

**T.C.  
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI SICAKLIKLARDA SENTEZLENEN TiO<sub>2</sub> /ZnO  
NANOKOMPOZİT YAPILARIN KARAKTERİZASYONU VE BOYA  
DUYARLI GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

**Çiğdem EDEN**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tuba KILINÇ**

**FİZİK  
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN  
2019**

**Her Hakkı Saklıdır.**

### Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Tuba KILINÇ danışmanlığında, Çiğdem EDEN tarafından hazırlanan bu çalışma 09.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:

Üye : Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza:

Üye : Doç. Dr. Mehmet YILMAZ

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Tuba KILINÇ

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 21 / 06 / 2019 tarih ve 22 / 7..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

### **Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası**

“Farklı Sıcaklıklarda Sentezlenen TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezime tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 09/05/2019

**Çiğdem EDEN**



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FARKLI SICAKLIKLARDA SENTEZLENEN TiO<sub>2</sub> /ZnO NANOKOMPOZİT YAPILARIN KARAKTERİZASYONU VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Çiğdem EDEN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tuba KILINÇ

Bu tez çalışmasında, TiO<sub>2</sub> nanotüp /ZnO nanoçubuk nanokompozit (TZN) fotoanotları sentezlendi, karakterize edildi ve fotovoltaj verimi arttırmak için optimum koşullarda boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) olarak kombine edildi. TiO<sub>2</sub> nanotüp dizileri (TND), anodik oksidasyon yöntemiyle titanyum folyo üzerine büyütüldü ve hidrotermal yöntemle ZnO dekore edilmesi işleminde alt tabaka olarak kullanıldı. Daha yüksek foto dönüşüm etkinliği için optimum ZnO dekorasyon yoğunluğunu belirlemek adına hidrotermal sıcaklık değerleri değiştirilmiştir. XRD, SEM, AFM ve XPS sonuçları, TiO<sub>2</sub> nanotüplerinin yüzeyi üzerindeki kristal yapısının, morfolojisinin, elemental bileşiminin ve ZnO nanoçubukların yoğunluğunun farklı sıcaklıklara karşı duyarlı olduğunu göstermektedir. TZN fotoanotuna dayanan BDGP'lerin en yüksek verimi, TiO<sub>2</sub> nanotüplerle (%0,81) oluşturulan BDGP'ye kıyasla iki kattan daha fazla olan 130 C sıcaklık için %1,67 oranında olduğu görülmüştür. BDGP verimliliğinin artması, rekombinasyon oranının baskılanmasından ve TiO<sub>2</sub> nanotüpleri ile ZnO nanoçubukları arasındaki sinerjik etki nedeniyle yük transfer direncinin azaltılmasından kaynaklanmaktadır.

**2019, 67 sayfa**

**Anahtar Kelime:** Anodik oksidasyon, boya duyarlı güneş pilleri, hidrotermal, TiO<sub>2</sub> nanotüpler, ZnO nanoçubuklar.

## ABSTRACT

Master Thesis

### CHARACTERIZATION AND DYE SENSITIZED SOLAR CELL PERFORMANCE OF TiO<sub>2</sub> / ZnO NANOCOMPOSITE STRUCTURES SYNTHESIZED at DIFFERENT TEMPARATURES

Çiğdem EDEN

Erzincan Binali Yıldırım University  
Institute of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Tuba KILINÇ

In this thesis, TiO<sub>2</sub> nanotube / ZnO nanoparticle nanocomposite (TZN) photoanodes were synthesized, characterized and combined as dye-sensitized solar cells (DSSC) at optimum conditions to increase photovoltaic efficiency. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (TNA) were grown on titanium foil by anodic oxidation method and were used as a substrate in ZnO decoration process by hydrothermal method. Hydrothermal temperature values have been changed to determine the optimum ZnO decoration density in order to achieve higher photo-conversion activity. Surface morphology, elemental composition, and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube / ZnO nanoscale hybrid nanocomposite (TZN) structures were performed by using field emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectric spectroscopy (XPS). While the efficiency of DSSCs produced with TiO<sub>2</sub> nanotubes was measured as 0.81%, the highest DSSC efficiency based on TZN photoanode reaches as 1.67% at 130 C with a temperature higher than two times. This increase in BDGP efficiency is due to the reduction of the recombination rate and the reduction in charge transfer resistance due to the synergistic effect between the TiO<sub>2</sub> nanotubes and the ZnO nanoparticles.

**2019, 67 Pages**

**Keywords:** Anodic oxidation, dye sensitized solar cell, hydrothermal, TiO<sub>2</sub> nanotubes, ZnO nanorods.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, değerli fikir ve tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Tuba KILINÇ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Fizik Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ'ye çok değerli katkılarından dolayı şükranlarımı arz ederim.

İhtiyaç duyduğum her türlü bilgi için hiç çekinmeden başvurduğum, çalışmamı gerçekleştirebilmem için gerekli olan tüm imkanları sağlayan ve gösterdiği sabır ve özveri ile hep desteğini hissettiğim Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK'a minnettarım.

Bu yüksek lisans çalışması 117F175 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir. TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, Dr. Öğr. Üyesi Burcu BOZKURT ÇIRAK'a, Dr. Öğr. Üyesi Sibel MORKOÇ KARADENİZ'e, Dr. Öğr. Üyesi Kemal Volkan ÖZDOKUR'a ve aynı laboratuarda çalışmaktan keyif aldığım çalışma arkadaşlarım Yaşar ERDOĞAN, Zeynep DEMİR ve Merve KAYMAKÇI'ya her türlü yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Desteğini yürekten hissettiğim sevgili eşime ve tez çalışmam boyunca bana büyük sabır gösteren sevgili oğlum UMUT EMRE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çiğdem EDEN

Mayıs, 2019

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Güneş Enerjisi .....	6
2.2. Fotovoltaik Etki ve Güneş Pilleri .....	6
2.2.1. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi .....	7
2.2.2. Güneş pillerinin yapısı ve çalışma ilkesi .....	9
2.2.3. Yarı iletkenler .....	10
2.2.3.1. P tipi yarı iletkenler .....	11
2.2.3.2. N tipi yarı iletkenler .....	12
2.2.3.3. P-N kavşağı .....	13
2.2.4. Güneş pili çeşitleri .....	14
2.2.4.1. P-N homoeklemlı güneş pilleri .....	14
2.2.4.2. P-N heteroeklemlı güneş pilleri .....	15
2.2.4.3. Amorf silisyum güneş pilleri.....	15
2.2.4.4. Birinci nesil güneş pilleri .....	15
2.2.4.5. İkinci nesil güneş pilleri .....	16
2.2.4.6. Üçüncü nesil güneş pilleri.....	17
2.2.4.7. Dördüncü nesil güneş pilleri .....	17
2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri .....	17
2.3.1. İletken camlar .....	19
2.3.2. Yarı iletken elektrot .....	19
2.3.3. Boyar madde .....	20
2.3.4. Elektrolit .....	21
2.3.5. Karşıit elektrot .....	21
2.3.6. BDGP'nin çalışma prensibi .....	22

2.3.7. Güneş pili terminolojisi .....	24
2.3.7.1. Seri direnç .....	25
2.3.7.2. Şant direnci.....	25
2.3.7.3. Kısa devre akımı .....	26
2.3.7.4. Açık devre voltajı.....	27
2.3.7.5. Maksimum voltaj .....	27
2.3.7.6. Maksimum akım .....	27
2.3.7.7. Dolum faktörü .....	28
2.3.7.8. Verim .....	28
2.3.8. BDGP'lerin avantajları .....	28
2.3.9. BDGP'lerin dezavantajları.....	29
2.4. TiO <sub>2</sub> /ZnO Kompozit Malzemeler.....	29
2.4.1. İnce film üretim teknikleri .....	29
2.4.1.1. Buhar fazda büyütme .....	29
2.4.1.2. Sıvı fazda büyütme.....	30
2.4.1.3. Katı fazda büyütme .....	31
2.4.2. TiO <sub>2</sub> 'nin kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	31
2.4.3. ZnO'nun kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	33
2.4.4. Anodik oksidasyon yöntemi ve titanyum anodizasyonu .....	34
2.4.5. Hidrotermal yöntem.....	37
2.4.6. TiO <sub>2</sub> / ZnO kompozit nanoyapılar.....	39
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>41</b>
3.1. Numune Hazırlama.....	41
3.2. Anodik Oksidasyon Yöntemiyle TND'lerin Hazırlanması .....	42
3.3. Hidrotermal Yöntemle TZN'lerin Hazırlanması .....	45
3.4. BDGP'nin Montajı ve Performans Testleri.....	46
3.5. Karakterizasyon .....	48
3.5.1. X-ışını difraktometresi analizi .....	48
3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu analizi .....	48
3.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu analizi.....	49
3.5.4. X ışını fotoelektron spektrometrisi .....	50
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>	<b>51</b>
4.1. TiO <sub>2</sub> Nanotüp / ZnO Nanoçubuk Nanokompozitlerin Karakterizasyonu .....	51
4.2. BDGP'lerin Güneş Pili Performansı .....	55



<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>58</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>59</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>67</b>
EK- 1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar .....	67
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>68</b>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Fotovoltaik hücre, modül, panel ve dizi tasarımları .....	7
Şekil 2. 2. Güneş pilinin çalışma prensibi.....	10
Şekil 2. 3. İletken, yarı iletken ve yalıtkan atomların enerji seviyeleri.....	11
Şekil 2. 4. P tipi yarı iletkenler.....	12
Şekil 2. 5. N tipi yarı iletkenler .....	12
Şekil 2. 6. P-N kavşağı oluşumu .....	13
Şekil 2. 7. Güneş pili çeşitleri .....	14
Şekil 2. 8. N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı .....	20
Şekil 2. 9. BDGP'nin şematik görüntüsü.....	22
Şekil 2. 10. Güneş pili eşdeğer devresi .....	24
Şekil 2. 11. Güneş pilinin akım yoğunluğu -voltaj eğrisi .....	25
Şekil 2. 12. Seri ve şant dirençli bir güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj eğrisi .....	26
Şekil 2. 13. İnce film üretim teknikleri .....	29
Şekil 2. 14. TiO <sub>2</sub> 'nin farklı kristal fazlarının gerçek görüntüleri ve kristal yapıları .....	32
Şekil 2. 15. ZnO kristal yapıları a) Kaya kübik tuzu b) Kübik çinko sülfür c) Hegzagonal würtzite.....	33
Şekil 2. 16. a) Anodik oksidasyon işleminin şematik gösterimi b) Flor iyonu ile hazırlanmış ve flor iyonu ile hazırlanmamış elektrolitlerde anodik oksidasyon sonucu oluşan yapı .....	36
Şekil 2. 17. TiO <sub>2</sub> nanotüp dizilerinin zamana bağlı akım yoğunluğu grafiği .....	37
Şekil 2. 18. Hidrotermal otoklav sistemi.....	39
Şekil 3. 1. TZN fotoanotların üretim süreci .....	41
Şekil 3. 2. Temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo .....	42
Şekil 3. 3. Anodizasyon düzeneği .....	43
Şekil 3. 4. TND'lerin oluşum mekanizması .....	43
Şekil 3. 5. Kül fırını .....	44
Şekil 3. 6. TND'lerin tavlama aşamasındaki sıcaklığın zamana bağlı değişimi .....	44
Şekil 3. 7. Hidrotermal düzeneği.....	45
Şekil 3. 8. Pt kaplanmış FTO .....	46
Şekil 3. 9. BDGP'nin şematik gösterimi .....	47
Şekil 3. 10. BDGP performans testlerinin yapıldığı deney düzeneği ve montajlanan BDGP örneği .....	47

Şekil 3. 11. XRD spektrometrisi .....	48
Şekil 3. 12. SEM ve EDS .....	49
Şekil 3. 13. AFM cihazı .....	49
Şekil 4. 1. TiO <sub>2</sub> nanotüp dizileri.....	51
Şekil 4. 2. a) TZ50, b)TZ70, c)TZ90, TZ110, e)TZ130 fotoanotların SEM görüntüleri	52
Şekil 4. 3. TND'lerin ve TZN fotoanotların XRD spektrumları (T:Titanyum, A:Anataz, W:Würtzite).....	53
Şekil 4. 4. XPS ölçüm spektrumları .....	54
Şekil 4. 5. 130 C'de sentezlenmiş TiO <sub>2</sub> /ZnO nanokompozit yapının AFM görüntüsü ..	54
Şekil 4. 6. TND'nin ve farklı sıcaklıklarda hazırlanmış TZN fotoanotların J-V eğrileri	55
Şekil 4. 7. BDGP devresinin şematik yapısı .....	56
Şekil 4. 8. BDGP'lerin Nyquist grafikleri .....	57

## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. TiO <sub>2</sub> 'nin yapı parametreleri.....	32
Tablo 2.2. ZnO'nun yapı parametreleri.....	34
Tablo 4.1. TND ve TZN fotoanotların BDGP'lerdeki performans parametreleri....	55



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\text{Å}$	Angstrom
$C$	Santigrat Derece
$eV$	Elektron Volt
$g/cm^3$	Gram / Santimetre <sup>3</sup>
$g/mol$	Gram / Mol
$J/mol.K$	Joule / Mol.Kelvin
$nm$	Nanometre
$W$	Watt
$\mu$	Mikro

## Kısaltmalar

<i>AFM</i>	Atomik kuvvet mikroskobu
<i>BDGP</i>	Boya duyarlı güneş pili
<i>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub></i>	Hegzametilenetetramin
<i>CdTe</i>	Kadmiyum tellür
<i>CH<sub>4</sub>O</i>	Metanol
<i>CuInSe<sub>2</sub></i>	Bakır indiyum diselenür
<i>EDS</i>	X ışını spektrometrisi
<i>E<sub>g</sub></i>	Yasak enerji aralığı
<i>FTO</i>	Flor katkılı kalay oksit
<i>FF</i>	Dolum faktörü
<i>HMT</i>	Hegzametilenetetramin
<i>I<sub>sc</sub></i>	Kısa devre akımı
<i>I<sub>L</sub></i>	Fotojenere akım
<i>I<sub>m</sub></i>	Maksimum akım
<i>ITO</i>	İndiyum katkılı kalay oksit
<i>J<sub>sc</sub></i>	Akım yoğunluğu
<i>NH<sub>4</sub>F</i>	Amonyum florür
<i>Pt</i>	Platin
<i>P<sub>max</sub></i>	Maksimum güç çıkışı
<i>Ru</i>	Rutenyum
<i>R<sub>CT</sub></i>	Yük transfer direnci
<i>R<sub>S</sub></i>	Seri direnç
<i>R<sub>SH</sub></i>	Şant direnci
<i>SEM</i>	Taramalı elektron mikroskobu
<i>TCO</i>	Şeffaf iletken oksit
<i>TiO<sub>2</sub></i>	Titanyum dioksit
<i>TND</i>	Titanyum dioksit nanotüp dizileri
<i>TZN</i>	TiO <sub>2</sub> nanotüp / ZnO nanoçubuk nanokompozitler
<i>V<sub>oc</sub></i>	Açık devre potansiyeli
<i>V<sub>m</sub></i>	Maksimum potansiyel

$ZnO$	Çinko oksit
$Zn(NO_3)_2$	Çinko nitrat
$XRD$	X ışını kırınımı
$XPS$	X ışını fotoelektron spektrometrisi
$\eta$	Verim



## 1. GİRİŞ

Dünya ekonomisinin gelişimi artmaya devam ettikçe, enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Dünya enerjisinin neredeyse %90'ı, esas olarak petrole, doğalgaza ve kömüre karışan fosil yakıtlardan elde edilmekle birlikte, bu doğal kaynaklar bugünün enerji ihtiyacını dikkate alarak bu yüzyılda tükeneceği öngörülmektedir. Enerji talebinin yanı sıra, fosil yakıtların yanmasıyla ilişkili kirlilik ve iklim değişikliği sorunlarına bugün açıkça şahit olunmaktadır. Bu nedenle, enerji konusu insanlık tarihindeki tartışmanın merkezi aşamasındadır. Güneş, rüzgâr, jeotermal ve gelgit kaynaklı yenilenebilir ve temiz enerjilerin geliştirilmesi stratejik öneme sahiptir. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, yarım asırdan fazla bir süredir ticari olarak kullanılmakta ve günümüzde araştırma ve geliştirme konusundaki en sıcak konulardan biridir. Fotovoltaik cihazlarda, güneş ışınımını doğrudan elektriğe dönüştürür ve tüm dünyanın enerji talebini karşılama potansiyeline sahiptir (Zheng, 2011).

Son yıllarda güneş enerjisinin farklı biçimlere dönüşümü bilimsel araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Performansa, güneş ışığının bolluğuna ve maliyet etkinliğine dayalı güneş pilleri üç kuşakta sınıflandırılır. Günümüzde güneş enerjisi üretimi temel olarak ilk nesil güneş pili denilen silikon temelli güneş pillerine dayanmaktadır. Bu nesildeki güneş pilleri yüksek üretim maliyetine rağmen, yaklaşık %25'lik nispeten yüksek bir verime sahiptirler. Birinci nesil güneş pillerinin maliyetini düşürmek için ikinci nesil güneş pilleri üretilmiştir. Fakat aynı verim elde edilememiştir. Bu engelleri ortadan kaldırmak için yapılan çalışmalar sonucunda üçüncü nesil güneş pilleri yani boya duyarlı güneş pilleri elde edilmiştir. Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), ışığı elektriğe dönüştüren fotonik cihazlardır ve boya molekülleri tarafından modifiye edilmiş geniş bantlı yarı iletken oksit ince filmine dayanmaktadır. BDGP, hem iç hem de dış mekânlarda geleneksel güneş pillerinde daha fazla enerji üretebilir, güneş ışığının açısal bağımlılığından etkilenmez ve esnek, ince ve hafif modüllere izin verir. BDGP'nin ticarileştirilmesini sağlamak için bu teknolojiyi dünya çapındaki fotovoltaik güneş pili pazarında oldukça rekabetçi bir seçeneğe dönüştürmek için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Ticari



üretim için, BDGP'lerin %15'ten daha yüksek verimleri elde edilmelidir (Yıldız, 2018).

1839 yılında, E.Becquerel aynı elektrolit sıvısına batırılmış iki elektrottan birinin üzerindeki ışığı azaltarak bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkı gözlemlemiş ve gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağlı olduğunu belirtmiştir (Goetzberger vd., 2002).

1905 yılında, Albert Einstein, fotoelektrik etkiyi tanımlayan bir makale yayımlamıştır ve ışık enerjisinin foton olarak adlandırılan küçük bir enerji paketi olan kuantum enerji paketi tarafından taşındığını düşünmüştür (Yıldız, 2018).

1954 yılında, Chapin ve arkadaşları tarafından ilk kez %6 verimle çalışan ilk modern yarı iletken güneş pili üretilmiştir (Goetzberger vd., 2002).

1991 yılında, %10'luk bir dönüşüm verimliliğine sahip olan ilk yüksek verimli BDGP, İsviçreli bilim adamı Micheal Gratzel ve arkadaşları tarafından yayımlanmıştır (O'Regan ve Gratzel, 1991).

BDGP için potansiyel elektron alıcıları olarak incelenmiş birçok geniş bant aralıklı oksit yarı iletkenler arasında titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) en iyilerindedir. Çinko oksit ( $ZnO$ ) (Tennakone vd., 1999) ve niyobyum oksit ( $Nb_2O_5$ ) (Sayama vd., 1998) gibi alternatif geniş bant aralığına sahip oksitler de incelenmiştir. Fakat,  $TiO_2$  en yüksek verime sahip, kimyasal açıdan kararlı ve toksit olmayan bir yarı iletkenidir. Anataz formdaki  $TiO_2$ , yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek çapı, şeffaflık ve film kalınlığı açısından en yüksek verimi vermektedir.  $TiO_2$ 'nin rutil fazının bant aralığı 3,0 eV, anataz fazının bant aralığı ise 3,2 eV olup bunlara karşılık gelen foton soğurulması sınır dalga boyları sırasıyla 413 nm ve 388 nm'dir (Nazeeruddin vd., 1993). Ayrıca,  $TiO_2$  nanotüpler diğer  $TiO_2$  yapılarıyla karşılaştırıldığında yüksek verimlilik göstermiştir (Kang vd., 2009).

$TiO_2$  nanotüpler, genellikle sol-jel tekniği (Zhang vd., 2001), hidrotermal yöntem (Kasuga vd., 1998) ve titanyumun elektrokimyasal anotlanması (Mor vd., 2006) kullanılarak elde edilir.  $TiO_2$  nanotüp üretiminde en çok kullanılan yöntem anodik

oksidasyon yöntemidir. Bunun nedeni nanotüplerin sert, tek biçimli ve yüzeye dik olarak bağlanmasıdır (Zheng, 2011).

Optimize edilmiş anodik koşullar altında, çok düzenli gözenek dizileri içeren bir oksidin üretilbileceği gösterilmiştir (Masuda ve Fakuda, 1995).

Florür içeren bir elektrolitte titanyuma anodik oksidasyon işlemi uygulanarak ilk TiO<sub>2</sub> nanoyapıları geliştirilmiştir. Bu çalışmada, yüksek derecede bozukluğu olan birkaç yüz nanometrelik bir tüp uzunluğu elde edilmiştir (Zwilling vd., 1999). Sonraki yıllarda, bu yapıların boru şeklinde olduğu ortaya çıkmıştır (Gong vd., 2001; Kim vd., 2008). Yüzeye dik olarak hizalanmış TiO<sub>2</sub> nanotüplerin sulu bir hidroflorik asit (HF) elektrolit çözeltisi kullanılarak oluşturulduğu rapor edilmiştir (Gong vd., 2001).

Rekombinasyon oranını azaltmak için etkili bir yöntem kompozit yapılar oluşturmaktır. Kompozit yapı oluşturmak için, ZnO (Justin Raj vd., 2012), alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Alarcon vd., 2005), kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) (Tai vd., 2002) ve magnezyum oksit (MgO) (Kumara vd., 2004) gibi geniş bant aralıklı metal oksitler kullanılmıştır. ZnO, en çok çalışılan çok işlevli yarı iletkenlerden biridir. ZnO, geniş bant aralığı (3,37 eV) ve yüksek uyarıcı bağlanma enerjisi (60 MeV) nedeniyle popülerdir (Liu vd., 2012).

ZnO nanoçubukları büyütme için çeşitli büyütme yöntemleri kullanılmıştır. Bunlardan bazıları kimyasal banyo yöntemi (Chen vd., 2013), kimyasal buhar yöntemi (Yuan ve Zhang, 2004) ve hidrotermal yöntem (Huu vd., 2013) olarak verilebilir. Bu yöntemler arasında en çok tercih edileni ucuz, basit ve tekrar üretilbilir olduğundan ötürü hidrotermal yöntemdir.

Kang vd. (2000), I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> asetonitril çözeltisindeki asetik asit gibi karboksilik asidin, akım yoğunluğunu (J<sub>sc</sub>) arttırdığını, ancak açık devre voltajını (V<sub>oc</sub>) azalttığını rapor etmişlerdir. Gratzel ve arkadaşları asetonitrilde katkı maddesi olarak 4-t-butylpyridine (TPB) gibi piridin türevleriyle I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> elektroliti üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Bu katkı maddelerinin hem V<sub>oc</sub> hem de verim (η) değerini büyük ölçüde arttırdığını göstermişlerdir (Kusama ve Arakawa, 2005).

Nazeerruddin vd. (1993), N3 adında cisdi(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4-4' -dicarboxylate)ruthenium(II) boyasını bulmuşlardır. Bu boya, sentezlenen ve test edilen yüzlerce kompleks boyalar arasında performans açısından uzun yıllar en iyisi olmuştur. Nazeeruddin vd. (2001), “siyah boya” tri(cyanato)-2,2'2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate) Ru (II), tam güneş ışığında dönüşüm verimini %0,4 bulmuşlardır. Bu verim N3 boyasına farklı katkılar yapılan kadar en yüksek verim olarak kalmıştır.

2003 yılında BDGP'ler için organik boya kullanımında kayda değer bir ilerleme olmuştur. Kumarin veya polen tipi hassaslaştırıcılar kullanılarak, tam güneş ışığında, %7,7'ye ulaşan bir verim elde edilmiştir (Gratzel, 2003).

Suzuki vd. (2003), karbon nanotüp karşıt elektrot üretmişlerdir ve BDGP'de karşıt elektrotun verime etkisini araştırmışlardır ve verim %4,5 olarak hesaplanmıştır.

Fang vd. (2004), farklı karşıt elektrotların hücre verimine etkilerini incelemişlerdir. Flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerine kaplanmış platin (Pt) elektrotun en yüksek performansı gösterdiğini ve verimin %5,3 olduğunu rapor etmişlerdir.

Kang vd. (2007),  $V_{oc}$ 'yi ve güneş pillerinin dönüşüm verimliliğini arttırmak için  $TiO_2$  nanotüp üzerini ZnO nanoparçacıklarıyla kaplamışlardır. Kaplanan bu katmanın bir rekombinasyon bariyeri oluşturduğunu ve güneş pili verimini arttırdığını rapor etmişlerdir. Kim vd. (2007), ZnO tozlarını hem kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) hem de  $V_{oc}$ 'yi iyileştiren BDGP'nin performansını arttırmak için  $TiO_2$  elektrotlarını kaplamışlardır. Yine aynı yılda Pang ve arkadaşları, farklı boyutlardaki ZnO nanoçubuklarının,  $TiO_2$  bazlı BDGP'lerin etkinliğini ve farklı miktarlarda ZnO'nun yük taşıyıcı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar, ZnO nanoçubukların yük taşımayı iyileştirebileceğini, rekombinasyonu azaltacağını,  $V_{oc}$  değerini geliştirebileceğini ve dönüşüm verimliliğini arttırabileceğini göstermiştir (Liu vd., 2012).

Liu vd. (2012), titanyum folyolar üzerine anodizasyon yöntemiyle  $TiO_2$  nanotüpler büyütmüş ve elektrodepozisyon yöntemiyle ZnO nanoparçacıklar biriktirmişlerdir. Oluşturdukları ZnO/ $TiO_2$  kompozit yapının BDGP'deki fotoanot performansını incelemişler ve kompozit yapılardan oluşturulan BDGP'lerin veriminin daha yüksek

olduğunu bildirmişlerdir. ZnO nanoparçacıkları biriktirme aşamasında, en iyi verim alınan elektrodepozisyon süresinin 60 dk. olduğunu ve bu süre dışında yapılan işlemlerde güneş pili performansının düştüğünü beyan etmişlerdir.

Reyes ve Robinson (2013), tungsten oksit/titanyum dioksit ( $WO_3/TiO_2$ ) kompozit yapıların fotoanot performansını incelemişlerdir.  $TiO_2$  nanotüpleri anodizasyon yöntemi ile,  $WO_3$  nanoparçacıkları ise elektrodepozisyon yöntemi ile büyütmuşlerdir. Bu kompozit yapıların, çevre kirliliğine neden olan maddelerin ayrışmasında ve fotokataliz işlemi ile hidrojen üretiminde fotoanot olarak kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Yang vd. (2014), titanyum tetraklorür ( $TiCl_4$ ) çözeltisiyle biriktirdikleri  $TiO_2$  filminin üzerine hidrotermal yöntemle dikey yönlü ZnO nanoçubukları ve ZnO nanoparçacıkları büyütmuşlerdir. Oluşturdukları ZnO/ $TiO_2$  kompozit yapının fotovoltaj performansının ZnO nanoparçacıklara ve  $TiO_2$  filmlere göre dört kat daha fazla artırılabilceğini göstermişlerdir.

Marezga vd. (2016), Serigrafi (Screen Printing) yöntemiyle üretilen  $TiO_2$  elektrotun üzerine, döndürmeli kaplama yöntemiyle MgO nanoparçacıkları kaplamışlardır. N3 boyası kullanılarak oluşturulan BDGP performansında %50 oranında bir artış olduğunu göstermişlerdir.

Mahmoudabadi vd. (2018), BDGP'de kullanılmak üzere gümüş/titanyum dioksit ( $Ag/TiO_2$ ) nanokompozit yapıyı hazırlamak için yeni ve basit bir prosedür önermişlerdir. Bu yöntemde,  $Ag/TiO_2$  kompozit yapıyı bir mikrop plazma destekli elektrokimyasal yöntem kullanarak başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Üretilen bu BDGP'nin, %6,5'in üzerinde yüksek bir güç dönüşüm verimi gösterdiği ve saf  $TiO_2$ 'den daha uzun süreli kararlı olduğu gözlenmiştir.

Manibalan vd. (2019), seryum oksit /titanyum dioksit ( $CeO_2/TiO_2$ ) nanokompozit yapıyı sulu ortamda kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlemişler ve %10'dan fazla verim elde etmişlerdir.

## 2.KURAMSAL TEMELLER

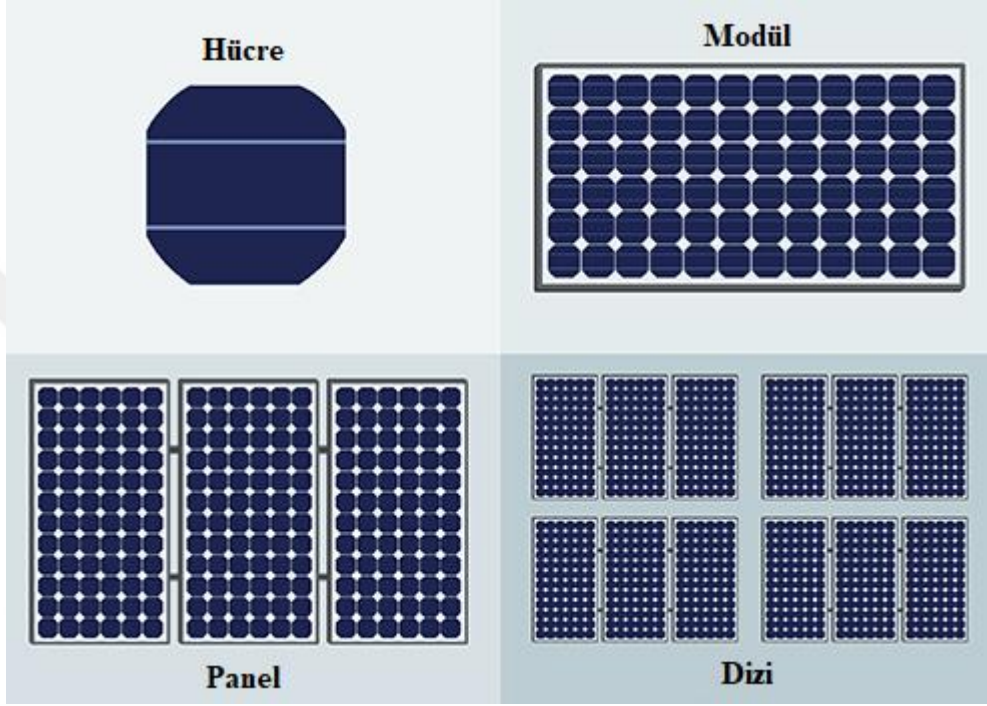
### 2.1. Güneş Enerjisi

Güneşin yaydığı enerji, güneşin çekirdeğinde meydana gelen füzyon süreci ile açığa çıkan ışınım enerjisidir. Bu fiziksel tepkimeler, hidrojen çekirdeklerinin kaynaşmasıdır. Güneşin %92,8'i hidrojen, %7,2 si helyumdan oluşmaktadır. Güneşin korunda gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucunda 4 hidrojen atomu 1 helyum atomuna dönüşür ve bu tepkimeler sonucunda meydana gelen kütle farkından dolayı, büyük bir enerji ortaya çıkar. Yani, güneşte her saniyede 564 milyon ton hidrojen 560 milyon ton helyuma dönüşür ve bu dönüşüm sırasında kaybolan 4 milyon ton kütlede  $38 \times 10^{22}$  kJ enerji açığa çıkmaktadır. Fakat açığa çıkan bu enerjinin sadece 2,2 milyarda biri dünyamıza ulaşmaktadır. Dünyanın yörüngesinde, güneşe dik yüzeylerde birim alana düşen güneş ışınları  $1370 \text{ W/m}^2$ 'dir. Bu enerjinin %6'sını atmosfer yansıtır, %16'sını da sönümler. Bundan dolayı, yeryüzünde deniz seviyesinde ulaşılan en yüksek güneş ışınması  $1020 \text{ W/m}^2$ 'dir. Bunu dışında gelen ışınmayı, bulutlar da yansıtır ve sönümleme yoluyla azaltır. Bu yüzden, güneş enerjisi sistemleri yeryüzüne düşen ışınım miktarı kadar verim gösteremez. Hava kirliliği nedeniyle her geçen gün daha az güneş ışınının yeryüzüne ulaşması da olumsuz bir etkidir. Fotovoltaik paneller, üzerine düşen gücün maksimum verim değerleri kadar olan kısmını güç olarak sunabildikleri için, bu paneller güneş enerji sistemleri için çok önemlidir (Öztürk, 2008; Seçkin, 2010).

### 2.2. Fotovoltaik Etki ve Güneş Pilleri

Yunanca'da ışık anlamına gelen 'photo (foto)' ve elektrik akımını geliştiren Alessandro Volt'dan esinlenilerek, gerilim anlamına gelen 'voltaic (voltaik)' kelimelerinin birleştirilmesiyle 'fotovoltaik' ifadesi ortaya çıkmıştır. Güneş pilleri yani fotovoltaik piller, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir ve yarı iletken maddelerden tasarımlanırlar. Güneş pillerinin alanları  $100 \text{ cm}^2$  civarında olup yüzeyleri kare, dikdörtgen ve daire şeklinde olabilir. Kalınlıkları ise 0,2-0,4 mm arasındadır.

Çok sayıda güneş pili birbirine paralel ya da seri olarak bağlanarak güç çıkışını arttırmak amaçlanır. Bu yapılara güneş pili modülü veya fotovoltaik modül denir. Bu modüller de birbirine seri ya da paralel olarak bağlandığında, güçleri birkaç Watt'tan Megawatt'lara kadar çıkartılarak fotovoltaik diziler oluşturulur. Güneş pilleri, elektrik ihtiyacı duyulan her uygulamada kullanılabilir (Seçkin, 2010; Tuna, 2014).



Şekil 2. 1. Fotovoltaik hücre, modül, panel ve dizi tasarımları

### 2.2.1. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi

Güneş pillerinin çalışma ilkesi fotovoltaik etki olayına dayanır. 1839 yılında Fransız fizikçi Alexandre Edmond Becquerel fotovoltaik olayını bulmuştur. Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilimin, elektrolit üzerine düşen ışığa bağlı olduğunu gözlemlemiştir. 1876'da William G. Adams ve Richard E. Day katıllarda benzer bir olayı silisyum kristalleri üzerinde çalışarak göstermiştir. İlerleyen yıllarda bakır oksit ve selenyumdan oluşturulan fotodiyotlar fotoğrafçılık alanında kullanılmıştır. 1914 yılında fotovoltaik diyotların verimliliği %1 civarına ulaşmıştır. 1950'li yıllarda ise bu verim, Darly Chapin, Calvin Fuller ve Gerald Pearson tarafından %4 değerine çıkarılmıştır. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik diyotlar 1954 yılında ilk kez Chapin tarafından silikon kristali üzerine

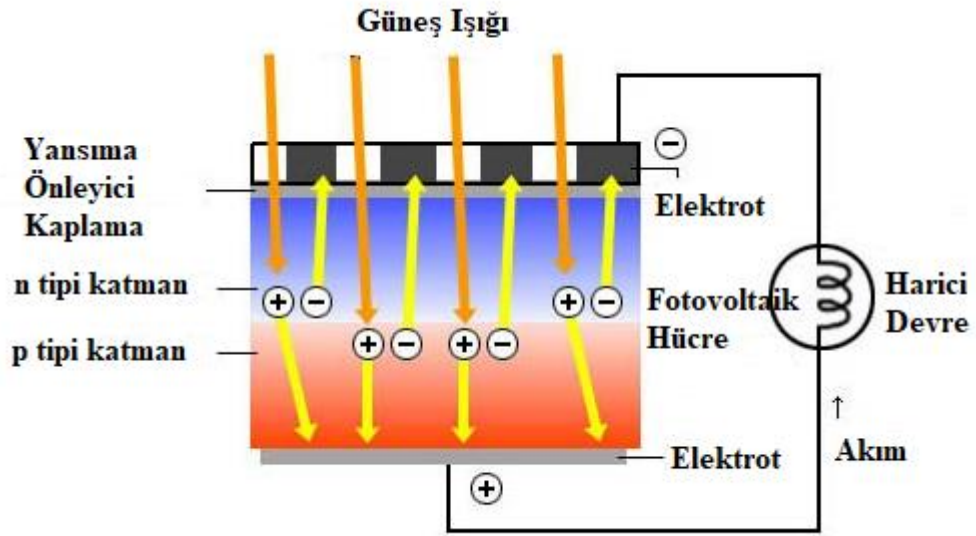
uygulanmıştır. Bu keşif fotovoltaik güç sistemleri için bir dönüm noktası olarak kabul edilmektedir. Aynı yıllarda, araştırmalar uzay araçlarında kullanılmak üzere yapılmıştır ve ilk teknik uygulama olan “Vanguard 1” uydusu, uydu teknolojisinde yer almıştır. 1960-1970 yıllarında havacılık sektöründe fotovoltaik güç sistemleri güvenilir enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. 1970’li yıllara kadar güneş pili uygulamaları sınırlı kalmıştır. Güneş pillerinin yeryüzünde enerji kaynağı olarak kullanılması üzerindeki çalışmalar ilk olarak 1954 yılında başlasa da gerçek anlamda çalışmalar 1973 yılında başlamıştır. 1970’li yıllarda ortaya çıkan enerji krizi sonucunda güneş pili uygulamaları üzerindeki çalışmalar hız kazanmıştır. Amerika, Avrupa ve Japonya’da büyük bütçeli projeler başlatılmıştır. Aynı zamanda, alternatif olarak çok daha az yarı iletken malzeme kullanılan, dolayısıyla daha az bütçelerle üretilebilecek ince film güneş pilleri üzerinde çalışmalar hızlandırılmıştır. 1980’li yıllarda, güneş pillerinde bazı dayanıklılık problemleri olduğu görülmüştür. Fakat bu problemlerin büyük bir kısmı çözülmüştür. Silisyum tabanlı güneş pilleri elverişli olmasına rağmen, sistemin üretiminin maliyetinin yüksek olması büyük bir dezavantajdır. Bu durum araştırmacıları daha ucuz yöntemler bulmaya teşvik etmiştir. Bunun sonucunda araştırmalar polimer ve boya duyarlı yapay fotosentez yapabilen sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Her ne kadar organik boyaların elektrik üretim kapasitesi 1960’lı yıllardan beri biliniyor olsa da elektriksel olarak boya duyarlı ilk yarı iletken film üretmek için yapılan ilk girişim, klorofillerle hassaslaştırılmış ZnO’dur. Bu yüzden ‘Yapay Fotosentez’ olarak da adlandırılmıştır. BDGP’ler ilk olarak 1991 yılında Michael Gratzel ve Brian O’Regan tarafından keşfedilmiş ve alternatif bir enerji kaynağı olabileceği kanıtlanmıştır. Bu keşiften sonra BDGP’ler, ucuz güneş pilleri olarak anılmaya başlanmıştır. Bunu sebebi kullanılan malzemelerin çok fazla saflık gerektirmemesidir. Buna bağlı olarak çok fazla saf malzemelerden üretilmeyen sistemlerin kararlılığı daha uzundur. Bunun anlamı ‘ucuz üretim ve uzun kullanım’ demektir. Geleneksel Rutenyum (Ru) bazlı boyalara sahip BDGP için en yüksek verimlilik %11,5 civarındadır (Seçkin, 2010; Khan, 2013; Tuna, 2014).

### 2.2.2. Güneş pillerinin yapısı ve çalışma ilkesi

Güneş pilleri yarı iletken malzemelerden yapılmıştır. Güneş pillerinin yapımında yaygın olarak kullanılan yarı iletken malzemelerden bazıları kristal silisyum, amorf silisyum, galyum arsenik (GaAs), kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum diselenür (CuInSe<sub>2</sub>)'dir. Yarı iletken malzemelerin güneş pilinde kullanılabilmesi için N tipi ya da P tipi katkıları gerekmektedir. Saf yarı iletkenlerin içine istenilen katkı maddesinin kontrollü olarak eklenmesine katkılama denir. Elde edilen yarı iletkenin N tipi ya da P tipi olmasını katkılanan madde belirler. Güneş hücreleri iki yarı iletken katmandan (N tipi ve P tipi katman) oluşur. N tipi katman elektronların ışığa maruz kalarak çıkarılmasını sağlar ve P tipi katman tarafından elektronlar çekilir. Aynı zamanda boşlukların hareketi karşı yöne doğru başlar ve elektron ve boşluklar bir elektrik akımı oluşturur. Güneşten emilen ışığın yoğunluğu, üretilen elektrik akımı ile doğru orantılıdır (Öztürk, 2008; Tuna, 2014; Güler, 2015).

Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye bağlı olarak çalışır. Kısaca, güneş pillerinin üzerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Fotovoltaik bir hücre tarafından güneş ışınımının elektriğe dönüştürüldüğü fiziksel işleme fotovoltaik etki denir. Fotovoltaik etki, fotonların yarı iletken malzemelerin üzerine çarpması sonucu atomlarındaki elektronları serbest bırakmalarıyla oluşur. Güneş ışınımı, enerji taşıyan fotonların birleşiminden oluşur ve her foton, farklı dalga boylarına sahip olduğundan farklı miktarlarda enerji içerir. Fotonların bir kısmı fotovoltaik hücre tarafından soğurulur, bir kısmı yansır, kalan kısmı da hücrenin içinden geçer. Hücre tarafından soğurulan fotonlar elektrik üretir. Soğurulan fotonların enerjisi, yarı iletken malzemenin atomundaki elektrona transfer edilir. Yeni kazanılan bu enerji sayesinde, elektron, elektrik devresindeki atomun parçası olabilmek için yarı iletkendeki atomdan kurtulma yeteneği kazanır ve böylece elektrik alanındaki fotovoltaik hücrenin elektriksel özellikleri, dışarıdan gelen akımı karşılayabilmek için yeterli hale gelir. (Öztürk, 2008)

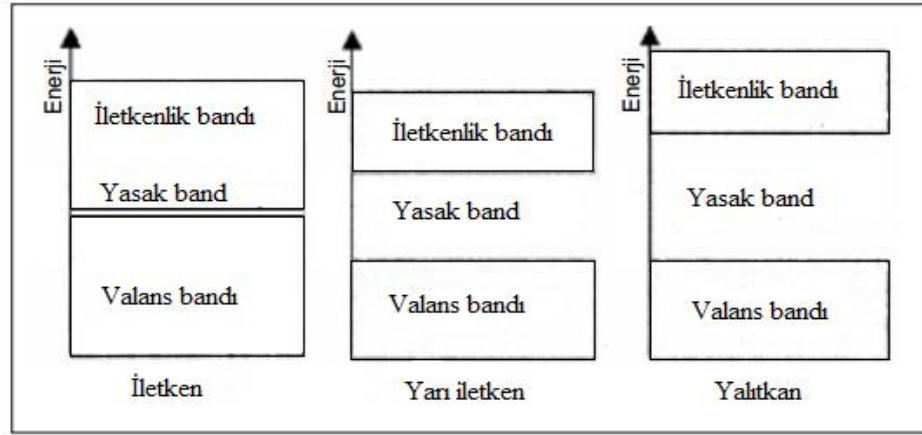




Şekil 2. 2. Güneş pilinin çalışma prensibi

### 2.2.3. Yarı iletkenler

Yarı iletkenler, son yörüngelerinde (valans bandı) 4 elektron bulunduran maddelerdir ve dirençleri yalıtkanların direncine göre düşük, iletkenlerin direncine göre yüksektir. Normal şartlarda yalıtkan olup magnetik etki, ısı, ışık ya da gerilim gibi dış etkenlerle karşılaştıklarında valans bandındaki elektronlar serbest hale geçerek yarı iletken özellik gösterirler. Yarı iletkenler, hem bileşik hem de element halinde bulunabilirler. Bileşiklere örnek ZnO ve TiO<sub>2</sub>, elementlere örnek ise silisyum ve germanyum verilebilir. Yarı iletkenler kristal yapıdadır yani atomları belirli bir düzenle sıralanmıştır. Bir maddeyi iletken hale getirmek için dışarıdan bir enerji uygulanmalıdır. Uygulanan bu enerji üç farklı enerji bandını oluşturur. Bu bantlar, iletkenlik bandı, yasak bant ve valans bandıdır. Şekil 2.3.'de iletken, yarı iletken ve yalıtkan atomlarında enerji seviyeleri görülmektedir (Beşli, 2012).

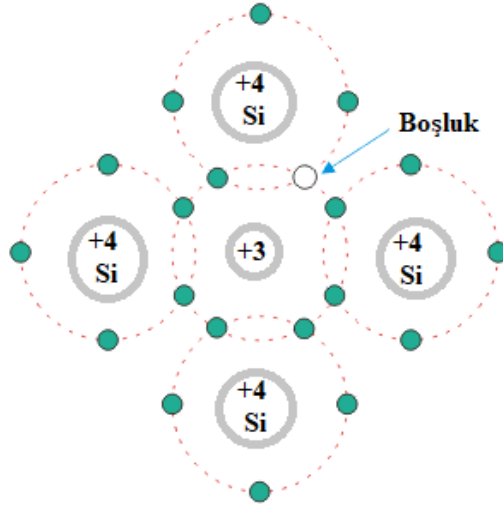


**Şekil 2. 3.** İletken, yarı iletken ve yalıtkan atomların enerji seviyeleri

Yarı iletkenler elektron ve boşlukların rahatça hareket edebilecekleri geniş bantlara sahiptir. Valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına çıkabilmesi için yasak bant aralığına ( $E_g$ ) eşit ya da daha büyük enerjili bir foton yarı iletken tarafından soğurulur ve elektron iletkenlik bandına çıkar. İletkenlik bandında oluşan bu boşluklar aynı banttaki diğer elektronlar tarafından doldurulur ve böylece elektron boşluk çifti oluşur. Elektron ve boşluklar serbest taşıyıcılar gibi davranarak elektriksel iletkenliğe katkı sağlarlar (Çelik, 2017).

### 2.2.3.1. P tipi yarı iletkenler

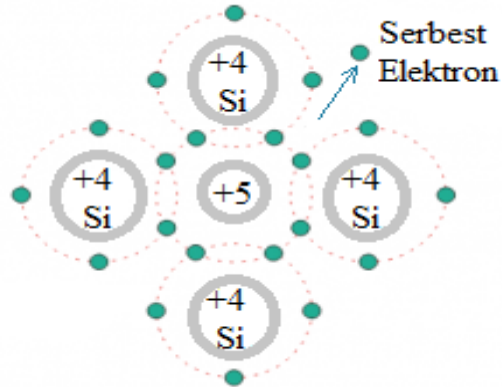
P tipi yarı iletkenler, germanyum ya da silisyuma, periyodik cetvelin III. Grup elementlerin yani valans yörüngelerinde 3 elektron bulunan elementlerin karıştırılmasıyla oluşturulur. Bu elementlere örnek indiyum (In), galyum (Ga) ve bor (B) verilebilir. Son yörüngelerinde 4 elektron bulunan germanyum ya da silisyuma, son yörüngesinde 3 elektron bulunan indiyum karıştırılırsa, 3 elektron komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Silisyum ya da germanyumun elektronlarından birisi bağ yapacak elektron bulamaz ve elektrona ihtiyaç duyan bir boşluk oluşur. Boşluklar pozitif yüklü kabul edilir. Boşluk yönünden zengin bu tip karışımlara P tipi yarı iletkenler denir (Beşli, 2012).



Şekil 2. 4. P tipi yarı iletkenler

### 2.2.3.2. N tipi yarı iletkenler

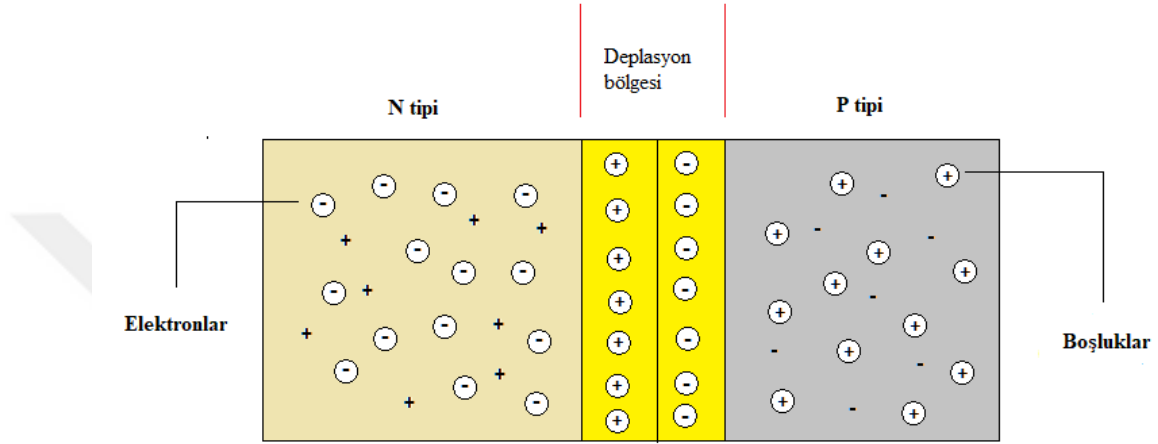
N tipi yarı iletkenler germanyum ya da silisyuma periyodik cetvelin V. Grup (valans yörüngelerinde 5 elektron bulunan) elementlerinin karıştırılmasıyla oluşturulur. Bu elementlere örnek arsenik, antimuan ve fosfor verilebilir. Son yörüngelerinde 4 elektron bulunan germanyum ya da silisyuma, son yörüngelerinde 5 elektron bulunan fosfor karıştırılırsa, fosforun 4 elektronu komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Boşta kalan bir elektron, silisyum ya da germanyum kristali içinde serbest halde dolaşır. Elektron yönünden zengin bu tip karışımlara N tipi yarı iletken denir (Beşli, 2012).



Şekil 2. 5. N tipi yarı iletkenler

### 2.2.3.3. P-N kavşağı

Monokristal bir yarı iletkenliğin P tipi yarı iletkenden N tipi yarı iletkene geçiş bölgesine P-N kavşağı denir. N bölgesinde, azınlıkta olan boşluklar (+) ve çoğunlukta olan elektronlar vardır. P bölgesinde ise azınlıkta olan elektronlar ve çoğunlukta olan boşluklar (+) vardır (Karamanav, 2007).

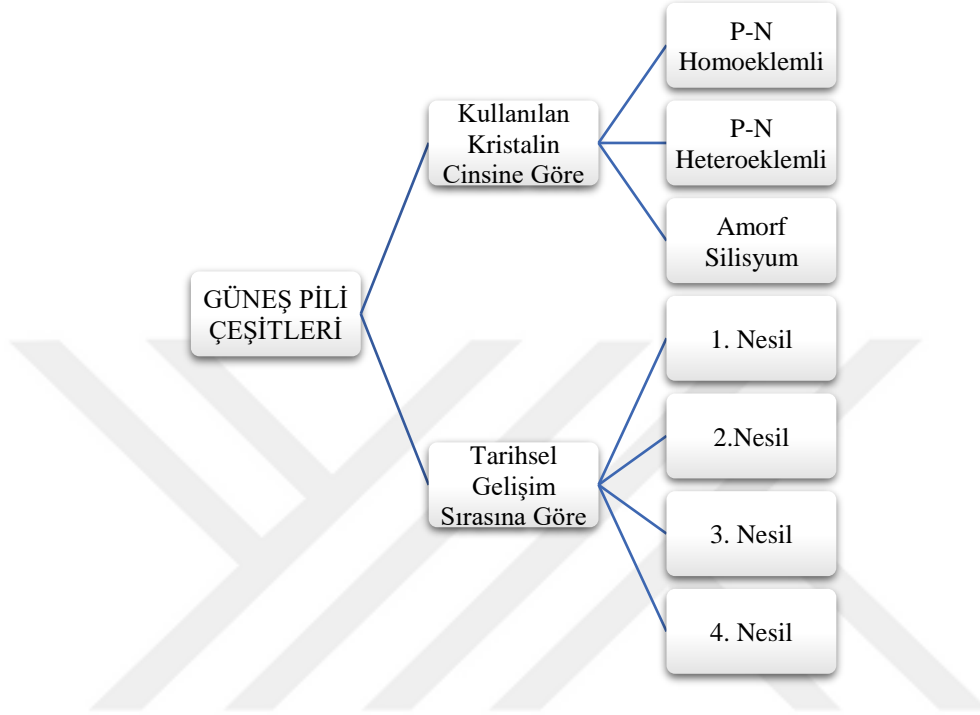


Şekil 2. 6. P-N kavşağı oluşumu

P ve N bölgesi teması geçirildiğinde, N bölgesinde çoğunlukta olan elektronlar P bölgesine, P bölgesinde çoğunlukta olan boşluklar da N bölgesine hareket eder. Bunun sonucunda N bölgesindeki atomlar pozitif, P bölgesindeki atomlar negatif iyonlaşmış olur. Bu durum, kristal içinde sabit yük merkezleri oluşturur. Kavşağın her iki tarafında iyonize olmuş atomlar, yönü N'den P'ye olmak üzere bir elektrik alan oluştururlar. Bu bölge geçiş bölgesi olduğundan serbest yükler bulunmamaktadır. Kavşaktaki potansiyel fark, P bölgesinden N bölgesine geçen boşluklar ve N bölgesinden P bölgesine geçen elektronlar için bir potansiyel duvarı oluşturur. N bölgesinden ayrılan elektron, bu bölgede kendisini geri çağıran bir boşluk bırakır ve P tipi bölgedeki negatif yükler elektronu püskürtür. Kısaca, P-N kavşağındaki elektrik alan, kavşaktaki elektronu, P bölgesinden N bölgesine iter (Karamanav, 2007).

## 2.2.4. Güneş pili çeşitleri

Teknolojik olarak tek kristal, çok kristal (polikristal) ve ince film olarak üretilmekte olan güneş pilleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2. 7. Güneş pili çeşitleri

### 2.2.4.1. P-N homoeklemlı güneş pilleri

Tek kristalli ya da çok kristalli (polikristal) aynı cins yarı iletkenler kullanılarak üretilir. Polikristaller kullanılarak yapılan güneş pilleri pahalı olmasına karşın, tek kristalden yapılan güneş pillerine göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı, daha yüksek verimli ve daha uzun ömürlüdürler. Bu tip güneş pillerinin yapımında yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler galyum arsenik ve silisyumdur (Doğan, 2014).

P-N homoeklemlı güneş pili çeşitleri aşağıdaki gibidir.

- Galyum Arsenik Güneş Pilleri
- Silisyum Güneş Pilleri

#### **2.2.4.2. P-N heteroeklemlı güneş pilleri**

P-N heteroeklemlı güneş pilleri, P-N homoeklemlı güneş pillerine göre daha kolay ve daha ucuz olması, sıcaklığa ve radyasyona karşı daha dayanıklı olması gibi üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmeye başlanmıştır. Fakat verimleri homoeklemlı güneş pillerine göre düşüktür. Heteroeklemlı güneş pillerinde, elektron ilgileri, bant aralıkları ve katkı atom yoğunlukları farklı olan iki ayrı yarı iletken kullanılır. Heteroeklemlı güneş pillerinde, eklemın iki yanındaki yarı iletkenlerin örgü sabitleri birbirine çok yakın olmalıdır (Doğan, 2014).

P-N heteroeklemlı güneş pili çeşitleri aşağıdaki gibidir.

- Kadmiyum Sülfür-Bakır Sülfür Güneş Pilleri,
- Kadmiyum Sülfür-Bakır İndiyum Diselenür Güneş Pilleri
- Bakır Sülfür-Çinko Kadmiyum Sülfür Güneş Pilleri,
- Kadmiyum Sülfür-Silisyum Güneş Pilleri,
- Kadmiyum Sülfür-kadmiyum Tellür Güneş Pilleri

#### **2.2.4.3. Amorf silisyum güneş pilleri**

Amorf silisyumu, kristal silisyumdan ayıran özellik silisyum atomlarının düzensiz olması ve atomlar arasındaki bağların bazılarının doymamış olmasıdır. Bu durum elektriksel iletim kalitesini düşürür. Fakat yarı iletken içine %5-%10 oranında hidrojen katılırsa, elektriksel özellikler fotovoltaik çevrime uygun hale getirilebilir (Doğan, 2014).

#### **2.2.4.4. Birinci nesil güneş pilleri**

Birinci nesil güneş pilleri ilk üretilen güneş pilleridir ve güneş pili pazarına hakim, silikon tabanlı fotovoltaik hücrelerdir. Birinci nesil güneş pilleri, yüksek maliyet ve yüksek üretim teknolojisine sahiptir. Birinci nesil güneş pillerinin bu dezavantajları, ikinci nesil güneş hücrelerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Monokristal ve polikristal bu nesil güneş pillerinde yer almaktadır (Doğan, 2014; Şimşek, 2015).

➤ Monokristal Silisyum Güneş Pilleri

Monokristal silisyum güneş pilleri, ticari amaçla kullanılan ilk güneş pili. Önce büyütülüp, sonra ince tabakalar halinde dilimlenen monokristal silisyum tabakalardan üretilen bu güneş pillerinin verimi %15 civarındadır ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Seçkin, 2010; Durgut, 2014).

➤ Polikristal Silisyum Güneş Pilleri

Monokristal güneş pillerinin üretimi sırasında soğutma parametrelerine bağlı olarak çok kristalli bir yapı da elde edilebilir. Bu yapının işlenmesi sonucu polikristal silisyum güneş pilleri elde edilebilmektedir. Polikristal güneş pillerinin maliyeti düşük olmasına rağmen verimleri %14 civarındadır ve monokristal silikon güneş pillerine göre daha düşüktür (Seçkin, 2010).

#### **2.2.4.5. İkinci nesil güneş pilleri**

İkinci nesil güneş pilleri temel olarak ince film güneş pilleridir. İnce film teknolojisiyle beraber üretim maliyetleri düşmüştür fakat daha düşük verimlilik sergilerler. %10 civarında verim gösteren bu pillerin kullanım alanları fazla yaygınlaşmamