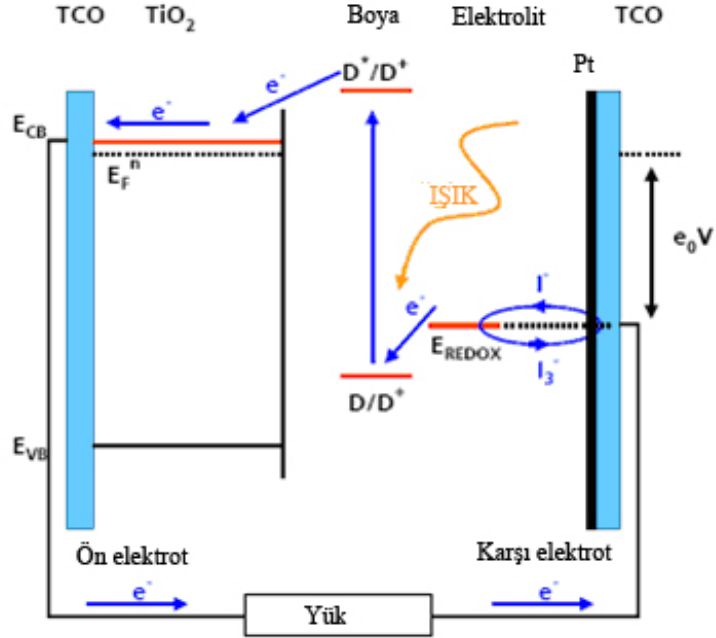
2.2.1.5 Platin kaplı katot

Katot elektrotu olarak TCO üzerine platin veya grafit bir kaç atom tabakası şeklinde kaplanmaktadır. Platinin görevi, elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonu katalizlemektir. Katot üzerinde I₃⁻ + 2e⁻ → 3I⁻ reaksiyonu gerçekleşir. Platin, tri-iyodür redüksiyonu için gereken aşırı voltajı düşürerek reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır [31].

2.2.2 Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibi

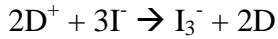
Aydınlanma ve ışığın yarı iletken tabakaya gelmesi ile birlikte, yarı iletkenin bant enerjisi aralığına uygun enerji içeren fotonlar soğurulmaya başlar ve valans bandından iletim bandına elektron transferi gerçekleşir. Fakat, güneş pillerinde kullanılan yarı iletkenlerin sahip olduğu bant aralığı enerjisinin (TiO₂ için 3.2 eV)

çok yüksek olması ve ışık spektrumunun mor ötesi bölgesini ($\lambda=390\text{nm.}$) kapsamaması sebebiyle görünür ışık yarı iletken tarafından absorblanamaz. Bu sebeple görünür ışığın absorblanması boya moleküllerinde gerçekleşir [5].

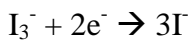


Şekil 2.8 : Boyar maddeli güneş pilinin çalışma prensibi [17].

Aydınlanma ile birlikte, uygun dalga boyuna sahip fotonlar tarafından boya molekülünün uyarılması sonucu, boya molekülünün en yüksek dolu enerji seviyesinden bir elektron, en düşük boş enerji seviyesine çıkar. Uyarılan bu elektron, daha sonra yarı iletkenin iletim bandına geçer. Burada kritik nokta, iletim bandındaki elektronların bir elektronları azalmış boya moleküllerine geri dönmemesidir. Artı (+) yüklü boya molekülleri, elektrolit içerisindeki iyodür (I^-) iyonları tarafından tekrar redüklenir.

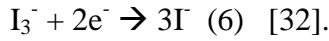
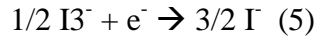
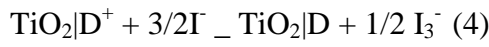
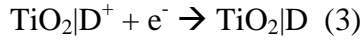


Yarı iletkenin iletim bandında biriken elektronlar, difüzyon yoluyla iletken cama iletilirler. Dışarıdaki bir yük üzerinden iş yaparak akan elektronlar karşı elektroda ulaşırlar ve çözelti içerisindeki tri-iyodür (I_3^-) iyonlarını, katalizör kaplamannın yardımıyla redükleyerek devreyi tamamlarlar.



Elektrolit içerisinde ise iyonların konsantrasyon gradyanına bağlı olarak difüzyonları yoluyla, yarı iletken – elektrolit arayüzeyinden karşı elektroda ve karşı elektrot – elektrolit arayüzeyinden yarı iletkenine iyon transferleri gerçekleşir [3,4].

Boya molekülünden bir elektron koparılması ve karşı elektrotta tekrar kazanılması ile sonuçlanan reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:



2.2.3 Boyar maddeli güneş pilinde verimliliği etkileyen faktörler

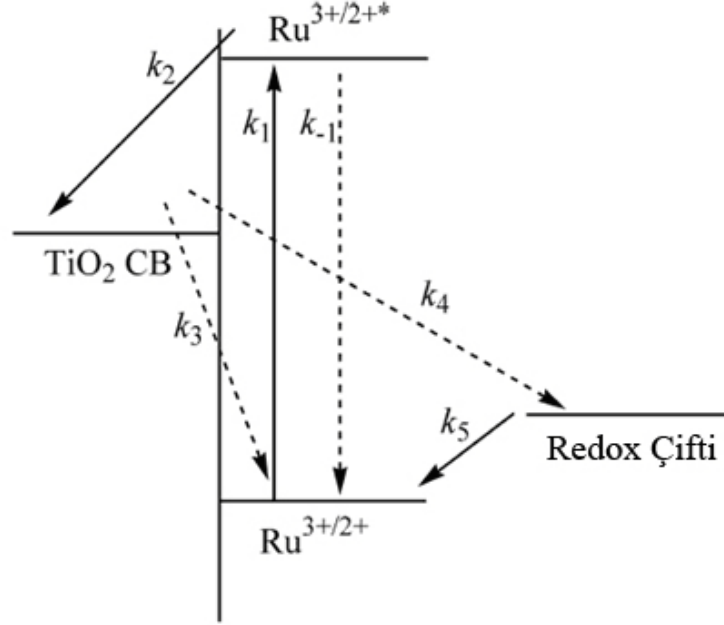
2.2.3.1 Yeniden birleşme kayıpları

Boyar maddeli güneş pilinin çalışması esnasında, akım üreten prosesler kadar, elektron kaybına yol açan pek çok yan reaksiyonlar da meydana gelebilir. Bu reaksiyonlar yeniden birleşme reaksiyonları olarak adlandırılıp, elektron kayıplarına yol açarlar ve pil verimliliğini düşüren etkiler gösterirler [3,4].

Arayüzeyde gerçekleşen elektron transfer kinetikleri, pilin fonksiyonelliği ve cihazın enerji verimliliği açısından kritik öneme sahiptirler.

- Etkili bir yük ayrımının yapılabilmesi için, elektron enjeksiyonunun hızının, uyarılmış durumdan normal duruma dönme hızından daha hızlı gerçekleşmesi,
- Etkili bir katyon transferi için, boyar madde katyonlarının (D^+) redoks çifti tarafından redüklenme hızının, iletim bandındaki elektronlar tarafından redüklenme hızından daha hızlı olması,
- Etkili bir yük toplanması için, iletim bandındaki elektronlarla elektrolit içerisindeki okside olmuş bileşenlerin yeniden birleşme hızının, bu bileşenlerin karşı elektroda taşınma hızından daha düşük olması, gerekmektedir [25].

Aşağıdaki şekilde, boyar maddeli bir güneş pilinde gerçekleşen temel elektron hareketleri özetlenmiştir. Düz oklar akım üreten elektron hareketlerini, kesikli oklar ise elektron kayıplarını temsil etmektedir [33].



Şekil 2.9 : Işığın absorblanması (k_1), iletim bandına elektron enjeksiyonu (k_2), boya molekülünün yeniden oluşumu (k_5), uyarılmış elektronun boya molekülüne geri dönmesi (k_{-1}), oksitlenmiş boya ile yeniden birleşme (k_3) ve elektrolit ile yeniden birleşme (k_4) [33].

Uyarılmış bir elektronun iletim bandına geçme reaksiyonu femtosaniye mertebelerinde olurken, normal durumuna geri dönmesi nanosaniye mertebelerinde gerçekleşir [33]. Bu sebeple k_2 reaksiyonu, k_{-1} reaksiyonundan 1000 kat daha hızlı gerçekleşir ve önemsizdir. Aynı şekilde bir enerji seviyesi boş boya moleküllerinin iletim bandındaki bir elektron tarafından redüklenmesi (k_3), redoks çifti tarafından redüklenmesinden 1000 kat daha yavaş gerçekleşir. Burada en önemli yeniden birleşme reaksiyonu iletim bandında hareket halinde olan elektronların elektrolit içerisindeki boşluklarla (tri-iyodür iyonları I_3^-) birleşmesi reaksiyonudur (k_4). İletim bandındaki elektronların difüzyonu ve elektrolitle yeniden birleşmesi reaksiyonu aynı anda ilerleyen ve birbirleri ile yarışan iki önemli reaksiyondur [4].

Bu noktada, pilin verimini etkileyen en önemli parametre I_3^- iyonunun karşı elektrottaki redüklenme hızı ile TiO_2 arayüzeyindeki redüklenme hızının farkıdır. I_3^- redüklenmesi karşı elektrotta platin katalizör ortamında yapıldığı için bu reaksiyonun hızının çok yüksek olması beklenir. Bu reaksiyon hız farkı sebebiyle yarı iletken

arayüzeyiyle karşı elektrot arayüzeyi arasında sürekli bir I_3^- konsantrasyon farkı doğar ve yarı iletken arayüzeyinde I_3^- düşük tutulabilir [17,25].

Yarı iletken arayüzeyinde I_3^- konsantrasyonunu etkileyen diğer bir parametre ise redoks elektrolitinde gerçekleşen iyon taşınımı olaylarıdır. İyonik sıvı elektrolitler bu açıdan, katı hal elektrolitlere göre daha üstün özellikler taşırlar. İyonik sıvı elektrolitlerde ise iyon difüzyonu için gerekli en önemli özellik elektrolitin viskozitesidir. I_3^- difüzyonu yüksek, düşük viskoziteli iyonik elektrolitler tercih edilir. Görüldüğü gibi elektrolit içerisindeki I_3^- konsantrasyonu ve karşı elektroda taşınımı, hem elektron yaşam zamanını etkilemekte hem de pil veriminin difüzyon kontrollü hale gelmesine yol açmaktadır [34,35].

2.2.3.2 Elektrotlar üzerinde elektron transferi

Boyar maddeli güneş pillerinde elektron transferleri rastgele hareket olarak adlandırılan bir modelle ifade edilirler. Bu modelde elektron transferi, farklı yeniden birleşme reaksiyonlarını kapsayan çoklu tuzak modeliyle ilişkilendirilir ve tuzaklar tarafından limitlenen difüzyon olarak adlandırılır. Elektronların oluşturulması ve karşı elektroda iletilmesi ile tuzaklarda kaybedilmesi arasındaki oran difüzyon mesafesi olarak tanımlanır ve yapı içerisindeki hatalardan ve film morfolojisinden oldukça etkilenir. Hatasız ve düzgün morfolojideki yapılarda kısalan difüzyon mesafesi ile elektron yaşam zamanı artar. Verimli bir güneş pilinde difüzyon mesafesi film kalınlığından fazla olmalıdır. Güneş pilinin performansı elektronların efektif taşınımına bağlıdır [17,25]. Elektron taşınımaları göreceli olarak yavaş proseslerdir. Tüm güneş ışığı (AM 1.5) durumunda, 10 mikron kalınlığında nanokristal yapıdaki bir pilde elektronlar, iletken cama varmadan önce ortalama 1 milisaniye yol alırlar. Düşük ışık şiddetlerinde bu zaman büyük oranda artar. Verimli bir güneş pilinde ortalama taşınım zamanının, elektron yaşam zamanından çok küçük bir değerde olması gerektiği açıktır [36].

İletim bandındaki elektronların TiO_2 tabakasından başlayıp karşı elektroda kadar olan iletiminin makroskopik bir elektrik alanı olmamasından dolayı tamamen difüzyon domine bir proses yoluyla olduğu düşünülmektedir [25].

Boyar maddeli güneş pillerinde kuvvetli iyonik karakterli elektrolitlerin kullanılması sonucu, iyon hareketleri ile elektron difüzyonu eş zamanlı olarak devam eder ve yapı içerisinde elektronötrallik korunur. Bu tip difüzyona ambipolar difüzyon adı verilir.

Bu davranışın temelinde yapı içerisinde hareket eden elektronların beraberlerinde elektrostatik çekim kuvvetinin etkisiyle (+) yüklü katyonları sürüklemesi ve bu katyonların perdeleme etkisi yaparak makro boyutta bir elektrik alanı oluşmasına izin vermemesi yatmaktadır [37].

2.2.3.3 Bant aralığı

Boyar maddeli güneş pili uygulamalarında gerek doğrudan, gerekse boyar madde ile uyarma durumlarında yarı iletken yapının bant kenarlarının birbirlerine göre tam pozisyonları pil verimliliği açısından çok önemli bir rol oynar. Direk uyarılma durumlarında bant pozisyonları (valans ve iletim bandı) bant aralığını dolayısıyla absorblanan fotonun eşik enerjisini belirler. Boyar madde ile uyarılma durumlarında ise boyanın uyarılmış durumundan TiO_2 'nin iletim bandına efektif bir elektron enjeksiyonu için, boya molekülünün en düşük uyarılmış seviyesi ile iletim bandı kenarının birbirleri ile uyuşması gerekir. İletim bandı kenarı enerjisi çok yüksek olursa, elektron enjeksiyonu zorlaşır. Dolayısıyla, düşük bant kenar enerjileri tercih edilir [38]. Her ne kadar düşük bant enerjisi elektron enjeksiyonunu kolaylaştırırsa da, pilin teorik maksimum açık devre potansiyeli olan V_{OC} (yarı iletkenin Fermi enerjisi ile elektrolitin redoks potansiyelinin farkı) azalan bant aralıklarında düşüş gösterir ve pilin maksimum gücünü azaltıcı etki yapar [35]. Bu sebeple, yarı iletkenin bant aralığı, pilin pek çok farklı özelliği ve pilin çalışması esnasındaki diğer parametreler göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

2.2.3.4 TiO_2 film morfolojisi

Elektron transferlerinde, film morfolojisinin önemli bir yeri vardır. Boyar maddeli güneş pili yapımında en kararlı yapı rutil formu olmasına rağmen, en çok kullanılan TiO_2 formu anatazdır. Rutil yapısı, üstün ışık saçma özelliklerine sahip olmasına rağmen, anataz yapıya göre %25 daha az yüzey alanına sahiptir ve %35 oranında daha az boya absorblar. Bunun sonucunda rutil formunda yapılan güneş pillerinde açık devre potansiyelleri birbirine yakın olmasına rağmen kısa devre akımları anataz forma göre %30 oranında azalır [37,39]. Yapılan araştırmalar sonucunda rutil yapıdaki TiO_2 'deki elektron transferinin anataz yapıdaki TiO_2 'ye oranla daha yavaş gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun sebebi rutil formun çubuklu yapıda olup, partiküller arasındaki etkileşimin az olmasıdır [25]. Bunun yanında, sadece rutil değil, anataz formdaki bir nano yapıda partikül boyutuna bağlı olarak, azalan partikül

boyutlarında, partiküller arasındaki etkileşimin az olması sebebiyle elektron transferleri yavaş gerçekleşmekte ve difüzyon mesafesi kısalmaktadır [35]. Bu sebeple nano partiküllü pillerde partikül boyutları difüzyon mesafesindeki artış, yüzey alanındaki azalma ile birlikte göz önünde bulundurularak seçilmelidir.

2.2.3.5 Diğer faktörler

Boyar maddeli güneş pillerinde, kullanılan boyar madde ve elektrolitin verim üzerine doğrudan etkisi vardır. Yeni ve daha geniş spektrumda foton absorblayabilen boyar maddeler, yoğun bir şekilde geliştirilmeye çalışılmaktadır. Boyar madde geliştirme çalışmaları, özellikle kızıl ötesi bölgede foton absorblayabilen boyar maddeler geliştirmek üzerinde yoğunlaşmıştır. Bir başka düşünce ise, farklı dalga boylarında etkili absorpsiyon yapabilen farklı boyar maddeleri karıştırarak boya kokteylleri hazırlamaktır. Sony, 2009 yılında alt-modüllerle elde ettiği %8,4 verimi boya kokteyli kullanarak başardığını açıklamış fakat bileşimi hakkında bilgi vermemiştir. Redoks elektrolitlerinde ise yoğunlaşılacak çalışma alanı, katı veya jel redoks elektrolitleri üretmektir. Jel elektrolit kullanmanın, hücre ömrü üzerinde ciddi olumlu etkileri olacağı düşünülmektedir. Bununla beraber, katı veya jel elektrolitler kullanıldığında, yetersiz iyon transfer hızı sebebiyle hücre verimlerinde ciddi düşüşler yaşanmaktadır. Şuana kadar geliştirilmiş jel elektrolitlerle ancak %3 verim değerlerine ulaşılabilmektedir [7].

Boyar maddeli güneş pillerinde hücreden modüle giden yoldaki en büyük engellerden biri, hücreler büyüdükçe verimlerinin ciddi oranlarda düşmesidir. Bunun en temel nedeni, elektronları toplayan iletken camların elektrik iletkenliklerinin oldukça düşük olmasıdır. Hücreler büyüdükçe, elektronları iletken cam üzerinde kat edeceği yol ciddi oranlarda artmakta ve kayıplar yükselmektedir. Bu nedenle yüksek verimli hücreler, 0,25-0,40 cm² dolaylarında aktif alanlar kullanılarak üretilmektedir. Akademik çalışmaların büyük bir bölümü hücre alanı olarak bu değerleri kullanmaktadır. Endüstriyel çalışmalarda ise, hücreler kayıpları minimize edilerek büyütülmeyi başarmıştır. Problem, kullanılacak iletken camlar üzerine gümüş ağlar örülerek çözülebilmektedir. Bu konudaki çalışmalar halen devam etmektedir. Akademik dünya, küçük hücreler üzerinde yüksek verimler etmek üzerine odaklanmakta iken, endüstri dünyası, verimi fazla kaybetmeden hücreleri büyütebilmek ve ticari ürün elde edebilmek üzerine yoğunlaşmaktadır [40].

Gerek nanopartikül sistemlerinde, gerekse nanotüp sistemlerinde, üretilen elektrotu düşük molaritede $TiCl_4$ ile muamele etmenin, hücre verimlerini %100'e kadar artırabildiği fark edilmiştir. $TiCl_4$ muamelesinin temel amacı, açık por yapısında bulunan nanopartikül boşluklarında veya nanotüp iç yüzeylerinde 2-3nm büyüklüğünde TiO_2 partikülleri çöktürmektir. Bu sayede ciddi bir yüzey alanı artışı elde edilebilmektedir. 2009 yılına ait çalışmalarında, Schmuki ve çalışma arkadaşları aynı parametreleri kullanarak hazırladıkları hücrelerden $TiCl_4$ muamelesi görmemiş hücrede %1,9, $TiCl_4$ muamelesi görmüş hücrede ise % 3,8 verim değeri elde etmişlerdir. Elde ettikleri %100 verim artışının benzerleri diğer akademik çalışmalarda da gözlenmiştir [6].

2.2.4 Arka yüzeyden aydınlatılan boyar maddeli güneş pilleri

Nanopartiküller kullanılarak hazırlanan ve cam üzerinde büyütülmüş nanotüpler kullanılarak hazırlanan boyar maddeli güneş pilleri ön yüzeyden aydınlatılırlar. Fotonun uyarması gereken boyar madde moleküllerinin TiO_2 üzerinde bulunması nedeniyle, TiO_2 elektrot yönünden aydınlatılma yapılması verim açısından tercih edilmektedir. Nanotüpler, titanyum levha üzerinde büyütüldü ise titanyum yönünden aydınlatma yapılması imkanı değildir. Bu nedenle, bu pillerde platin kaplı yüzeyden aydınlatılma yapılmaktadır. Arka yüzeyden aydınlatma yapıldığında, fotonlar boyar madde moleküllerine ulaşabilmek için, iletken camı, platin kaplamayı ve redoks elektrolitini geçmek zorundadır. Fotonlar, bu geçişler sırasında kayıplara uğramaktadır ve bu kayıplar verimde düşüş olarak kendini göstermektedir. Bu nedenden dolayı, arka yüzeyden aydınlatılan güneş pillerinin ön yüzeyden aydınlatılanlar kadar verimli olabilmesi için ekstra özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Şuana kadar yapılan çalışmalarda, ön yüzeyden aydınlatılan nanopartikül güneş hücrelerine eşdeğer bir verim elde edilememiştir. Bununlar beraber, çalışmalar devam etmesine rağmen üzerinde çok fazla çalışma yürütülmemiştir. 2006 yılında, Grimes ve çalışma arkadaşları arka yüzeyden aydınlatılmış, 6 μm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, $TiCl_4$ muamelesi görmüş, 0,4 cm^2 aktif alanlı boyar maddeli güneş hücresinde %4,24 verim değeri elde etmişlerdir. Yine 2006 yılında gerçekleştirilen, Mor ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında, 6,6 μm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, $TiCl_4$ muamelesi görmüş, 0,4

cm² aktif alanlı boyar maddeli güneş hücresinde %5,44 verim değeri elde edilmiştir. Schmuki ve çalışma arkadaşları, 2009 yılına ait çalışmalarında, 20 µm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, TiCl₄ muamelesi görmemiş, boyar maddeli güneş hücresinde %1,9, TiCl₄ muamelesi görmüş numunelerde ise %3,8 verim değeri açıklamışlardır. 2010 yılında gerçekleştirilen çalışmada ise, yine Schmuki ve çalışma arkadaşları, 16 µm kalınlığında nanotüp filmi kullanılarak hazırlanmış, TiCl₄ muamelesi görmüş, boyar maddeli güneş hücresinde %5,2 verim elde etmişlerdir[5,6,41].

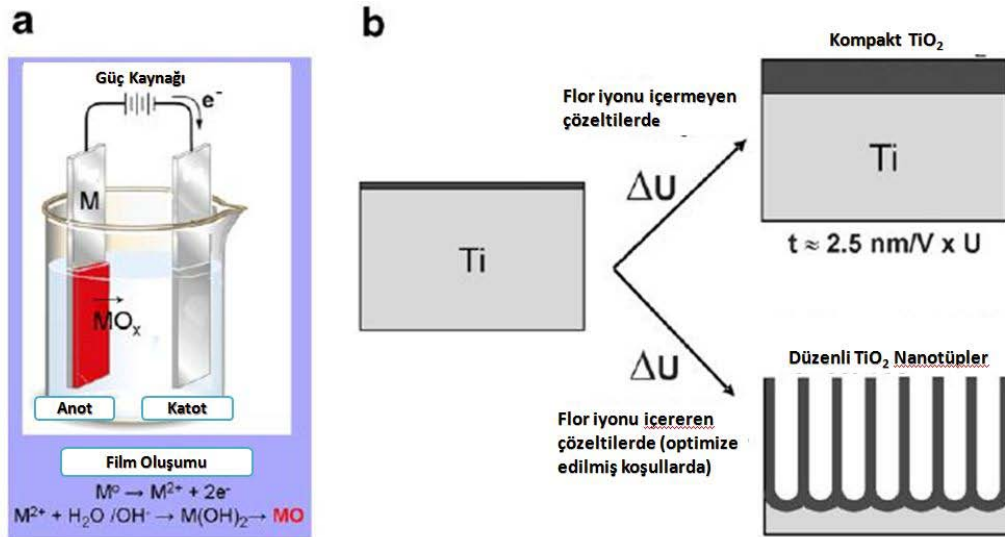
2.3 Titanyum Anodizasyonu ve TiO₂ Nanotüpler

Nanotüp kavramı, 1991 yılında karbon nanotüplerin sentezlenmesi ile teknolojik gelişimine başlamıştır. İlerleyen yıllarda, farklı metallere oksit nanotüpler elde edilmeye başlanmıştır. Bunların ilk örnekleri, TiO₂ ve V₂O₅ nanotüplerdir. Nanotüp yapılarının efektif şekilde kullanılabilmesi için nanotüplerin düzenli dizilim halinde olmaları istenmektedir ve bunun için temeli litografi tekniklerine dayanan elektron demeti, X-ışını, iyon demeti, STM ve AFM gibi teknikler denenmiştir. Fakat bu yöntemlerden çok daha basit, ucuz ve düz bir yöntem olan ve uygun parametreler saptandığında nanotüplerin kendiliğinden düzenli dizilimini gerçekleştirebilen anodizasyon yöntemi, düzenli nanotüplerin üretilmesi için hakim yöntem olmuştur. Titanyum anodizasyonu üzerine son yıllarda çok fazla araştırma yapılmıştır. Bunun nedeni nanotübüler yapı ile yüksek yüzey alanı elde edilen TiO₂'nin, birçok uygulamada avantaj sağlayan, eşsiz özellikleridir. Titanyum üzerinde, bazı sulu elektrolitler içinde anodize edilmesiyle, 100nm dolaylarında kompakt bir oksit tabakasının büyütülebileceği 50 yıldan fazla zamandır bilinmektedir. Büyütülen oksidin, amorf veya kristal yapıda olması uygulanan potansiyel ve anodizasyon süresi gibi parametrelere bağlıdır. Anodizasyon koşullarına göre yapı amorf, anataz veya anataz rutil karışımı olabilmektedir. Bu yöntemle büyütülen oksidin düz bir yüzey olması, uygulama alanını oldukça kısıtlayan bir faktördür [5].

Uygun anodizasyon koşulları ve flor iyonları içeren bir çözelti kullanıldığında ise tamamen farklı bir büyüme morfolojisi görülür. Anodizasyon işlemi, anodize olacak metalin oksidinin, sınırlı çözünürlüğünün bulunduğu elektrolitler içinde gerçekleştirildiği takdirde nanotüp oluşumu gözlenebilir. Flor iyonu içeren çözeltiler, titanyum için bu şartı yerine getirmektedirler. Flor iyonu içeren elektrolitlerde

anodizasyon sonucunda, oldukça düzenli, nanotübüler ya da nano gözenekli bir TiO₂ yapısı gözlenebilmektedir. Büyütülen nano gözenekli oksidin morfolojisi ve yapısı, başta anodizasyon voltajı olmak üzere elektrokimyasal koşullara ve çözelti özelliklerine bağlıdır [42].

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi anodizasyon sistemi, en basit şekilde, anodizasyon elektroliti içinde bulunan anot ve katot ve bunların bağlı olduğu bir güç kaynağından oluşur. Titanyum anodizasyonunda anot olarak titanyum levha veya titanyum kaplı bir yüzey kullanılırken, katot olarak platin folyo, platin kaplı bir metal levha veya paslanmaz çelik tercih edilir. Şekil 2.10 b'de, flor iyonları içermeyen bir elektrolit içerisinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu oluşan kompakt bir oksit tabakası ve flor iyonu içeren bir elektrolit içerisinde anodizasyon sonucu oluşan nanotübüler bir TiO₂ yapısı şematik olarak gösterilmektedir.



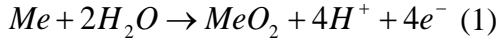
Şekil 2.10 : (a) Anodizasyon sistemi şematik gösterimi, (b) flor iyonu içeren ve içermeyen çözeltilerde anodizasyon sonucu oluşan yapı [42].

TiO₂ nanotüplerin ilk örnekleri HF'li elektrolitler veya asidik HF karışımları kullanılarak elde edilmiştir. HF'li elektrolitlerde gerçekleştirilen anodizasyon sonucunda elde edilebilecek nanotüp filmi kalınlığı 500-600nm ile sınırlıdır. Ardından, 2. nesil olarak sınıflandırılan, flor iyonu kaynağı olarak NaF veya NH₄F kullanılan, nötr elektrolitler geliştirilerek 2 µm kalınlığa kadar nanotüp filmleri elde edilebilmiştir. Gelişim süreci, anodizasyon elektrolitlerini susuz elektrolitlere doğru götürmüştür. 3. nesil elektrolitlerin ilk örneklerinden olan gliserol elektrolitler kullanılarak, çok daha düzgün şekilli ve uzunlukları 7 µm'a kadar uzanan nanotüpler büyütülmüştür. Asetik asit elektrolitlerinde çok daha küçük tüp çapları elde

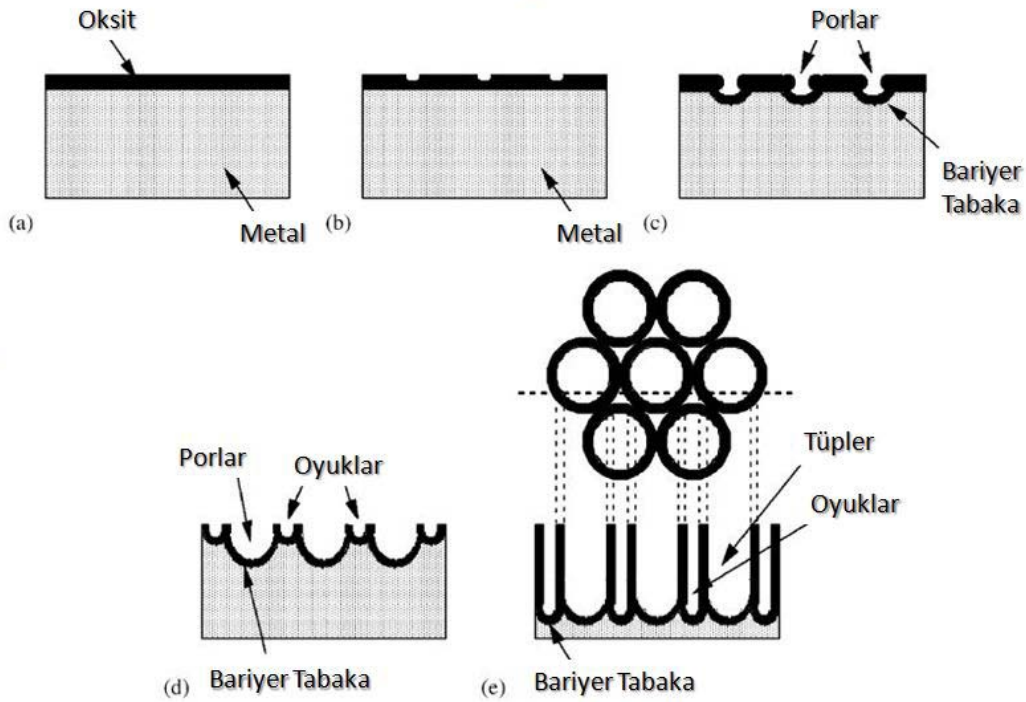
edilebilmiş, en son geliştirilen etilen glikol bazlı elektrolitlerde ise parametreler optimize edilerek, 260 µm'a kadar uzanan nanotüp filmleri büyütme mümkün olmuştur [5,42,43].

2.3.1 TiO₂ nanotüp oluşumu ve büyüme adımları

Titanyum yüzeyindeki kompakt anodik oksitleşme;



reaksiyonuna göre gözlenir. Oksit büyümesi, oksit tabakası boyunca bulunan elektrik alanı sayesinde taşınan iyonlar tarafından kontrol edilir. Bu iyonlar O²⁻ ve Ti⁴⁺dır. Sistem sabit potansiyel altında ise oksit içindeki elektrik alanı, oksit filmi kalınlaştıkça kademeli olarak azalır ve bir noktada sıfıra iner. Büyütülebilecek oksit kalınlığı uygulanan voltajla doğrudan alakalıdır. Geçen akım yoğunluğu, proses başladığında en yüksek noktadadır ve zamana göre logaritmik olarak azalır, bir noktada da sıfırlanır. Eğer oksit/elektrolit arayüzeyine ulaşan Ti⁴⁺ iyonları elektrolit içinde çözünemiyorsa, yüzeyde çoğunlukla bir hidroksit tabakası çökeltisi gözlenir. Bu tabaka zayıf ve porözdür. Elektrik alanına herhangi bir etkisi yoktur fakat çözelti içi difüzyon üzerinde negatif etkileri bulunur [42].



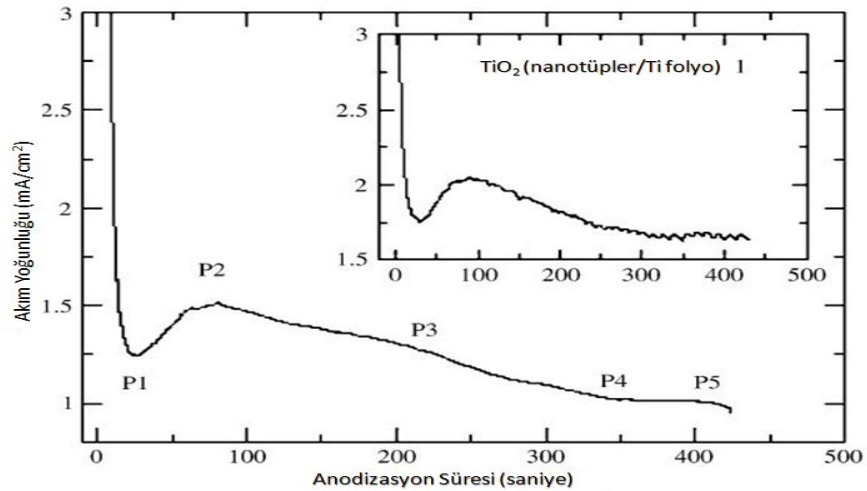
Şekil 2.11 : Flor iyonu içeren çözelti içinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu nanotüp oluşumu şematik gösterimi [5].

Eğer elektrolit içinde flor iyonları bulunuyorsa, daha farklı bir oluşum gözlenir. Flor iyonunun titanyum açısından önemli iki özelliği vardır;

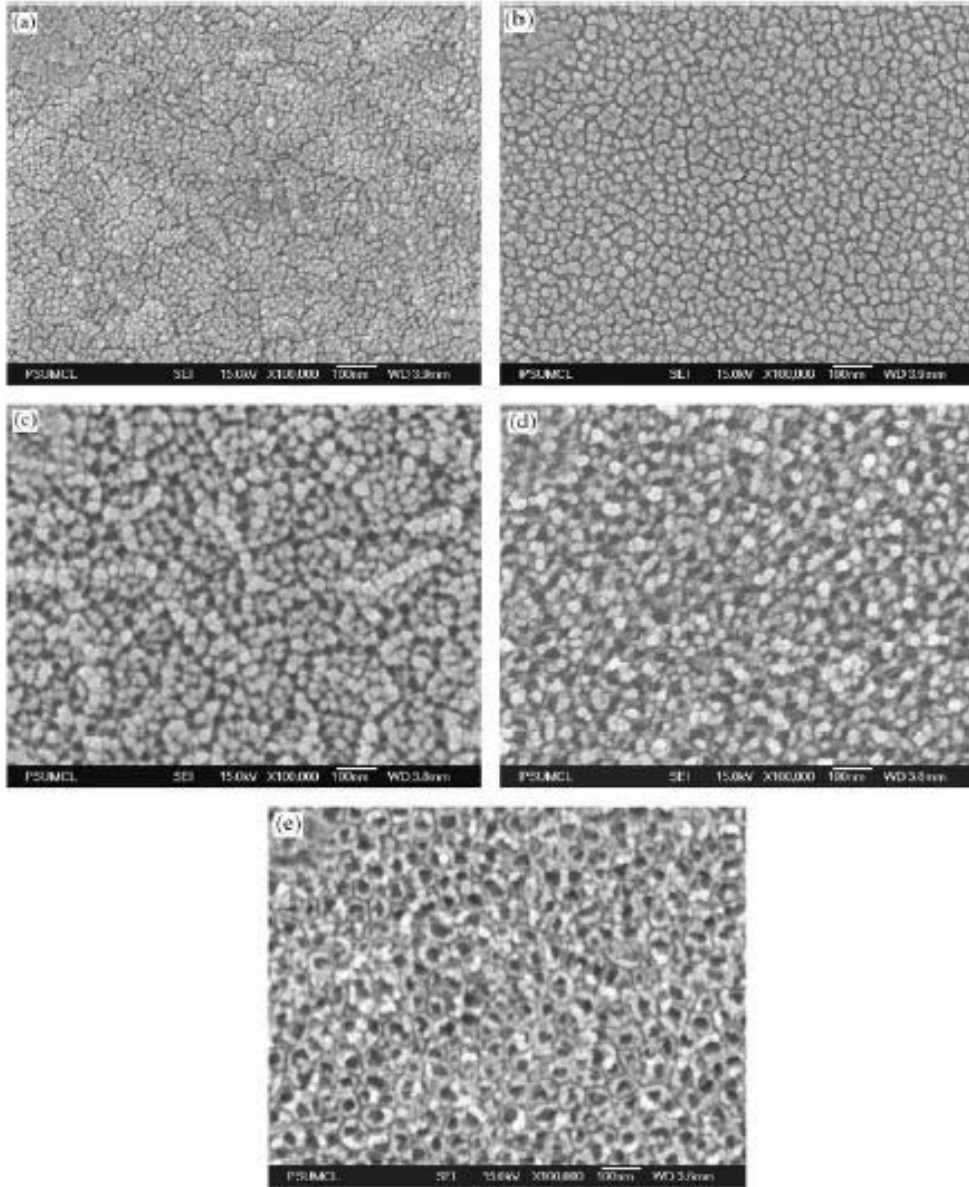
- $MeO_2 + 6F^- \rightarrow [MeF_6]^{2-}$ (2) reaksiyonuna göre suda çözünebilen TiF_6^{2-} kompleksleri oluşturabilmek,
- Oldukça küçük iyon çapına sahip olmaları sayesinde, büyüyen TiO_2 kafesine girebilmeleri ve elektrik alanı sayesinde büyüyen oksit içerisinde yayılabilmeleri.

Kompleks oluşturma kabiliyetleri sayesinde, oluşan TiO_2 'yi kimyasal olarak çözerler ve ayrıca elektrik alanı sayesinde oksit/elektrolit arayüzeyine ulaşan Ti^{+4} iyonlarını $Me^{+4} + 6F^- \rightarrow [MeF_6]^{2-}$ (3) reaksiyonuna göre $Ti(OH)_xO_y$ hidroksit tabakası oluşturmadan çözeltiliye alırlar.

Florlu çözeltilerde gerçekleştirilen anodizasyonun akım-zaman eğrileri farklılık gösterirler. Aynı kompakt oksit anodizasyonundaki gibi, bir değerden logaritmik olarak düşüş gösterirler. Bu süreçte (1) no'lu reaksiyon gerçekleşmektedir ve kompakt oksit oluşumu gözlenir. Bu kısa sürecin ardından, akımda yine çok kısa süreli bir yükseliş gözlenir. Bu süreçte (2) no'lu reaksiyona göre kimyasal çözünme başlamıştır ve yüzeyde rastgele dağılmış gözenekler oluşur. Akımdaki artışın sebebi, gözenek oluşumuyla aktif yüzey alanının artmış olmasıdır. Bu sürecin ardından akımda dengelenme görülür ve dengeli akımda anodizasyon devam eder. Bu dilimde, porlar büyümeye başlamıştır ve mevcut akım için rekabet halindedirler. Optimize edilmiş koşullarda, bu süreçte oldukça düzenli nanotüp filmleri oluşmaktadır [42].



Şekil 2.12 : Flor iyonu içeren çözelti içinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu zamana bağlı akım yoğunluğu [5].



Şekil 2.13 : Nanotüp oluşumu sürecinde farklı sürelerde çekilmiş FESEM görüntüleri (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4, (e) P5. [5]

Anodizasyon sırasında, bir yandan metal/oksit arayüzeyinde oksit metale doğru büyürken (elektrokimyasal oksitlenme) bir yandan da tüp tabanlarından elektrik alan destekli kimyasal çözünme ile çözünmektedir. Bu iki proses nanotüp tabanları ile metal arasında bulunan bariyer TiO_2 katman kalınlığını belirlemektedirler. Anodizasyonun ilk aşamasında bariyer katman oluşur ve akım hızla düşer. İkinci aşamada ise nano gözenekler oluşur ve akımda bir artış gözlenir. Bu andan sonra akım dengelenmiştir ve sabit kalınlıkta bir bariyer tabakasıyla tüpler büyümeye başlar. Bu iki reaksiyon yanında bir de kimyasal çözünme gözlenmektedir. Kimyasal çözünme ile tüpler duvarlarından ve ağızlarında çözünür. Tüplerin büyüebilmesi

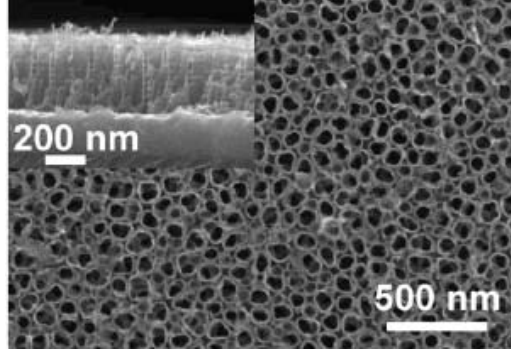
için nanotüp büyüme hızının kimyasal çözünmeden daha yüksek olması gerekir. Bu iki hız birbirine eşitlendiğinde, anodizasyon ne kadar uzatılsa da daha derin tüpler elde edilemez. Tüplerin büyüebilmesi için elektrik alan destekli kimyasal çözünmenin kimyasal çözünmeden daha yüksek olması gerekir. Bu konuda çok net bir açıklama bulunamasa da elektrik alan sayesinde flor iyonlarının tüp tabanlarında daha yüksek konsantrasyonda bulunduğu ve bu sayede elektrik alan destekli kimyasal çözünmenin yüzeyden olan kimyasal çözünmeden daha yüksek olabilmesi açıklanmaktadır. Tüpler uzadıkça elektrik alanda zayıflama ve akımda zamanla düşme gözlenir. Elektrik alandaki zayıflama hem anodik oksitlenme, hem de elektrik alan destekli kimyasal çözünme hızını düşürmektedir. Kimyasal çözünme hızı üzerinde ise etkisi bulunmamaktadır. Kaçınılmaz olarak bir noktada elektrik alan destekli kimyasal çözünme hızı ile kimyasal çözünme hızı eşitlenir. Bu nokta tüplerin daha fazla büyümesini durduran noktadır. HF elektrolitlerde bu değer 500-600nm dolaylarındayken, yeni nesil etilen glikol bazlı çözeltilerde 250 µm'lara varabilmektedir [5,42,44].

2.3.2 TiO₂ anodizasyonunu etkileyen parametreler

Titanyum anodizasyonunda etkili olan en önemli parametre daha önce üzerinde durulmuş olan elektrolit bileşenleri ve bileşimleridir. Bunun dışında, uygulanan potansiyel, sıcaklık ve pH'ın anodizasyon üzerinde önemli etkileri vardır.

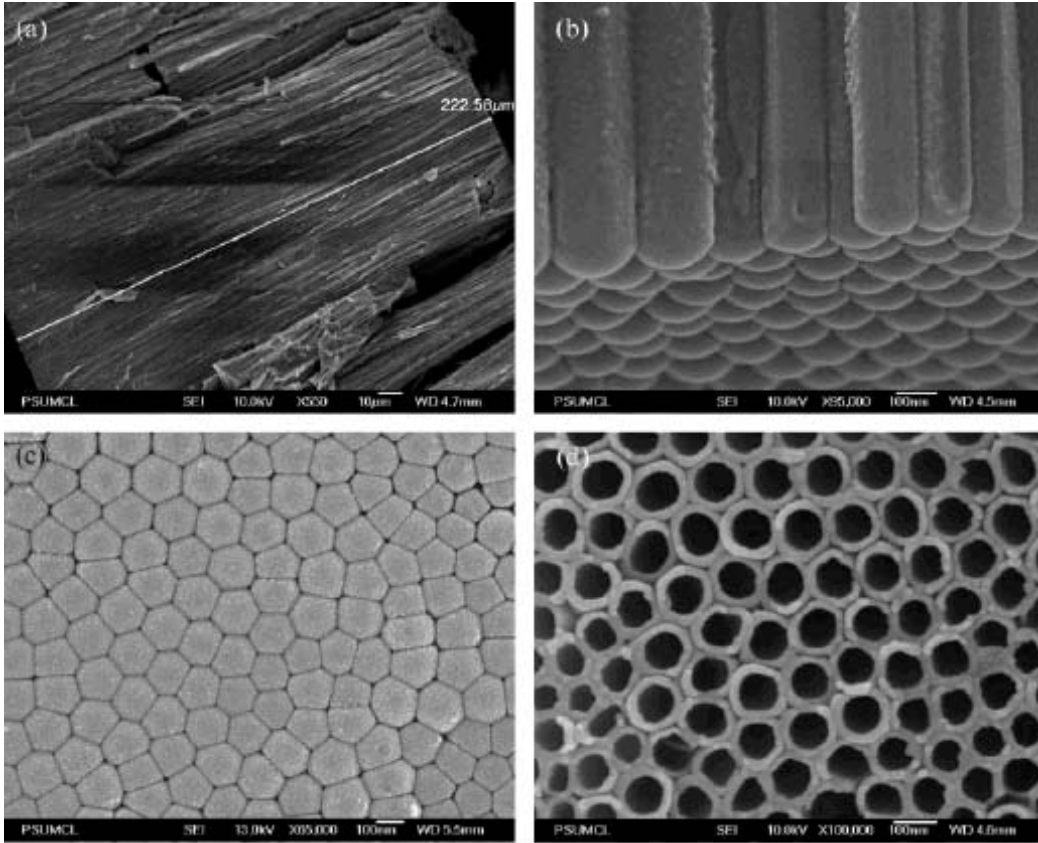
2.3.2.1 Elektrolit tipinin anodizasyona etkisi

Anodizasyon uygulamalarında ilk geliştirilen elektrolit tipi HF'li asidik elektrolitlerdir. Bu elektrolitleri kullanarak 500-600nm derinliğe sahip çapları 10 ila 100 nanometre arasında değişen tüpler elde edilebilir. HF'li elektrolit kullanılan anodizasyon işlemlerinde genellikle tüplerin şekillerinin çok düzenli olmadığı gözlemlenebilir. HF çok güçlü bir asit olduğu için anodizasyonlar kısa sürelerde gerçekleşse de, HF'li çözeltiler içerisinde kimyasal çözünmenin çok hızlı olmasından dolayı sınırlı tüp boylarına ulaşabilmektedir [41].



Şekil 2.14 : HF'li elektrolit içerisinde 2°C de 1 saat anodize olmuş numune FESEM görüntüsü [44].

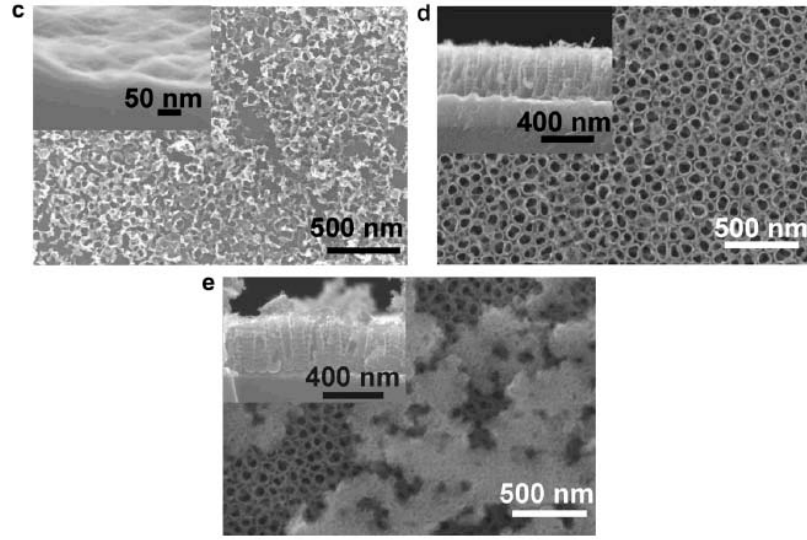
Son yıllarda ise etilen glikol bazlı elektrolitler anodizasyon işlemlerinde kullanılmaya başlamıştır. Etilen glikol bazlı elektrolitler, HF'li elektrolitlere göre daha az korozif olduğu için anodizasyon işlemi daha yavaş ve daha kararlı olarak gerçekleşmektedir. Anodize olmuş filmler incelendiğinde, oluşan tüplerin şekillerinin oldukça düzgün olduğu gözlenebilmektedir [43].



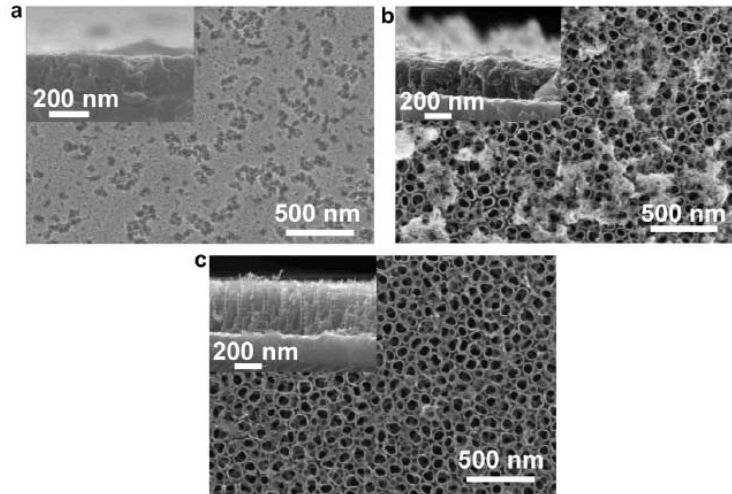
Şekil 2.15 : Ağırlıkça % 0.25 NH₄F içeren etilen glikol çözeltisi içinde 60 voltta anodizasyon sonucu çekilen üstten, alttan ve yanıl alandan FESEM görüntüleri [44].

2.3.2.2 Sıcaklığın anodizasyona etkisi

Anodizasyon işlemi üzerinde sıcaklığın etkisi incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda anodizasyon işleminin çok yavaş ilerlediği gözlenebilir. Bunun nedeni sıcaklığın düşüşü ile TiO_2 'nin elektrolit içinde çözünme hızının düşmesidir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan anodizasyon işlemlerinde ise yapı kısa süre içinde çözünerek kullanılmaz hale gelebilir. Sıfırın altındaki anodizasyon işlemlerinde ise yüzeyin bir hidroksit tabakasıyla kaplanması görülebilir [44]. Sıcaklığın diğer önemli etkisi de tüp duvar kalınlığı üzerindedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen anodizasyonlarda, yüksek sıcaklıklara göre daha kalın nanotüp duvarları elde edilmektedir.



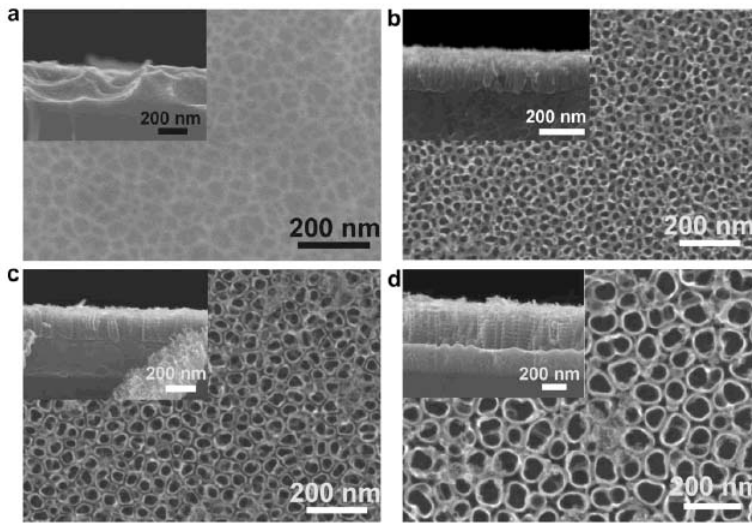
Şekil 2.16 : HF'li elektrolit içinde 20 voltta 1 saat süreyle (c) 20°C (d) 2°C (e) -2°C sıcaklıkta anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri [44].



Şekil 2.17 : HF'li elektrolit içinde 2°C'de (a) 10dk, (b) 30dk, (c) 60dk anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri [44].

2.3.2.3 Potansiyel farkının anodizasyona etkisi

Anodizasyon işleminde uygulanan potansiyel farkı anodizasyon hızı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek potansiyelde gerçekleştirilen anodizasyonlarda tüp büyüme hızları daha yüksek olmaktadır. Anodizasyon potansiyelinin diğer bir etkisi ise tüp çapları üzerindedir. Düşük potansiyelerde daha düşük çaplı tüpler elde edilebilirken, yüksek potansiyelerde tüp çapları da büyümektedir. Diğer bir nokta ise, elektrolitten elektrolite değişmekte olan, belli sabit bir potansiyelden daha düşük potansiyelerde nanotüp oluşumu gözlenememektedir [44].

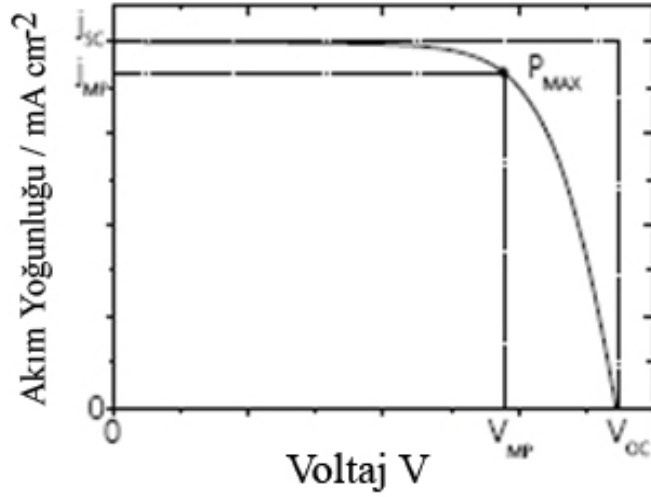


Şekil 2.18 : HF'li elektrolitte 2°C'de (a) 1 V, (b) 5 V, (c) 10 V, (d) 20 V potansiyel farkıyla yapılan anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri [44].

2.4 Güneş Pili I-V Karakteristiği Çıkarımı ve Verim Ölçüm Tekniği

Bir güneş pilinin genel I-V karakteristiği, şekil 2.18'de gösterilmiştir. Verim ölçümleri birim alana düşürdüğü güç bilinen bir ışık kaynağı ve kaynak ölçüm cihazı ile gerçekleştirilir. Işık kaynağı ile ölçülecek güneş pili aydınlatılır. Aydınlatma esnasında, pilin açık devre potansiyeli (V_{oc}) ve kısa devre akımı (j_{sc}) ölçülür. İkinci adım ise, güneş pilinin ve kaynak ölçüm cihazının artı ve eksi kutupları birbirine bağlanır ve sıfırdan V_{oc} potansiyele kadar kademe kademe ters potansiyel uygulanır. Başka bir deyişle burada yapılan iş, kademeli olarak artan direnç değerleriyle akım ve potansiyel ölçümlerini gerçekleştirmektir. Uygulanan tüm potansiyel değerleri için akım değerleri ölçülür ve güneş pilinin I-V karakteristiği çıkarılır [4].

Önemli elektriksel parametreler, kısa devre akım yoğunluğu (j_{sc}), açık devre potansiyeli (V_{oc}) ve J_{mp} ve V_{mp} ye göre hesaplanan maksimum güçtür (P_{MAX}).



Şekil 2.19 : Güneş pilinin I-V karakteristiği.

Hücrenin doluluk faktörü (fill factor) $FF = \frac{P_{MAX}}{J_{sc} \times V_{oc}}$ olarak hesaplanır. Doluluk faktörü hücrenin iç direncinin bir göstergesidir. Boyar maddeli güneş pilleri için doluluk faktörünün 0,60-0,70 mertebelerinde olması istenir. Buradaki P_{MAX} W/cm^2 cinsindedir. Birim alandan elde edilen güçtür.

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{\Phi_{INCIDENT}}$$

Enerji dönüşüm verimi : $\Phi_{INCIDENT}$ olarak hesaplanır. Bu hesapta $\Phi_{incident}$ W/cm^2 cinsinden gelen ışık gücüdür. Güneş pilinin vereceği güç, gelen ışığın gücüyle doğrudan ilişkilidir [4]. Standart durum, AM 1.5, $1000 W/m^2$ karşılık gelir ve ölçüm standardı olarak kabul görmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, titanyum plakalar anodize edilerek arka yüzeyden aydınlatılan boyar maddeli güneş pili hücresi üretmek amaçlanmıştır. Literatürde örnekleri bulunan bu modeli geliştirmek, daha düzenli TiO₂ nanotüp yapısı geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar ve bu nanotüpler kullanılarak üretilen hücrelerin verim karakterizasyonlarını gerçekleştirmek bu tezin temelini oluşturmaktadır. 1 mm kalınlığında GR2 saflıkta titanyum plakalar literatürden yararlanılarak geliştirilen parametre aralığında farklı parametrelerle anodize edilerek en uygun anodizasyon parametreleri saptanmıştır. Literatürde örnekleri bulunan fakat istenilen sonucu veremeyen kimyasal parlatma yöntemleri deneme yanılma yöntemleriyle geliştirilerek uygun kimyasal parlatma parametreleri geliştirilmiştir. Literatürde sıkça rastlanan bir sorun olan büyütülen nanotüpler üzerinde oluşan hidroksit tabakasının giderilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Üzerinde farklı uzunluklarda nanotüpler büyütülmüş numuneler literatür bilgilerine göre hücre yapımında kullanılmış ve verim karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.1 Anodizasyon Öncesi Numune Hazırlama

Saf titanyum plakalar 15x25mm boyutlarında kesilerek mekanik olarak parlatılmıştır. Parlatma sırasında sırasıyla 400, 600 ve 1200 mesh SiC zımpara kullanılmıştır. Parlatmanın ardından numuneler saf su, etil alkol ve asetonla ultrasonik olarak temizlenerek anodizasyon için hazır hale getirilmiştir.

3.2 Anodizasyon Parametrelerinin Geliştirilmesi ve Anodizasyon İşlemi

Anodizasyon çözeltisine karar vermek için literatür çalışmaları incelenerek etilen glikol solvent, NH₄F ise flor iyonu kaynağı olarak seçilmiştir. En uygun anodizasyon çözeltisini elde edebilmek için belirlenen aralıkta 9 farklı anodizasyon çözeltisi hazırlanmış ve her bir çözelti içerisinde 20, 30 ve 40 voltta 2şer numune 30 dakika anodize edilmiştir.

Çizelge 3.1: 9 Farklı çözeltide 20 volt potansiyelde anodizasyon verileri

Numune	Anodizasyon Çözeltisi	Anodizasyon Potansiyeli	Anodizasyon Süresi	Anodizasyon Sıcaklığı
Ti-01-03-20	%1 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-01-06-20	%1 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-01-09-20	%1 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-03-03-20	%3 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-03-06-20	%3 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-03-09-20	%3 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-05-03-20	%5 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-05-06-20	%5 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C
Ti-05-09-20	%5 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	20 Volt	30dk	20°C

Çizelge 3.2: 9 Farklı çözeltilerde 30 volt potansiyelde anodizasyon verileri

Numune	Anodizasyon Çözeltisi	Anodizasyon Potansiyeli	Anodizasyon Süresi	Anodizasyon Sıcaklığı
Ti-01-03-30	% 1 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-01-06-30	% 1 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-01-09-30	% 1 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-03-03-30	%3 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-03-06-30	%3 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-03-09-30	%3 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-05-03-30	%5 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-05-06-30	%5 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C
Ti-05-09-30	%5 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	30 Volt	30dk	20°C

Çizelge 3.3: 9 Farklı çözeltide 40 volt potansiyelde anodizasyon verileri

Numune	Anodizasyon Çözeltisi	Anodizasyon Potansiyeli	Anodizasyon Süresi	Anodizasyon Sıcaklığı
Ti-01-03-40	%1 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-01-06-40	%1 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-01-09-40	%1 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-03-03-40	%3 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-03-06-40	%3 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-03-09-40	%3 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-05-03-40	%5 vol H ₂ O, %0,3 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-05-06-40	%5 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C
Ti-05-09-40	%5 vol H ₂ O, %0,9 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C

Anodizasyon sırasında katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Anot ve katot arası mesafe 2 cm tutulmuştur. Anodizasyon işlemleri sonucunda yapılar FESEM ve Raman teknikleriyle incelenmiştir.

3.3 Titanyum Kimyasal Parlatma Çalışmaları

Titanyum anodizasyonu sırasında yüzey pürüzlülüğünün yüzey morfolojisi üzerinde önemli etkileri vardır. İşlemlerin daha hızlı ilerlemesi ve daha düzgün bir yüzey elde etmek amacıyla kimyasal parlatma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4: Kimyasal parlatma geliştirme çalışmaları

Numune	Kimyasal Parlatma Çözeltisi	Parlatma Süresi	Sonuç
Ti-KP-1	%50 vol H ₂ O	10dk	Düzgün bir parlatma sağlanamadı
	%40 vol HNO ₃		
	%10 vol HF		
Ti-KP-2	%45 vol H ₂ O	10dk	Düzgün bir parlatma sağlanamadı
	%40 vol HNO ₃		
	%15 vol HF		
Ti-KP-3	%40 vol H ₂ O	10dk	Yeterli bir parlatma sağlanamadı
	%45 vol HNO ₃		
	%15 vol HF		
Ti-KP-4	%35 vol H ₂ O	10dk	Düzgün bir parlatma sağlandı
	%45 vol HNO ₃		
	%20 vol HF		
Ti-KP-5	%35 vol H ₂ O	20dk	Çözelti içerisinde fazla beklemekten dolayı çatlaklar oluştu
	%45 vol HNO ₃		
	%20 vol HF		

Parlatma denemeleri sonucu numuneler FESEM tekniğiyle incelendi. Ardından numuneler ağırlıkça %0,6 NH₄F ve hacimce %1 H₂O içeren etilen glikol çözeltisinde 40 voltta 20 dakika anodize edildi. Anodizasyon sonucu FESEM incelemeleriyle mekanik parlatma ve kimyasal parlatma sonucu yapılan anodizasyonlar karşılaştırıldı.

3.4 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi için Titanyum Anodizasyonu

Güneş pili hücresi üretimi için ağırlıkça %0,6 NH₄F ve hacimce %1 H₂O içeren etilen glikol çözeltisinde 40 voltta değişik sürelerde anodizasyon sonucu farklı uzunlukta nanotüp filmleri içeren numuneler hazırlandı.

Çizelge 3.5: BMGP için titanyum anodizasyonu parametreleri

Numune	Anodizasyon Çözeltisi	Anodizasyon Potansiyeli	Anodizasyon Süresi	Anodizasyon Sıcaklığı	Yaklaşık Nanotüp Uzunluğu
Ti-BMGP-30	%1 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	30dk	20°C	3,5 µm
Ti-BMGP-60	%1 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	60dk	20°C	7 µm
Ti-BMGP-100	%1 vol H ₂ O, %0,6 wt NH ₄ F Etilen Glikol	40 Volt	100dk	20°C	12 µm

3.5 Anodizasyon Sonrası Temizleme ve Kurutma İşlemi

Anodizasyon işleminden sonra numuneler, etil alkol, aseton ve distile su ile temizlendikten sonra kurumaya bırakılmıştır.

3.6 Isıl İşlem

Numuneler istenen kristal yapısı olan anataz fazının elde edilmesi için 500°C' de 3°C/dk ısıtma ve soğutma hızıyla, 3 saat süreyle ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

3.7 Raman Analizleri

Numunelerin Raman analizleri Horiba Jobin Yvon HR 800 mikro-Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe (632.8nm) lazeri kullanılmaktadır. Lazerin çıkış gücü 17mW' tır. Raman analizleri, standart 100x mikroskop objektifi ile numune üzerinde spot çapı 0,86 µm olan bir bölgeden alınmıştır. Tarama aralığı

100–1000 cm^{-1} dir. Ölçümler 5×30 saniye süreyle alınmıştır.

3.8 FESEM Analizleri

Deneysel sonucu numunelerin yüzey morfolojileri enerji dispersif spektroskopisi (EDX) donanımlı Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu ile gözlemlenmiştir.

3.9 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücrelerinin Oluşturulması

Seçilen koşullarda gerçekleştirilen anodizasyon sonucunda, ısı işlem görmüş numuneler, hücre kurulması için hazır hale gelmişlerdir. Titanyum numuneler, 0,5 mM N719 boyar madde (Solaronix,İsviçre) solüsyonu içerisinde bir gün bekletilmiştir. Yüzeyine boyar madde bağlanmış elektrotlar 72,2 mm kalınlığında FTO camlar (Solaronix,İsviçre) ile 25 μm kalınlığında Surlyn film (Solaronix,İsviçre) kullanılarak 120°C’de birleştirilmiştir. Birleştirme öncesinde camlar üzerinde su jeti ile 1 mm çapında iki delik açılmıştır. Hücrenin birleştirilmesinin ardından, deliklerden Iodolyte AN-50 (Solaronix,İsviçre) redoks elektroliti hücreler doldurulmuştur. Ardından delikler kapatılarak verim ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Üretilen boyar maddeli güneş pili hücreleri.

3.10 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücrelerinin Verim Karakterizasyonları

Verim ölçümleri, 150 W xenon lamba içeren Oriel 96000 Solar Simülatör, Keithley 2400 Kaynak ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bilgisayar ile iletişim GPIB üzerinden sağlanmıştır.

Oluşturulan hücrelerin, açık devre potansiyelleri, kapalı devre akım akımları, enerji dönüşüm verimleri, doluluk faktörleri ölçülmüştür. Ölçülen sonuçlar karşılaştırılarak yorumlanmıştır.



Şekil 3.2 : Kullanılan güneş pili ölçüm sistemi.

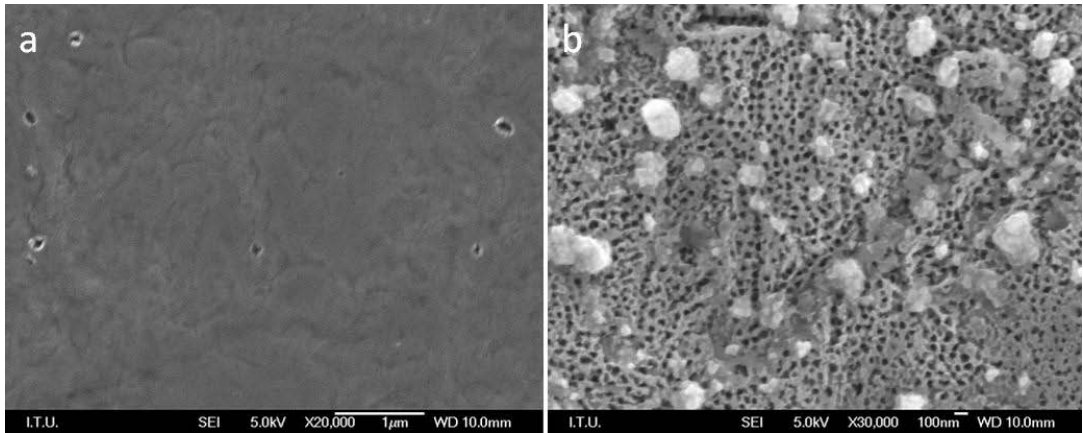
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, etilen glikol bazlı, flor iyonu kaynağı olarak NH_4F içeren anodizasyon çözeltileri için optimum parametreler belirlenmiş, titanyum için kimyasal parlatma çözeltisi hazırlanmış ve literatüre göre iyileştirilmiş, kimyasal parlatmanın anodizasyon sonrası morfoloji üzerindeki etkileri incelenmiş, seçili parametrelere göre yapılan farklı sürelerdeki anodizasyonlar sonucu üretilen farklı kalınlıktaki anodizasyon filmleri güneş pili üretiminde kullanılmış, üretilen pillerin verimleri ölçülmüş ve sonuçlar tartışılmıştır.

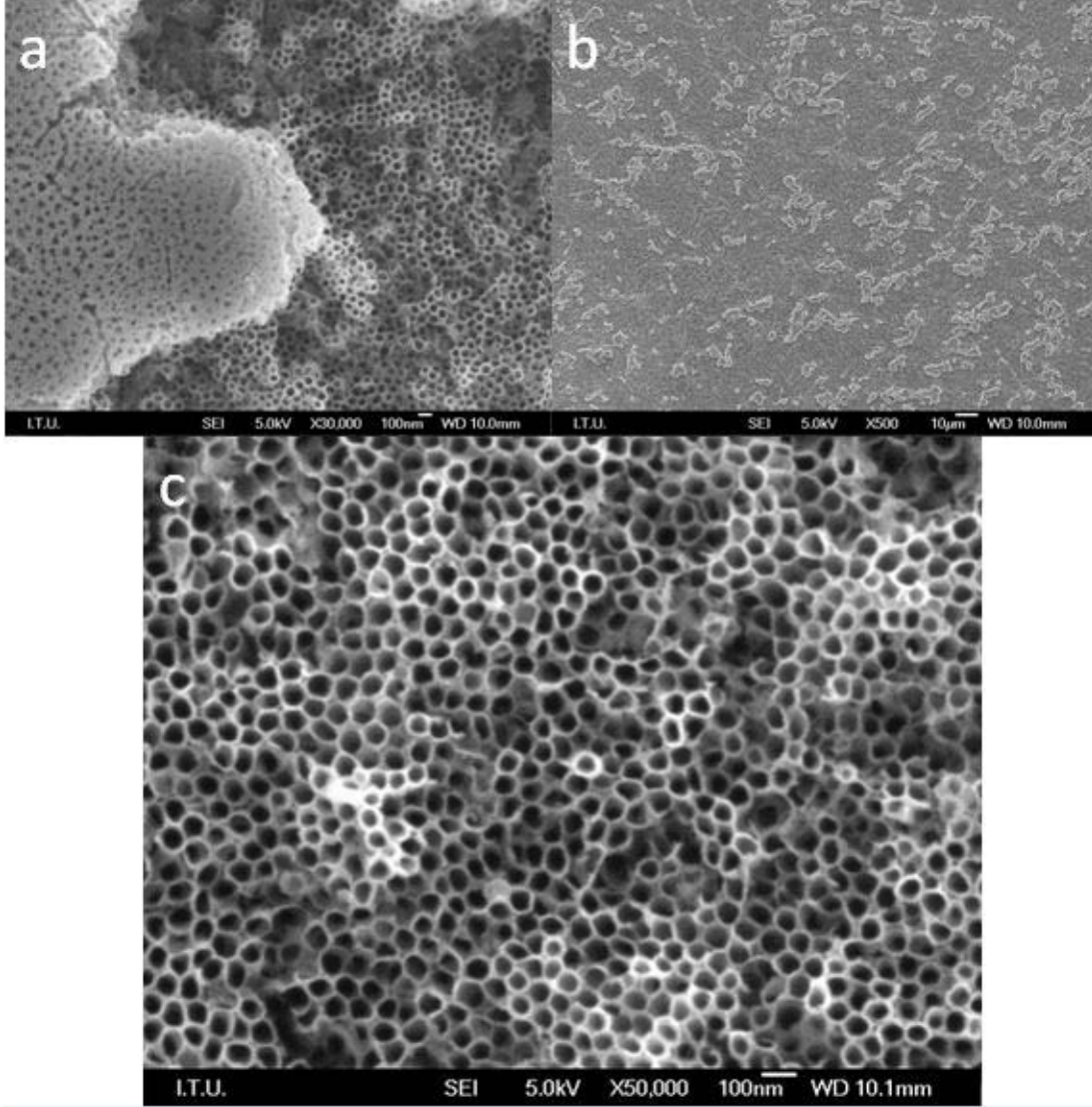
4.1 Etilen Glikol Bazlı Anodizasyon Çözeltileri için Optimizasyon Çalışmaları

Çalışma sırasında, deneysel çalışmalar bölümünde ayrıntıları verilen 9 farklı anodizasyon çözeltisi hazırlanmış ve 20, 30 ve 40 volt potansiyel altında 30'ar dakika anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,3 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 voltta hiçbir nano gözenek gözlenememiştir. 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonda düzensiz bir por yapısı gözlenebilmiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise düzenli sayılabilecek bir nanotüp yapısı gözlenebilmiştir.



Şekil 4.1 : % 1 vol su %0,3 wt NH_4F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

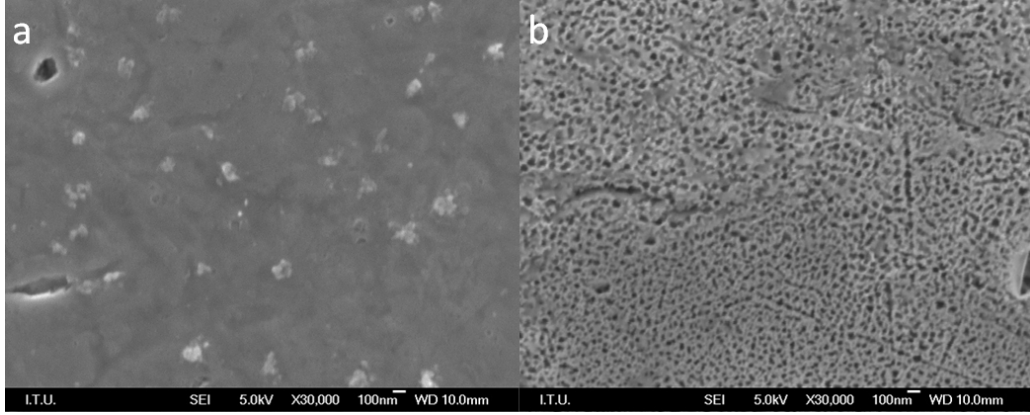


Şekil 4.2 : %1 vol su %0,3 wt NH₄F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

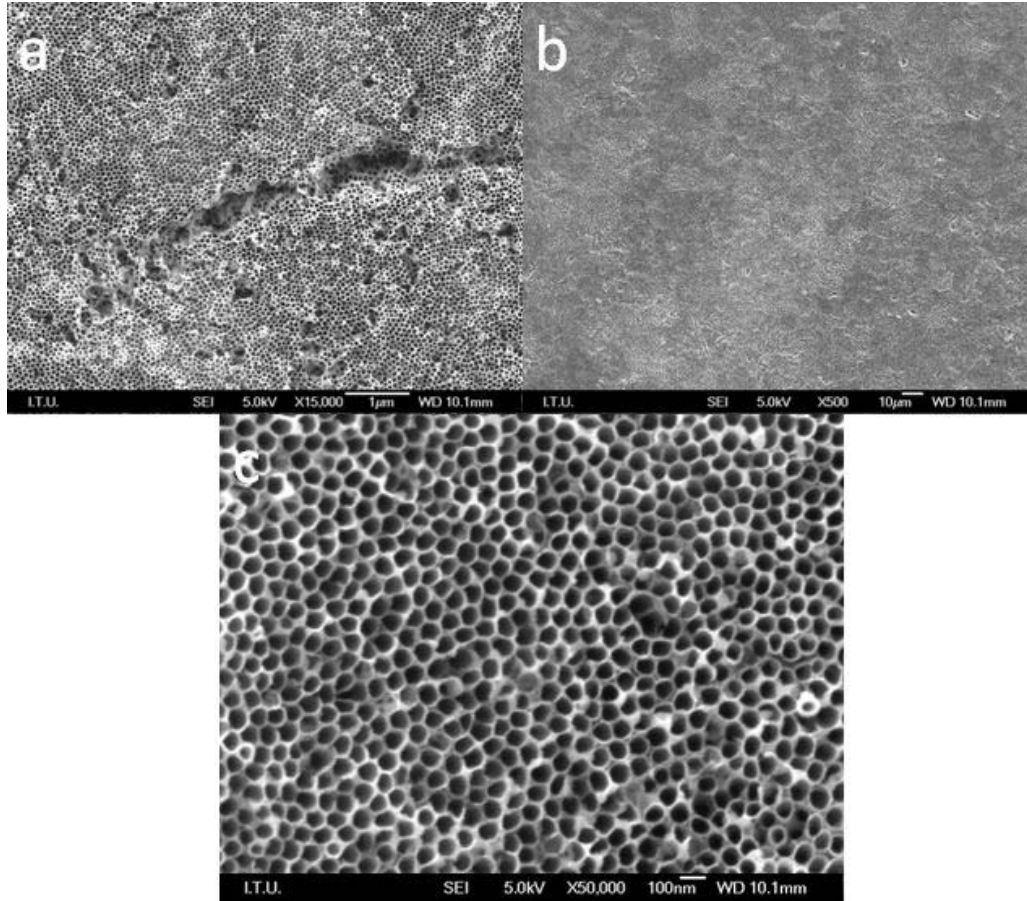
Şekil 4.2 de görülen 3 farklı büyütmelerde çekilmiş Ti-01-03-40 kodlu numuneye ait FESEM görüntüleri hacimce %1 su ağırlıkça %0,3 NH₄F içeren etilen glikol çözeltisinde 40 volt potansiyel altında düzenli TiO₂ nanotüp yapısının elde edilebileceğini göstermiştir. Şekil 4.2 c’de yapının düzenli bir nanotüp yapısı olsa da porların yeterince düzgün olmadığı gözlenebilir. Ayrıca Şekil 4.2 a’dan gözlenebileceği gibi yapının bazı bölgeleri poröz bir hidroksit tabakasıyla kaplı ve tüp yüzeyleri kapalıdır. Şekil 4.2 c’de yüzeyde kalıntı olarak gözlenen hidroksit tabakasının dağılımı gözlenmektedir.

Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH₄F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 voltta hiçbir nano gözenek gözlenememiştir. 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonda

düzensiz bir por yapısı gözlemlenmiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise oldukça düzenli bir nanotüp yapısı elde edilmiştir.



Şekil 4.3 : % 1 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

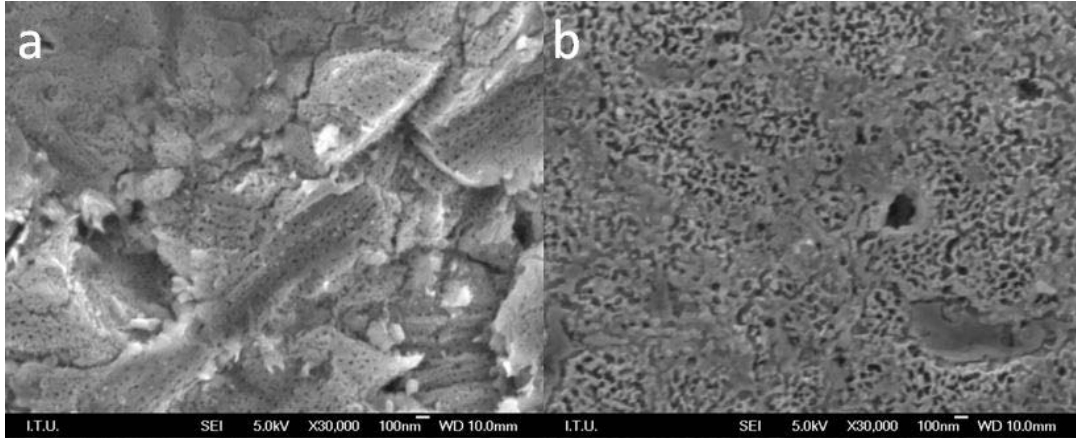


Şekil 4.4 : % 1 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

Şekil 4.4'de görülen 3 farklı büyütmeye çekilmiş Ti-01-06-40 kodlu numuneye ait FESEM görüntüleri hacimce %1 su ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren etilen glikol çözeltisinde 40 volt potansiyel altında oldukça düzenli TiO_2 nanotüp yapısının elde

edilebileceğini göstermiştir. Şekil 4.4 c’de yapının oldukça düzenli bir nanotüp yapısı olduğu ve şekil 4.2 c’deki yapıdan daha düzgün porlar içerdiği gözlenebilir. Ayrıca Şekil 4.2 a’dan gözlenen poröz hidroksit tabakasının bu çözelti içerisinde gerçekleştirilen anodizasyonda bulunmaması ve yüzeyin tamamen açık olması ayrıca dikkat çeken bir noktadır. Yüzeyde bulunan hidroksit tabakasının çözeltinin flor iyonu konsantrasyonu ve yine anodize olan numune üzerindeki akım dağılımıyla doğrudan alakalı olduğu düşünülmektedir. Çözeltideki NH_4F oranının artmasıyla çözeltinin flor iyonu konsantrasyonu artmış çözeltinin korozifliği ve anodizasyon sırasındaki akım yoğunluğu artmıştır. Şekil 4.4 c’de yüzeyin tamamen açık olduğu tüp ağzlarını örten hiçbir tabaka bulunmadığı gözlenmektedir.

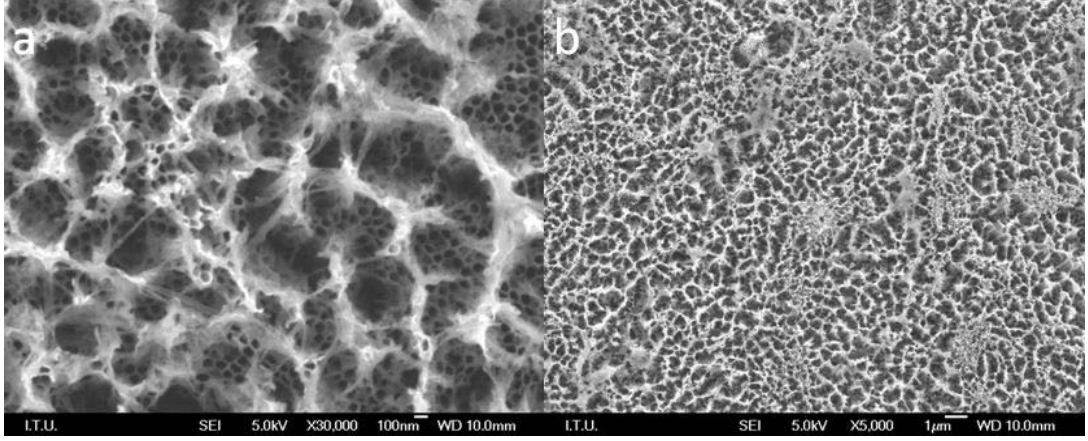
Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,9 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 volta hiçbir nano gözenek gözlenememiştir. 30 volta gerçekleştirilen anodizasyonda düzensiz bir por yapısı gözlenebilmiştir. Aynı çözeltinin 40 volta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise düzenli bir nanotüp yapısı elde edilmiştir fakat yapının üzerinin dağılmış bir hidroksit katmanıyla örtülü olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5 : %1 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

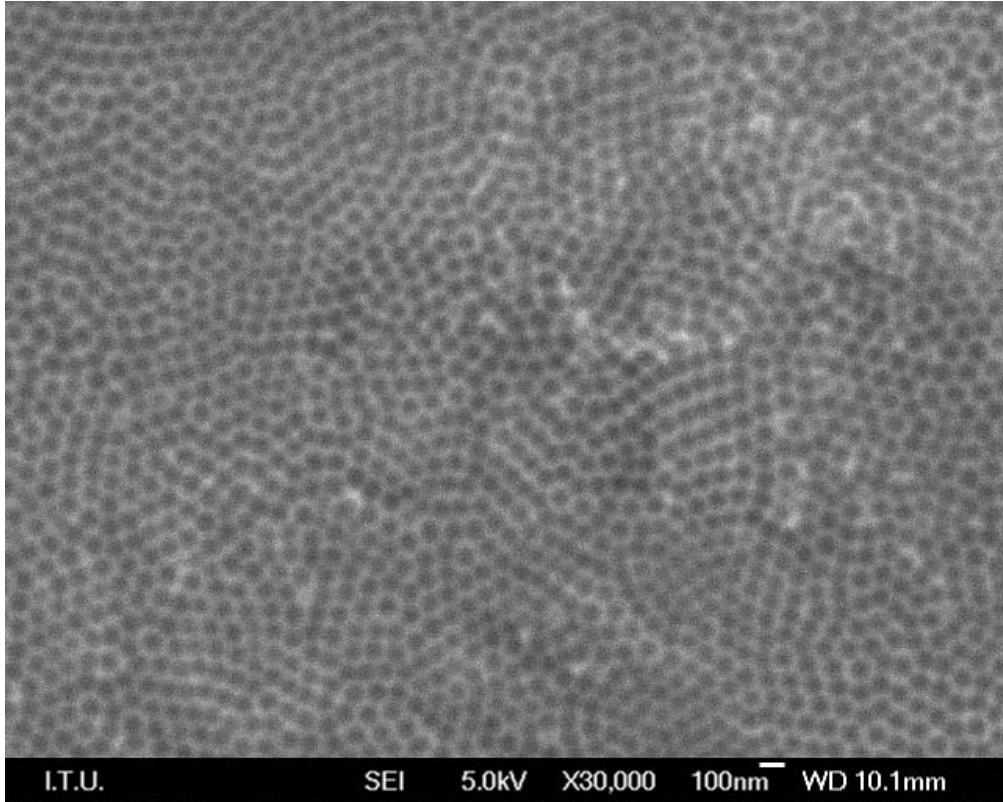
20 volt potansiyelde gerçekleştirilen anodizasyonlarda bir önceki iki çözeltide hiçbir gözenek gözlenmezken, %1 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide 20 voltta yapıda bir parçalanma olmasına rağmen sığ gözenekler gözlemlenmiştir.

Şekil 4.6 da görülen 2 farklı büyütmede çekilmiş Ti-01-09-40 kodlu numuneye ait FESEM görüntüleri hacimce %1 su, ağırlıkça %0,9 NH_4F içeren etilen glikol çözeltisinde 40 volt potansiyel altında düzenli TiO_2 nanotüp yapısının elde edilebileceğini göstermiştir.



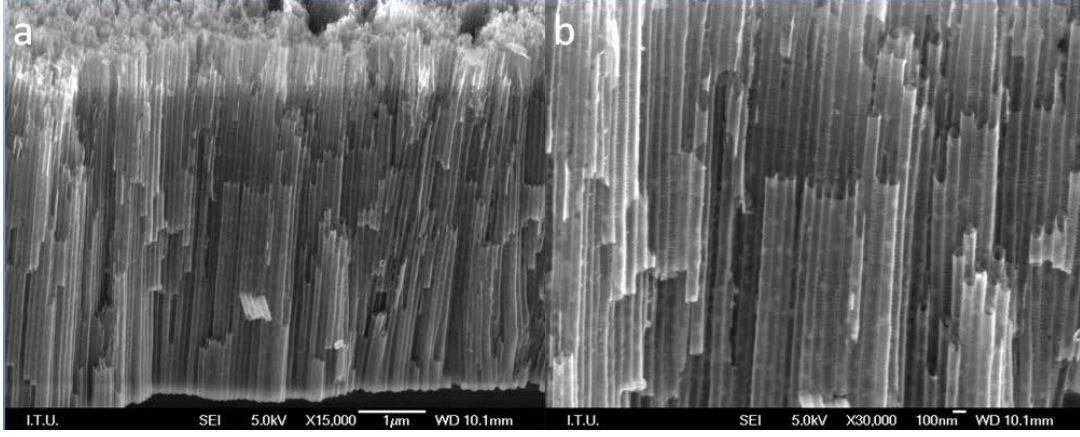
Şekil 4.6 : %1 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

Yapı, dağınık şekilde yüzeyi örten hidroksit tabakası altında düzenli nanotüp yapıları içermektedir. Tüplerin çok düzgün olmaması ve yapı üzerinde dağınık bir hidroksit tabakasının oluşu flor iyonu konsantrasyonunun fazla gelmesine bağlanmaktadır. Örnekte ayrıca yüksek flor iyonu konsantrasyonuna bağlı hızlı anodizasyon sonucu bazı bölgelerde TiO_2 nanotüp filminin attığı gözlenmiştir.



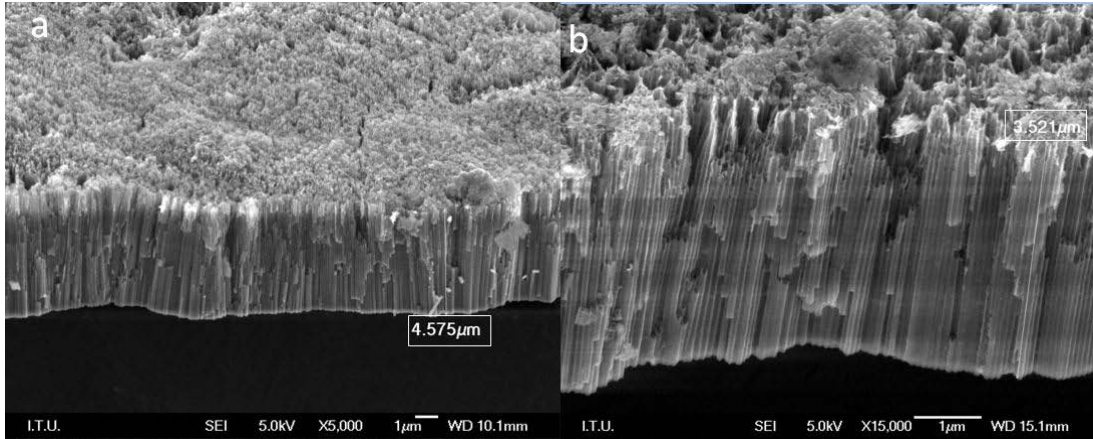
Şekil 4.7 : %1 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu atan film tabanlarına ait FESEM görüntüleri.

Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi atan nanotüp filmi altından tüp tabanlarının izini içeren bir patern ortaya çıkmıştır. Tüp tabanlarının bıraktığı iz net bir şekilde gözlenebilmektedir. Kırılan bölgeden alınan kesit görüntüleri, nanotüplerin yanal görüntüsü ve büyüme hızı hakkında önemli bilgiler vermektedir.



Şekil 4.8 : %1 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen kesit FESEM görüntüleri.

Şekil 4.8’de kırılan bölgenin kesitinden gözlenen nanotüplerin düzgünlüğü göze çarpmaktadır. Yüzey görüntüleri yeterince tatmin edici olmasa da kesitten nanotüplerin düzgün ve birbirlerine paralel bir büyüme gösterdikleri açıkça görülmektedir.

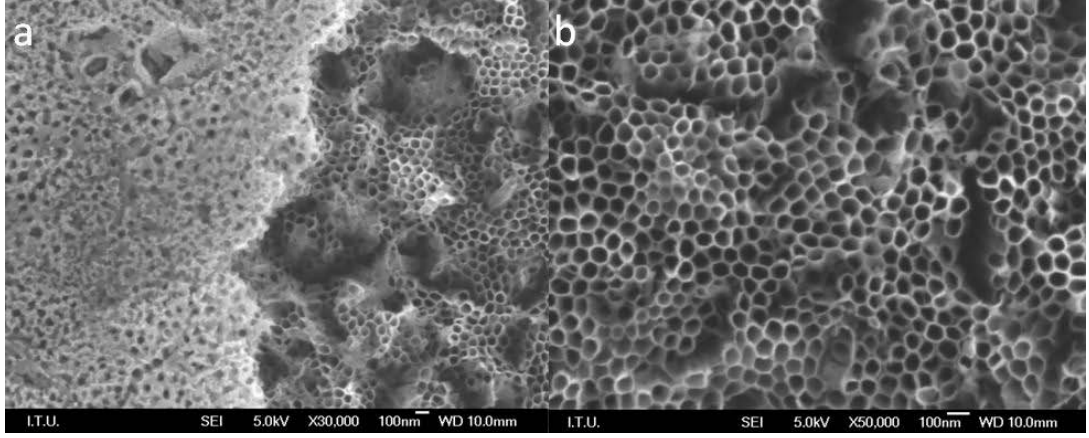


Şekil 4.9 : (a) %1 vol su %0,9 wt NH_4F içeren (b) %3 vol su % 0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen kesit FESEM görüntüleri.

Şekil 4.9 a’da görüldüğü gibi % 0,9 NH_4F içeren çözeltide yarım saat anodizasyon sonucu yaklaşık 4,5 μm kalınlığında bir TiO_2 nanotüp filmi büyütülmüştür. 9 μm /saat anodizasyon hızı gözlenmiştir. % 0,6 NH_4F içeren çözeltide ise yarım

saatlik bir anodizasyon sonucunda 3,5 μm kalınlığında bir TiO_2 nanotüp filmi büyütülmüş ve 7 μm /saat anodizasyon hızı gözlenmiştir.

Hacimce %3 su, ağırlıkça %0,3 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 ve 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonda nanotüp oluşumu gözlenememiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise düzensiz bir nanotüp filmi oluşumu gözlemlenebilmiştir. Fakat büyütülen nanotüplerin oldukça bozuk olduğu ve kısmen hidroksit tabakası ile örtülü olduğu Şekil 4.10'da görülmektedir.

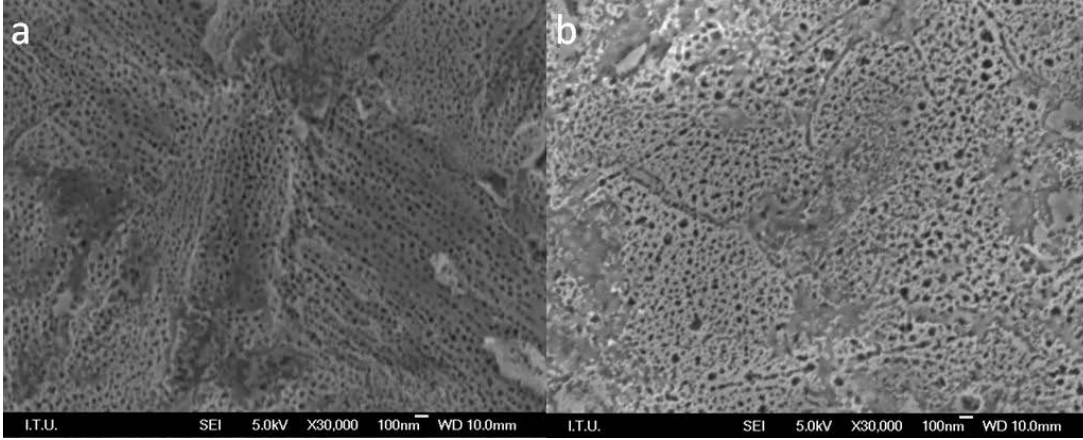


Şekil 4.10 : %3 vol su %0,3 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

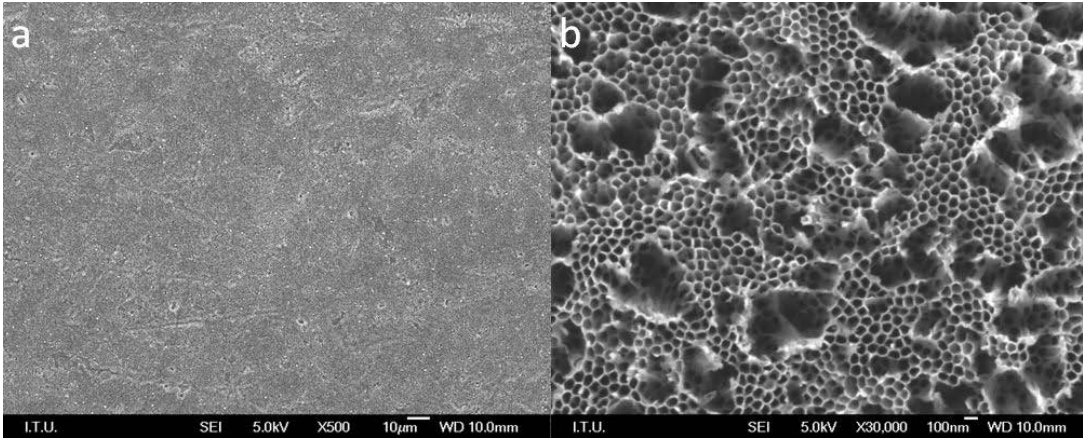
Hacimce %3 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 ve 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonların hiçbirinde nanotüp yapısı gözlemlenememiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise düzenli sayılamayacak bir nanotüp filmi elde edilmiştir. Dikkat çekici olan nokta ise, yapının üzerinin hacimce %1 su ve ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözeltide olduğu gibi açık olduğu ve herhangi bir hidroksit katmanıyla örtülü olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 4.12 a'da yüzeyin tamamen açık olduğu, tüpler düzensiz olsa da ağızlarının açık olduğu gözlenmektedir. Tüplerin düzensiz olduğu ve yer yer parçalanmış bölgeler olduğu Şekil 4.12 b'de gözlenmektedir. Yüzeyde herhangi bir hidroksit tabakasının bulunmamasının çözelti içerisinde bulunan NH_4F yüzdesi ile doğrudan bağlantılı olan akım yoğunluğuyla alakalı olduğu düşünülmektedir. Çözeltideki su oranı ise tüplerin düzgünlüğünü ve düzenini doğrudan etkilemektedir. Hacimce %0,18 su oranından az su içeren çözeltilerde nanotüp filminin oluşmadığı literatürden bilinmektedir. Su oranının optimum miktarı ise net bir şekilde ifade

edilememektedir çünkü çalışılacak potansiyel ve anodizasyon elektroliti bileşimine göre optimum su miktarı değişim göstermektedir.



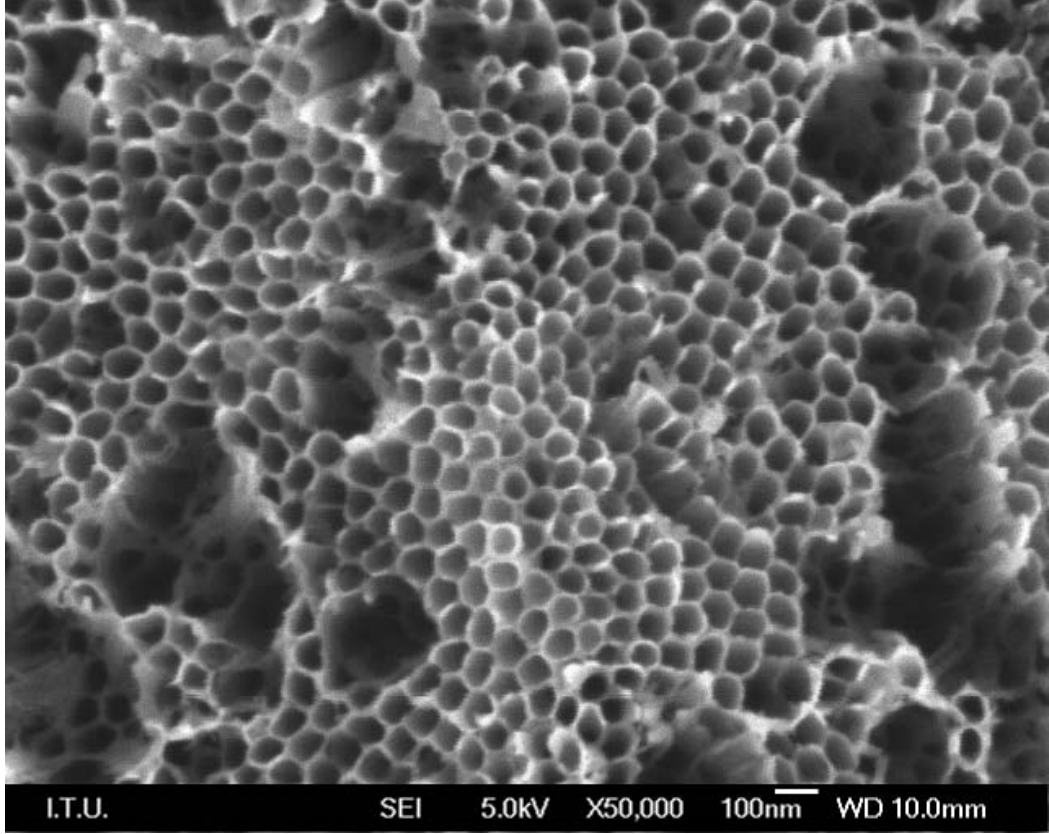
Şekil 4.11 : %3 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide (a) 20 V (b) 30 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.



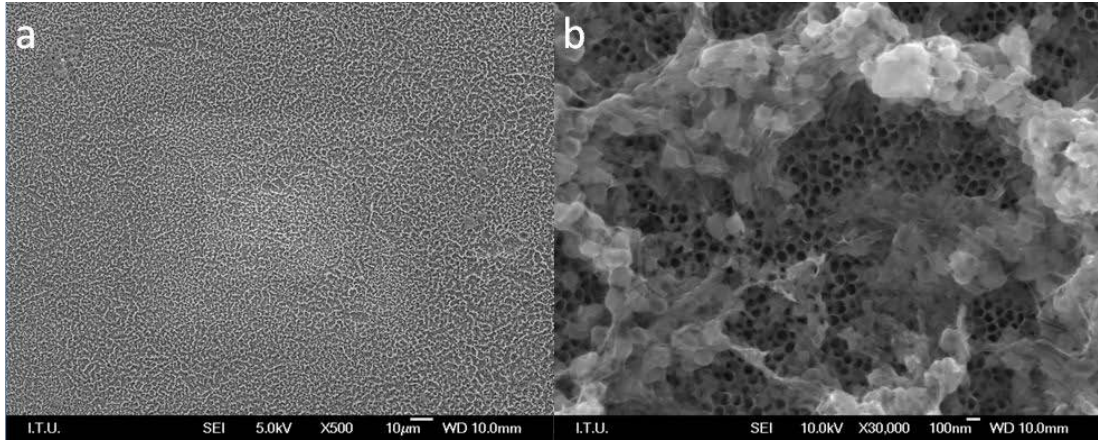
Şekil 4.12 : %3 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

Hacimce %3 su, ağırlıkça %0,9 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 ve 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonlarda nanotüp oluşumu gözlenmemiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise düzenli sayılabilecek bir nanotüp filmi elde edilmiştir.

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi nanotüpler nispeten düzenli olsa da üzerinde dağınık bir hidroksit tabakası mevcuttur. Dağınık hidroksit tabakası numune yüzeyinin her tarafında bulunmaktadır.

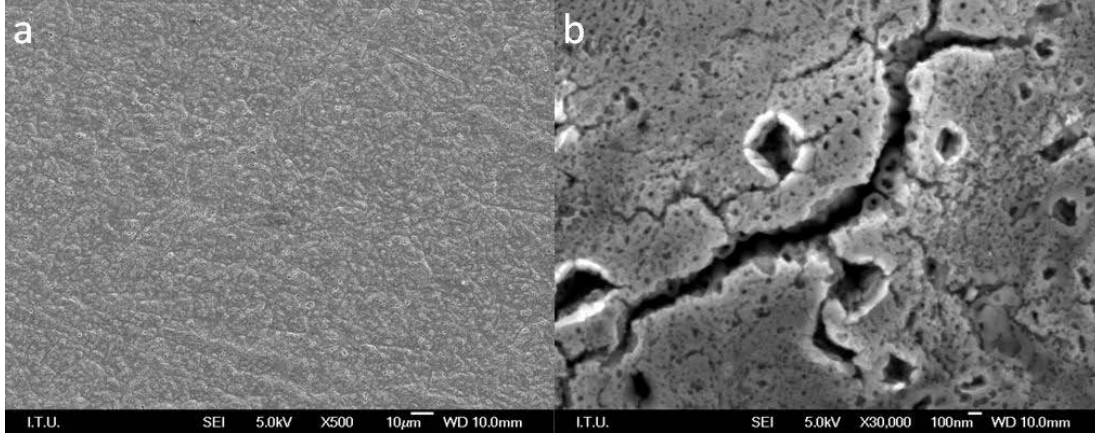


Şekil 4.13 : %3 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu 50000 çekilen büyütmede FESEM görüntüsü.



Şekil 4.14 : %3 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

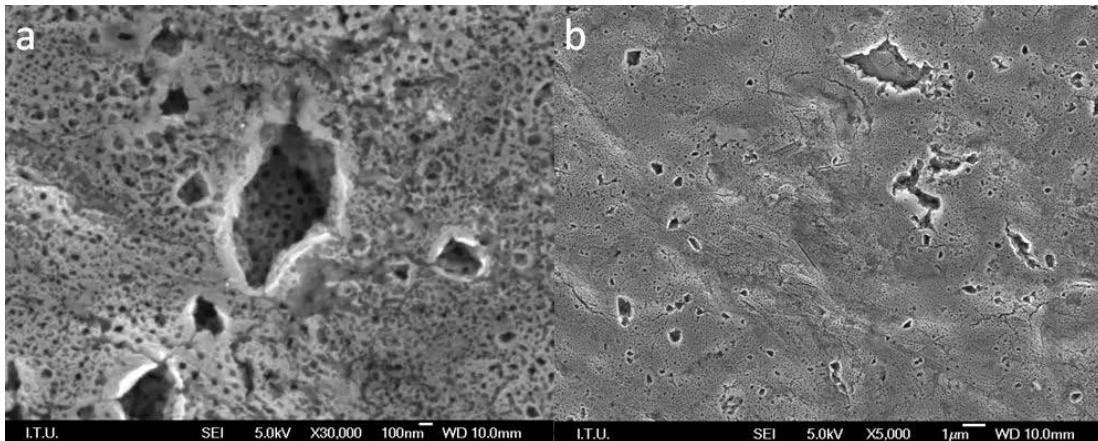
Hacimce %5 su, ağırlıkça %0,3 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 ve 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonlarda nanotüp oluşumu gözlenmemiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda çok az gözenekleşme gözlenebilmiştir.



Şekil 4.15 : %5 vol su %0,3 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

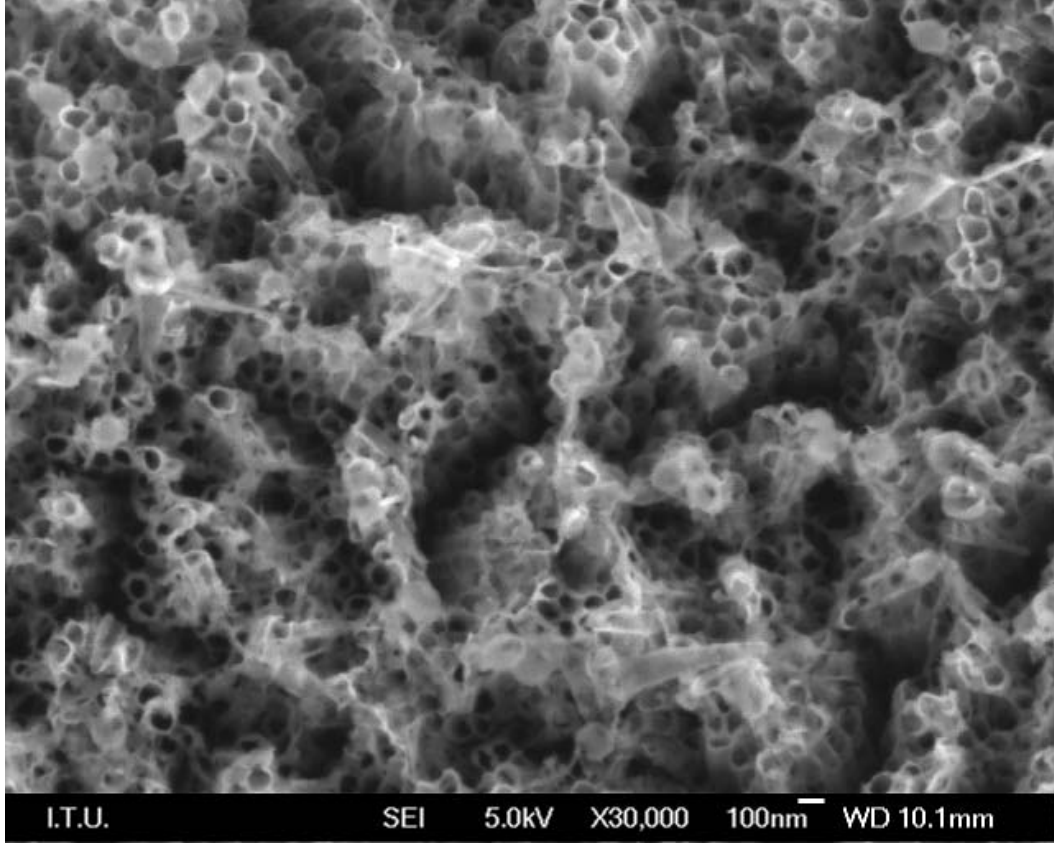
Hacimce %5 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 ve 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonlarda nanotüp oluşumu gözlenmemiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda çok az gözenekleşme gözlenebilmiştir. Ağırlıkça %6 NH_4F yanında hacimce %1 ve %3 su içeren çözeltilerde düzenli bir nanotüp filmi oluşturulabilse de su oranı belli bir sınırın üzerine geçtiğinde nanotüp oluşumu gözlenememektedir. Yapıda sadece sığ gözenekler oluşabilmiştir.

Çalışılan çözelti aralığında 20 ve 30 volt potansiyel farkında gerçekleştirilen anodizasyonlarda düzenli bir yapı oluşumu gözlenemediği için çekilen FESEM görüntüleri teze eklenmemiştir. Şekil 4.16'da 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyon sonucunda elde edilen morfoloji görülmektedir.



Şekil 4.16 : %5 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

Hacimce %5 su, ağırlıkça %0,9 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 20 ve 30 voltta gerçekleştirilen anodizasyonlarda nanotüp oluşumu gözlenmemiştir. Aynı çözeltinin 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonunda ise şaşırtıcı şekilde düzgün olmayan ama düzenli bir nanotüp yapısı gözlenebilmiştir.



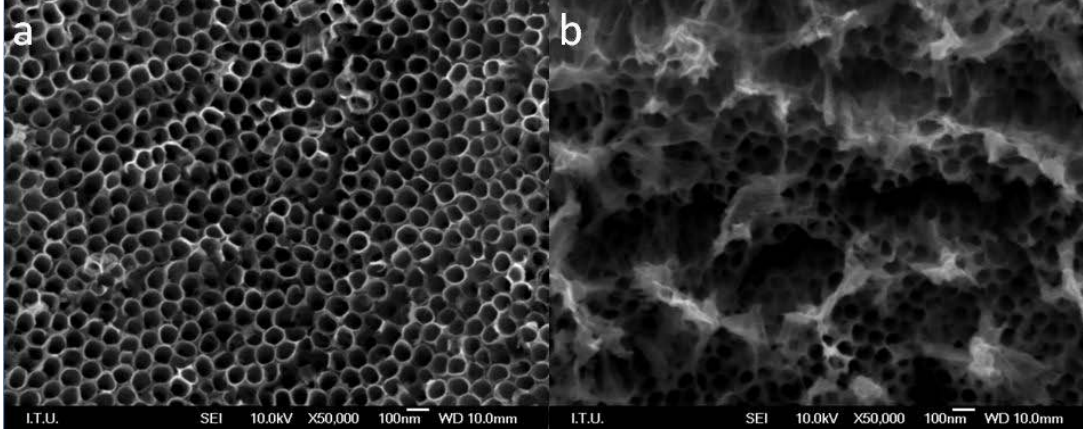
Şekil 4.17 : %5 vol su %0,9 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüsü.

Şekil 4.17’de büyütülen nanotüp filminin düzenli sayılabilecek düzeyde olduğu gözlenmektedir. Hacimce %5 su içeren bir elektrolit içinde bu yapının elde edilebilmesi, artan su oranına karşılık artan NH_4F oranıyla düzenli bir yapı elde edilebilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir. Düzenli tüp oluşumunun ve tüp yüzeyinin açık olmasının sadece çözeltideki su veya NH_4F yüzdesinden su/ NH_4F oranıyla alakalı olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışma sonucunda, hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren çözelti içeriğinde 40 voltta gerçekleştirilen anodizasyonun denemeler arasındaki en iyi koşul olduğu gözlenmiş ve güneş pili hücresi üretimi için kullanılacak numunelerin bu anodizasyon parametreleri kullanılarak yapılmasına karar verilmiştir. Yapılan

çalışmadan bu parametreler için anodizasyon hızının yaklaşık 7 µm/saat olduğu saptanmıştır.

Aynı çözelti içerisinde art arda gerçekleştirilen anodizasyonlarda belli bir anodizasyon sayısından sonra tüplerde ciddi bir bozulma ve belli bir noktadan sonra nanotüp oluşumunun gözlenmediği fark edilmiştir.

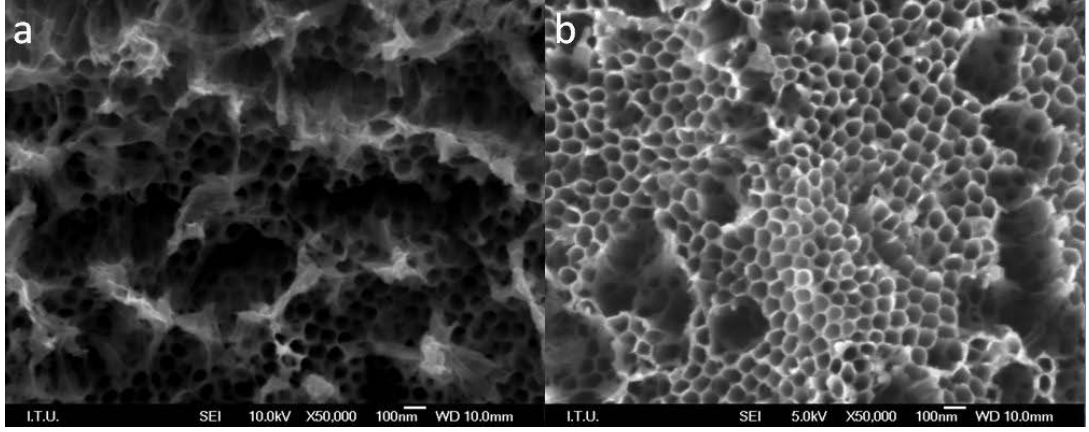


Şekil 4.18 : %1 vol su %0,6 wt NH₄F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla 20dk gerçekleştirilen (a) 1.(b) 8. anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüleri.

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi aynı çözelti içinde art arda gerçekleştirilen 8. anodizasyonda nanotüplerin ciddi oranda bozulduğu fark edilmiştir. İlk anodizasyon çözelti hazırlandıktan hemen sonra gerçekleştirilmiş, 8. Anodizasyon ise çözelti hazırlandıktan yaklaşık 4 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Gerçekleşen bozulmanın sebebi öncelikli olarak anodizasyon sayısından kaynaklanabileceği düşünülse de daha sonra bunun çözeltinin açık atmosferde bekleme süresinden kaynaklandığı fark edilmiştir. Anodizasyon çözeltilerinde solvent olarak kullandığımız etilen glikol açık hava ortamında yoğun bir şekilde bünyesinde nem topluyor. Su miktarının çok az ve çok kritik olduğu anodizasyon işleminde bu bir sorun olarak karşımıza çıkıyor.

Hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH₄F içeren çözelti içerisindeki 8. Anodizasyon sonucu elde edilen yapı, hacimce %3 su, ağırlıkça %0,6 NH₄F içeren çözelti içerisindeki ilk anodizasyon sonucu elde edilen yapı ile ciddi bir benzerlik gösteriyor.

Şekil 4.19’da görülen benzerlikten yola çıkarak yaklaşık 3-4 saatlik bir sürede etilen glikolün bünyesinde en az %2 su absorbe ettiğini söyleyebiliriz. Su miktarındaki artış sonucu, yapılan anodizasyonlarda oluşan yapılarda bozulma gözlenmektedir.



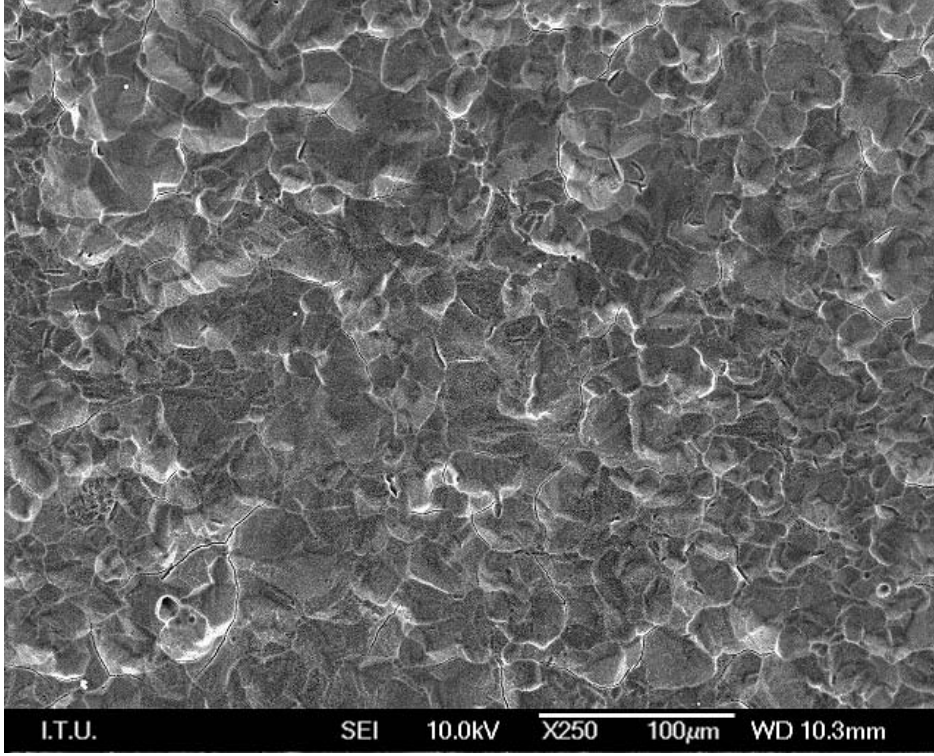
Şekil 4.19 : (a) %1 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen 8. Anodizasyon (b) %3 vol su %0,6 wt NH_4F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen ilk anodizasyona ait FESEM görüntüleri.

Bu sonucu doğrulamak amacıyla 50 ml etilen glikol %45 bağıl nem, 27°C sıcaklıktaki açık ortamda bırakılmıştır. 1 saat sonunda sıvı miktarı 50,5 ml, 3 saat sonunda 51 ml, 6 saat sonunda 51,25 ml, 8 saat sonunda 51,5 ml olarak ölçülmüştür. Bu verilere dayanarak etilen glikolün 1 saat sonunda %1, 3 saat sonunda %2, 6 saat sonunda %2,5, 8 saat sonunda %3 nem absorpladığı deneysel olarak bulunmuştur. Çıkan sonuçlar tekrarlanan deneyler sonucunda elde edilen morfolojilere net bir açıklama getirebilmektedir. Aynı çözeltiyi tekrar tekrar kullanabilmek için deneyin nem oranı çok düşük olan bir atmosferde gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

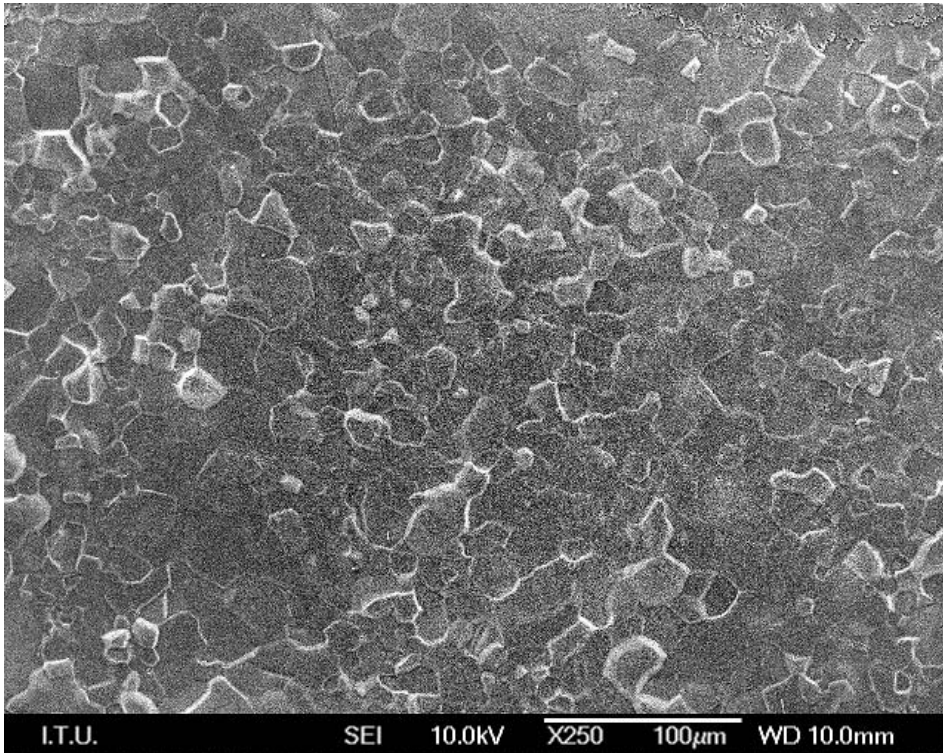
4.2 Titanyum Kimyasal Parlatma Çalışmaları

Anodize edilecek malzemenin yüzey pürüzlülüğü yüzey morfolojisini etkilemektedir. Daha düzenli ve düzgün nanotüpler elde edebilmek için yüzeyin oldukça düzgün olması gerekmektedir. Mekanik parlatma ile oldukça düz bir yüzey elde etmek hem zahmetli hem de zorlu bir süreç olmasından dolayı titanyum için kimyasal parlatma çözeltisi geliştirilmiştir. Literatürde bulunabilen birkaç örnek olumlu sonuç vermemiştir. Çözelti bileşiminde bazı değişiklikler yapılarak optimum parlatma çözeltisi geliştirilmeye çalışılmıştır. Değişik çözeltilerde farklı sürelerde gerçekleştirilen kimyasal parlatmalar ardından numuneler optimize edilmiş anodizasyon çözeltisi olan hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren anodizasyon çözeltilerinde 40 voltta anodize edilmiş yüzey morfolojileri incelenmiştir.

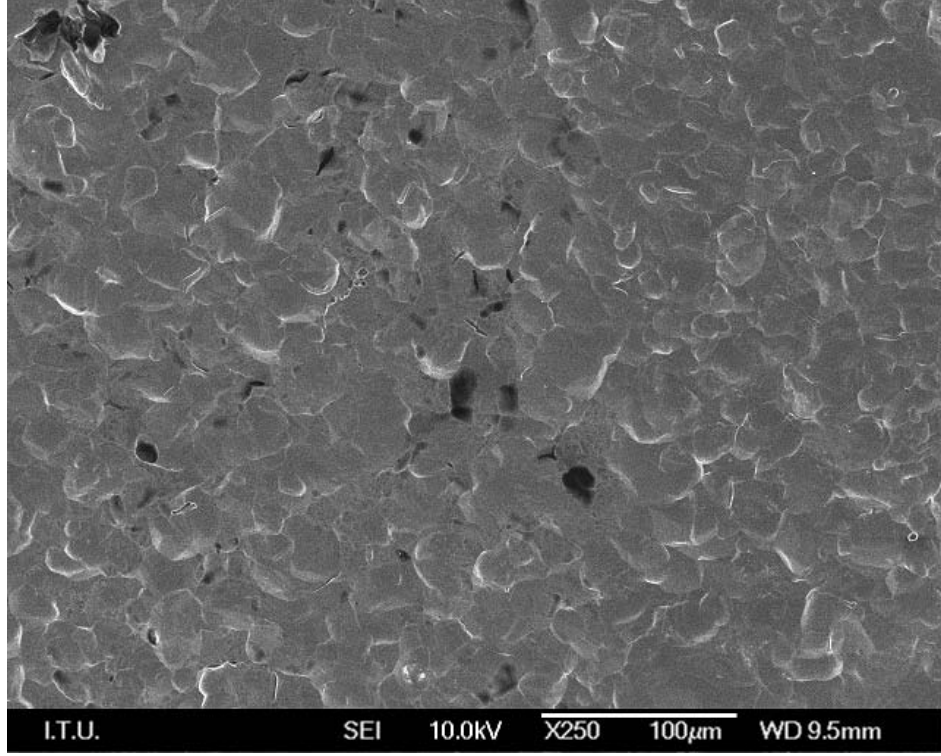
Parlatma parametrelerine göre yüzey görüntüleri sonraki sayfalarda bulunmaktadır;



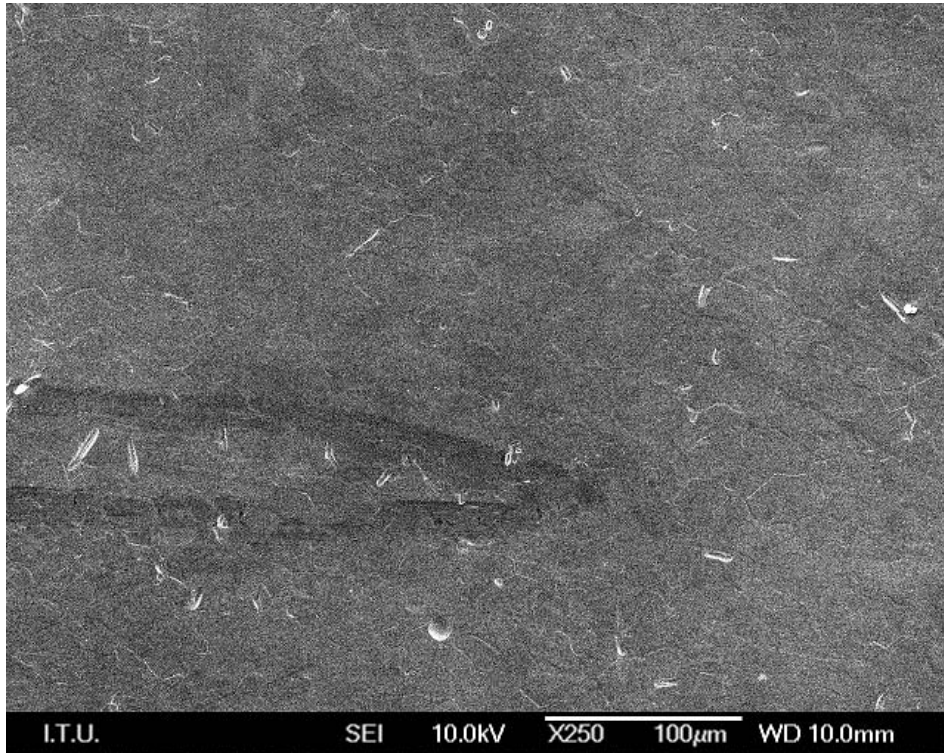
Şekil 4.20 : %50 vol su, %40 vol HNO₃, %10 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.



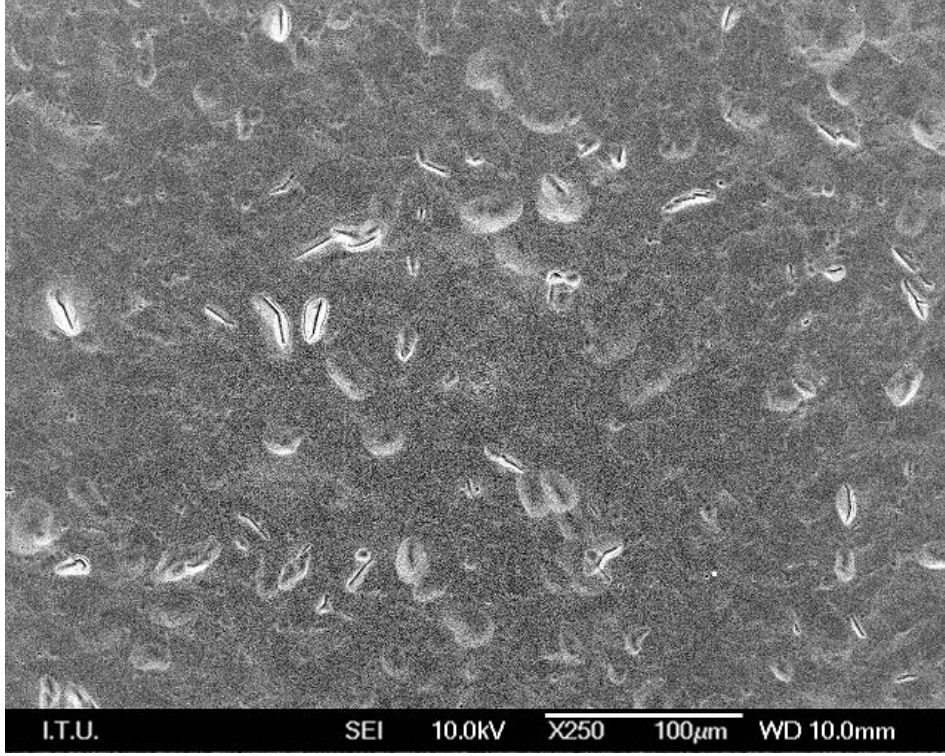
Şekil 4.21 : %45 vol su, %40 vol HNO₃, %15 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.



Şekil 4.22 : %40 vol su, %45 vol HNO₃, %15 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.



Şekil 4.23 : %35 vol su, %45 vol HNO₃, %20 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.



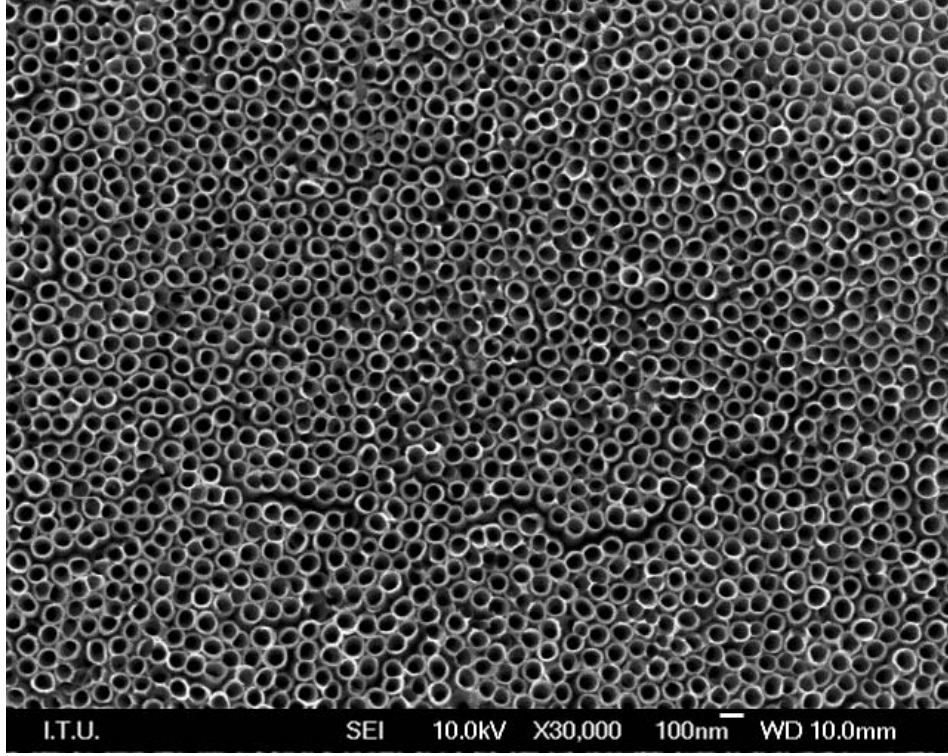
Şekil 4.24 : %35 vol su, %45 vol HNO₃, %20 vol HF içeren çözeltide 20dk kimyasal parlatma sonucu yüzey FESEM görüntüsü.

Yapılan denemeler sonucunda hacimce %35 su, %45 HNO₃ ve %20 HF içeren çözeltisine 10 dakika daldırma ile gerçekleştirilen kimyasal parlatma en başarılı sonucu vermiştir. Oldukça düzgün bir yüzey elde edilmiştir. Aynı çözeltide 20 dakika tutulduğunda ise Şekil 4.24’de görüldüğü gibi yüzeyde çatlaklar oluşmuştur.

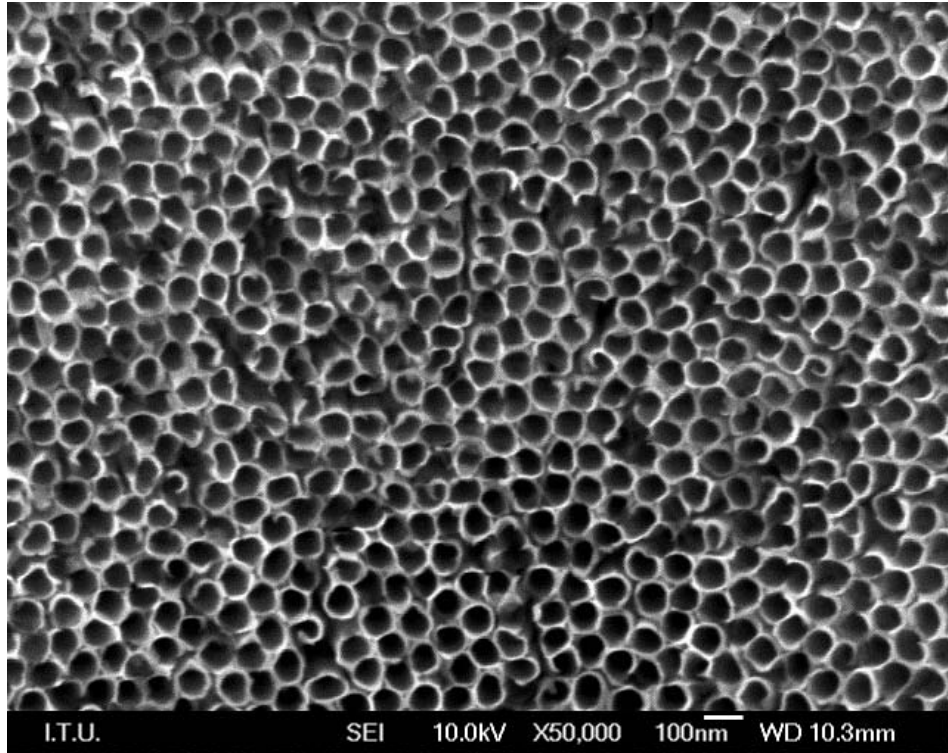
Kimyasal olarak anodize edilen yüzey hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH₄F içeren çözeltide anodize edilmiştir. Elde edilen yapı mekanik parlatmada elde edilen yapıya göre çok dağa düzenlidir. Ayrıca tüplerin dairesel olduğu ve birbirinden ayrı olarak bulunduğu Şekil 4.25’de görülmektedir.

Tüplerin birbirinden ayrı olması yüzey artışında da ayrıca bir atış olarak göze çarpmaktadır. Mekanik parlatma ve kimyasal parlatma sonucu elde edilen yapılar arasındaki farkın yüzey düzgünlüğüyle doğrudan bağlantılı olduğu gözlemlenmiştir.

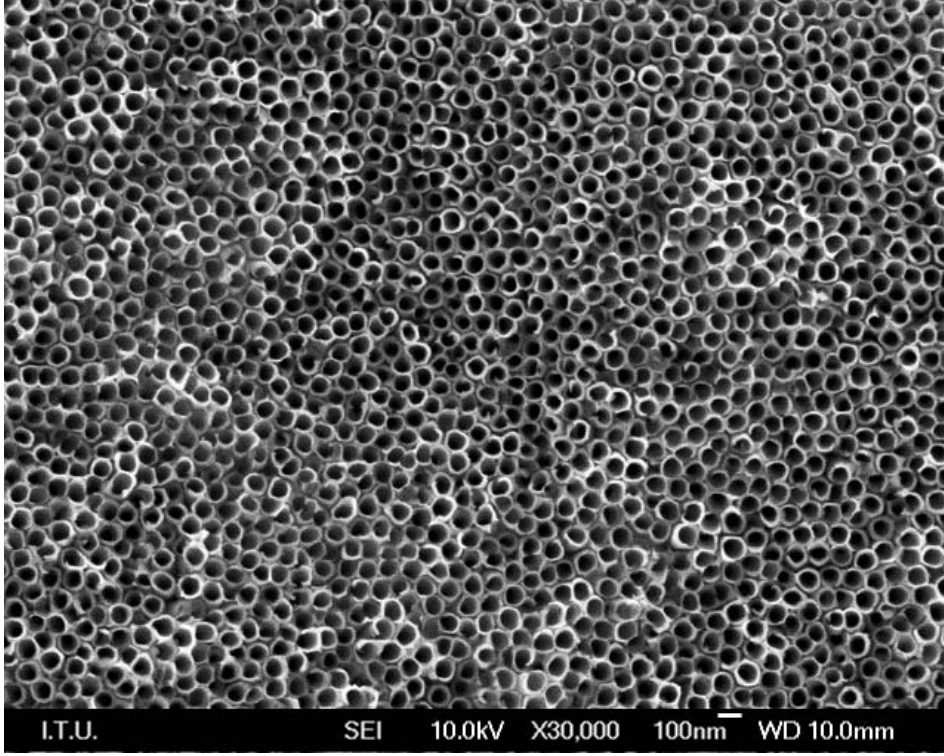
Kimyasal olarak parlatılmış diğer numunelerde de oldukça düzgün yapılar gözlemlense de optimum koşullar %35 vol su, %45 vol HNO₃, %20 vol HF olarak belirlenmiştir.



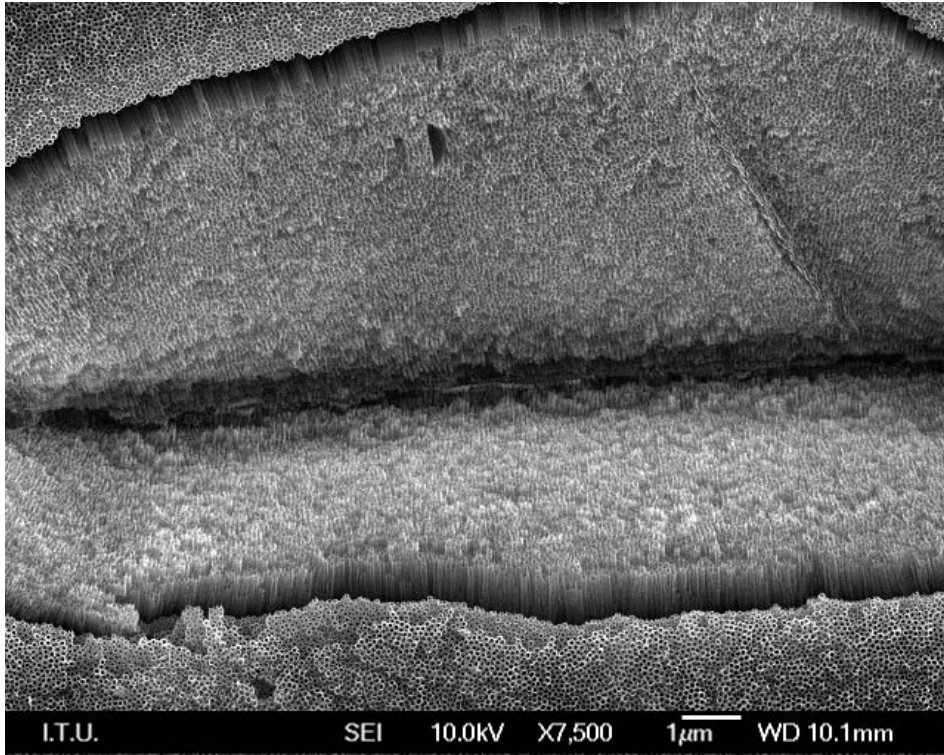
Şekil 4.25 : %35 vol su, %45 vol HNO₃, %20 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatılmış numunenin, %1 vol su %0,6 wt NH₄F içeren çözeltilde 40 V potansiyel farkıyla gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüsü.



Şekil 4.26 : %45 vol su, %40 vol HNO₃, %15 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatılmış numunenin anodizasyonu sonucu çekilen FESEM görüntüsü.

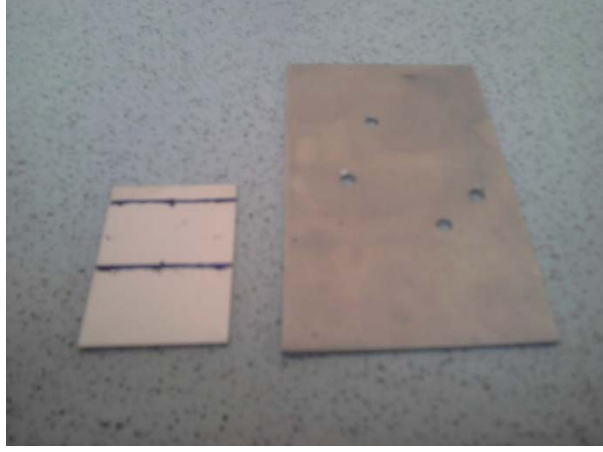


Şekil 4.27 : %40 vol su, %45 vol HNO₃, %15 vol HF içeren çözeltilde 10dk kimyasal parlatılmış numunenin anodizasyonu sonucu çekilen FESEM görüntüsü.



Şekil 4.28 : %35 vol su, %45 vol HNO₃, %20 vol HF içeren çözeltilde 20dk kimyasal parlatılmış numunenin anodizasyonu sonucu çekilen FESEM görüntüsü.

Şekil 4.28’de kimyasal parlatma çözeltisinde fazla kalmasından dolayı yüzeyinde oluşan çatlaklardan birinin yüzeyinde oluşan nanotüp yapısı görülmektedir. Optimum kimyasal parlatma koşulu olarak belirlediğimiz çözelti içerisinde 20 dakika kalan numunede aşırı ısınmadan dolayı yanmalar gözlemlendi. Bunun sonucunda oluşan çatlaklar önceki FESEM görüntülerinde görülebilir.

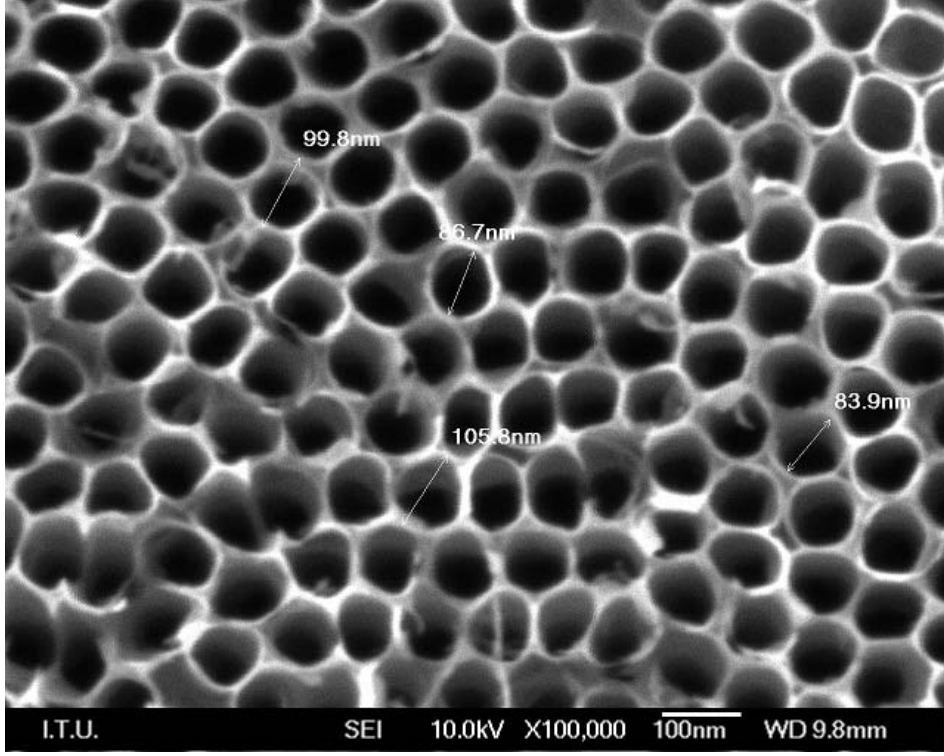


Şekil 4.29 : Kimyasal parlatma öncesi ve sonrasına ait saf titanyum numuneler.

4.3 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi için Titanyum Anodizasyonu

Güneş pili hücresi oluşturmak için 30, 60 ve 100 dakikalık anodizasyonlar gerçekleştirildi. Anodizasyon öncesi numuneler optimize edilmiş kimyasal parlatma çözeltisinde 10 dakika parlatıldı. Anodizasyon hacimce %1 su, ağırlıkça %0,6 NH_4F içeren etilen glikol çözeltisinde 20°C sıcaklıkta gerçekleştirildi. 30 dakika için yaklaşık $3,5 \mu\text{m}$, 60 dakika için yaklaşık $7 \mu\text{m}$, 100 dakika için yaklaşık $12 \mu\text{m}$ kalınlığında nanotüp filmleri büyütüldü. Tüplerin iç çapları ortalama 80nm , dış çapları ortalama 110nm , tüp duvar kalınlıklarının yaklaşık 15nm olduğu gözlemlendi. Tüplerin uzunluğu arttıkça yüzey alanları da artmakta ve daha fazla boyar madde molekülünü yüzeyinde barındırabilmektedir.

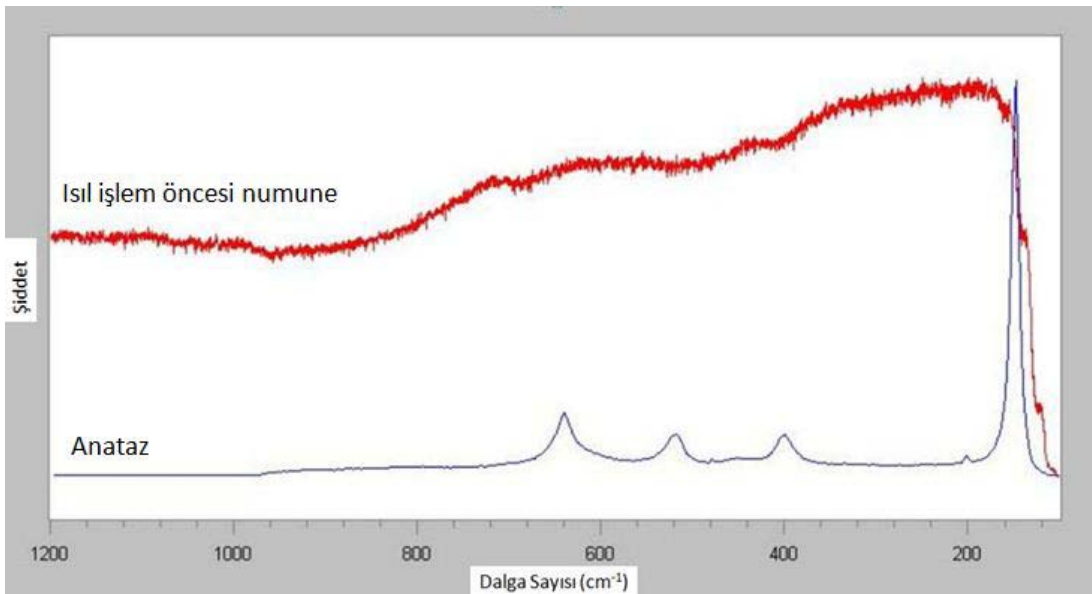
100 dakika boyunca gerçekleştirilen anodizasyon sırasında tüp iç çaplarının arttığı, tüp dış çaplarının azaldığı ve tüp duvarlarının incelendiği gözlemlenmiştir. Bunun temel nedeni, anodizasyon sırasındaki kimyasal çözünmedir. Etilen glikol – NH_4F ikilisinin kullanıldığı anodizasyon çözeltilerinde kimyasal çözünme minimuma indirilmiştir. Buna rağmen uzun süreli anodizasyonlarda tüp duvar kalınlıklarında azalma gözlemlenmektedir.



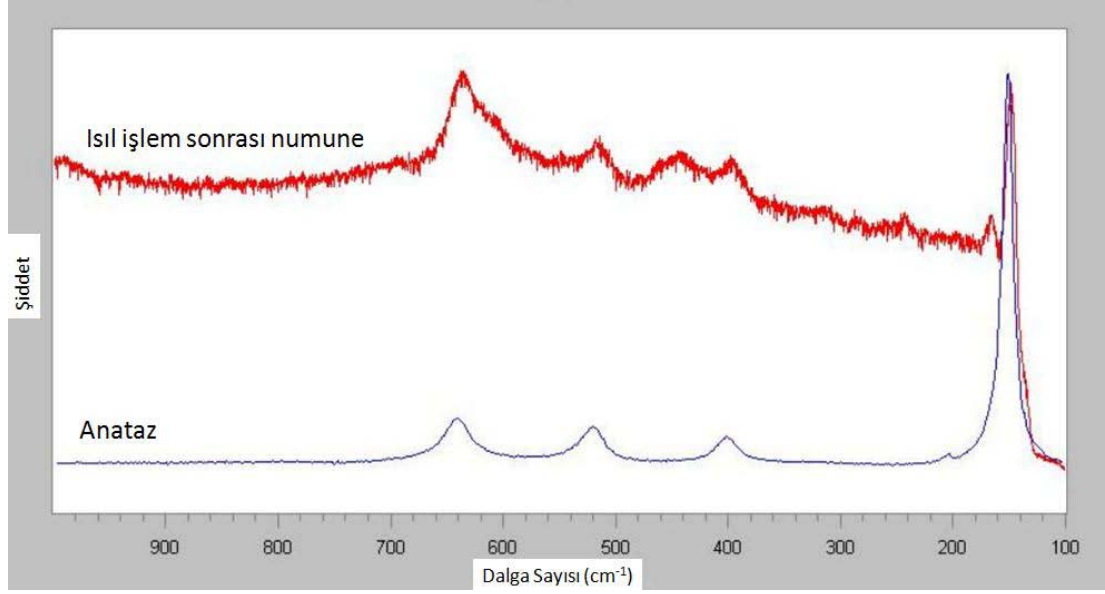
Şekil 4.30 : %1 vol su %0,6 wt NH₄F içeren çözeltide 40 V potansiyel farkıyla 100 dakika gerçekleştirilen anodizasyon sonucu çekilen FESEM görüntüsü.

4.4 Raman Analizleri

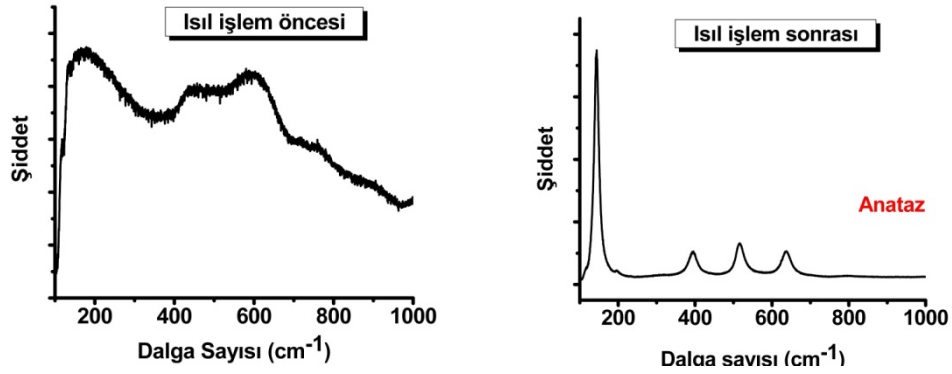
500°C'de gerçekleştirilen ısıtıl işlemden sonra alınan Raman analizleri, yapının ısıtıl işlemden önce amorf oksitken ısıtıl işlemden sonra istenen faz olan anataz fazı olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.31 : Isıl işlem öncesi TiO₂ nanotüplerin Raman görüntüleri.



Şekil 4.32 : Isıl işlem sonrası TiO₂ nanotüplerin Raman görüntüleri.

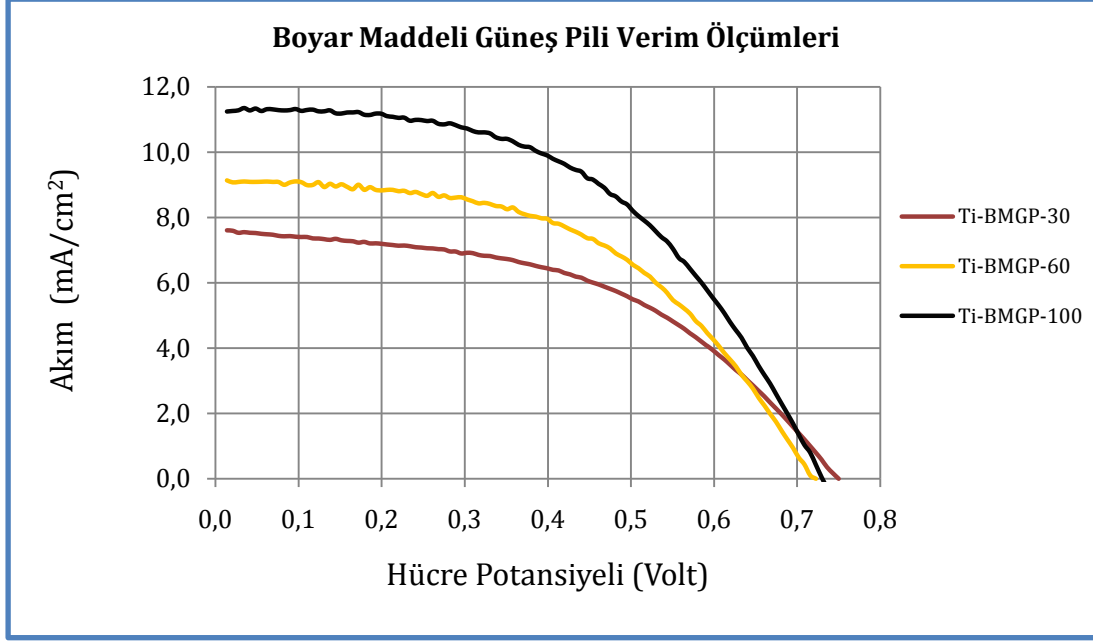


Şekil 4.33 : Isıl işlem öncesi ve sonrasında TiO₂ nanotüplerin Raman görüntüleri.

4.5 Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi ve Verim Ölçümleri

Üretilen 3 farklı güneş pili hücresinin I-V karakteristikleri çıkarılmıştır. Bulunan sonuçlar çizelge halinde aşağıda belirtilmiştir.

I-V karakteristiğinde, beklenildiği gibi uzayan nanotüplere karşılık daha yüksek kısa devre akımları elde edilmiş. Açık devre potansiyellerinde ise önemli bir fark gözlenmemiştir. Hücreler açısından, gözden kaçırılmaması gereken en önemli nokta ise TiCl₄ muamelesine tabi tutulmamış olmalarıdır. Literatür bilgilerinde de anlatıldığı gibi TiCl₄ muamelesi gören hücrelerde, aktif alandaki artıştan dolayı %100'lere varabilen verim artışları gözlenebilmektedir.



Şekil 4.34 : 3 farklı kalınlıkta TiO₂ filmi kullanılarak üretilen boyar maddeli güneş pillerinin I-V karakteristiği.

Çizelge 4.1: 3 ayrı kalınlıktaki nanotüp filmi kullanılarak oluşturulan boyar maddeli güneş pili verim ölçüm verileri

Numune	Alan (cm ²)	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA/cm ²)	P _{max} (mW/cm ²)	FF	Verim (%)
Ti-BMGP-30	0,75	0,75	7,6	2,77	0,49	2,77
Ti-BMGP-60	0,80	0,72	9,2	3,35	0,51	3,35
Ti-BMGP-100	0,80	0,73	11,4	4,17	0,50	4,17

3,5 µm'dan 12 µm'a çıkan nanotüp filmi, açık devre akımında ve verimde ciddi bir artışa neden olmuşlardır. 12 µm'luk filmle elde edilen %4,17 verim değeri ele alındığında, numunenin TiCl₄ muamelesi görmemiş olması yüksek verim elde etmek için göreceli olarak büyük alana sahip olması ve akım toplanan yüzeylerin gümüş kaplanmaması göz önüne bulundurulursa, oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği söylenebilir. Hücrelerin üçünde de doluluk faktörü beklenenin altında çıkmıştır. Doluluk faktörünün düşük değerde kalması hücrelerin iç dirençle alakalı bir nedenden dolayı verim kaybediyor olduğunu göstermektedir.

Üretilen, oldukça düzenli ve düzgün tüplerden oluşan TiO_2 filmleri boyar maddeli güneş pili içerisinde başarılı bir performans ortaya koymuşlardır. $TiCl_4$ muamelesi uygulanması ve daha küçük hücreler üretilmesi halinde, arka yüzeyden aydınlatılan hücrelerde ulaşılmış en yüksek verim değerleri olan %6-7 verim değerlerinin geçilebileceği düşünülmektedir.

5. GENEL SONUÇLAR

- Etilen glikol – NH_4F elektrolitlerinde asit ve su oranlarının titanyum anodizasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.
- Etilen glikol – NH_4F elektrolitleri titanyum anodizasyonu için optimize edilmiş, oldukça düzenli, her bölgesinde yüzeyi tamamen açık bir nanotüp filmi büyütülebilmektedir.
- Titanyum için kimyasal parlatma çözeltisi geliştirilmiş, optimize edilmiş kimyasal parlatma sayesinde, anodizasyon sonucu oluşturulan nanotüp filmlerinde iyileştirme sağlanmıştır.
- Etilen glikolün açık hava atmosferinde hızla havadan nem alarak içerdiği su miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. 4 saat süre açık ortamda bekleyen etilen glikolün yaklaşık %2 su absorbladığı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Su miktarının çok az ve hassas olduğu titanyum anodizasyonunda çözeltinin ne kadar süre sağlıklı bir şekilde kullanılabilceği saptanmıştır.
- Yaklaşık 3,5 μm , 7 μm ve 12 μm kalınlığında TiO_2 nanotüp filmleri büyütülmüş ve büyütülen filmler boyar maddeli güneş pili hücresi üretiminde kullanılmıştır.
- Arka yüzeyden aydınlatılan boyar maddeli güneş pillerinde, TiO_2 nanotüp filminin kalınlığı arttıkça, kısa devre akımında ve verimde ciddi bir artış gözlemlenmiştir.
- TiCl_4 muamelesi uygulanmamasına rağmen 12 μm kalınlıkta nanotüp filmi içeren numunelerle %4,17 verim değerine ulaşılmıştır. Uygulanacak ek işlemler ve daha geliştirilmiş bir yapı ile %7 mertebelerine ulaşılabilmesi mümkün gözükmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Jha A. R.**, 2010. *Solar Cell Technology and Applications*, Taylor and Francis.
- [2] **Kazmerski, L.L.**, 2006. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150**, 105–135.
- [3] **Grätzel, M.**, 2003. Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, 145–153.
- [4] **Sastrawan, R.**, 2006. *Photovoltaic modules of dye solar cells*.
- [5] **Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C.A.**, 2006. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 2011–2075.
- [6] **Roy, P., Albu, S.P., Schmuki, P.**, 2010. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops, *Electrochemistry Communications*, **12**, 949–951.
- [7] **Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W.**, 2009. Solar Cell Efficiency Tables, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**, 85–94.
- [8] **Roy, P., Albu, S.P., Schmuki, P.**, 2010. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops, *Electrochemistry Communications*, **12**, 949–951.
- [9] **Neville R. C.**, 1995. *Solar Energy Conversion the Solar Cell*, Elsevier.
- [10] **Würfel P.**, 2005. *Physics of solar cells : from principles to new concepts*, Wiley.
- [11] **Nelson J.**, 2003. *The physics of solar cells*, Imperial College Press.
- [12] **Knobloch, J., Voss, B.**, 1998. *Crystalline silicon solar cells*, Wiley.
- [13] **Green, M.A.**, 1995. *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*, Bridge Printery.
- [14] **Grätzel, M., O'Regan B.**, 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **353**, 737 – 740.
- [15] **Spanggaard, H., Krebs F.C.**, 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **83**, 125–146.
- [16] **Ngamsinlapasathiani, S., Pavasupree, S., Suzuki, Y., Yoshikav, S.**, 2006. Dye sensitized solar cell made of mesoporous titania by surfactant-assisted templating method, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 3187–3192.

- [17] **Peter, L.**, 2007. Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **Vol. 519 No:2**, 233–240.
- [18] **Granqvist, C.G.**, 2007. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, 1529–1598
- [19] **Pietron, J.J., Stux A.M., Compton R.S., Rolison D.R.**, 2007. Dye-sensitized titania aerogels as photovoltaic electrodes for electrochemical solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1066-1074.
- [20] **Elangovan, E., Ramamurthi, K.**, 2005. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films, *Applied Surface Science*, **249**, 183-196.
- [21] **Chebotareva, A.B., Untila, G.G., Kost, T.N., Jorgensen, S., Ulyashin, A.G.**, 2007. ITO deposited by pyrosol for photovoltaic applications, *Thin Solid Films*, **515**, 8505–8510.
- [22] **Ngamsinlapasathian, S., Sreethawong, T., Suzuki, Y. and Yoshikawa, S.**, 2006. Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2129-2140.
- [23] **Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto K. and Tanabe, N.**, 2004. FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **164**, 199-202.
- [24] **Wu, C.**, 2007. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, **144**, 93-100.
- [25] **Frank, A.J., Kopidakis, N., Lagemaat, J., Coordination**, 2004. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties, *Chemistry Reviews*, **248**, 1165–1179.
- [26] **Sung, Y., Kim, H.**, 2007. Sputter deposition and surface treatment of TiO₂ films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma, *Thin Solid Films*, **515**, 4996–4999
- [27] **Mor, G.K., Shankar, K., Paulose M., Varghese O.K., Grimes, C.A.**, 2006. Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Letters*, **2**, 215-218.
- [28] **Chen, C., Wu, S., Wu, C., Chen, J., Ho, K.**, 2006. A Ruthenium Complex with Superhigh Light Harvesting Capacity for Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Int. Ed.*, **45**, 5822-5825.
- [29] **Hap, S., Wu, J., Huang, Y., Lin, J.**, 2006. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy*, **80**, 209–214.

- [30] Nakade, S., Makimoto, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, T., Yanagida S., 2005. Roles of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells : The Case of Solar Cells Using Cobalt Complex Redox Couples, *J.Phys.Chem*, **109**, 3488-3493.
- [31] 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**, 257–263
- [32] Wan, H., 2004. “Dye Sensitized Solar Cells ”, *Literature Seminar, University of Alabama*.
- [33] Mayo, E.I., 2004. “Kinetics And Thermodynamics Of Dye (Group VIII Metal) - Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Photoelectrodes”, *Doctor Of Philosophy Thesis*.
- [34] Paulsson, H., Kloo, L., Hagfeldt, A., Boschloo, G., 2006. Electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells with ionic liquid electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **586**, 56–61.
- [35] Yanagida, S., 2003. “Dye-Sensitized Solar Cells: Management Of Photoelectrons”, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan*.
- [36] Boschloo, G. and Hagfeldt, A., 2005. Activation Energy of Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12093-12098.
- [37] Deb, S.K., 2005. Dye-sensitized TiO₂ thin-film solar cell research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **88**, 1–10.
- [38] Durr, M., Rosselli, S., Yasuda, A. and Nelles, G., 2006. Band-Gap Engineering of Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21899-21902.
- [39] Park, N.G., Lagemaat, J. and Frank, A.J. 2000. Influence of TiO₂ nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dyesensitized TiO₂ solar cells, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8989-8994.
- [40] Dai, S., Weng, J., Sui, Y., Shi, C., Huang, Y., Chen, S., Pan, X., Fang, X., Hu, L., Kong, L., Wang, K., 2004. Dye-sensitized solar cells, from cell to module, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **84**, 125–133.
- [41] Paulose, M., Shankar, K., Varghese, O.K., Mor G.K. and Craig A Grimes, 2006. Application of highly-ordered TiO₂ nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 2498–2503.
- [42] Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P., 2007. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **11**, 3–18.
- [43] Grimes, C.A., 2007. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1451-1457.

- [44] **Macak, J.M., Tscuhiya, H., Berger, S., Bauer S., Fujimoto, S., Schmuki, P.,** 2006. On Wafer TiO₂ nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si, *Chemical Physics Letters*, **428**, 421-425
- [45] **Url-1** <<http://www.solcomhouse.com/solarpower.htm>>, alındığı tarih 14.08.2010.
- [46] **Url-2** <<http://site.mynet.com/diyarelektronik/Diyarelektronik/id8.htm>>, alındığı tarih 19.08.2010.
- [47] **Url-3** <<http://www.actewagl.com.au/education/energy/renewableenergy/solarenergy/howarsolarcellswork.aspx>>, alındığı tarih 19.08.2010.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Eren Seçkin

Doğum Yeri ve Tarihi: İnegöl, 1983

Lisans Üniversitesi: İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği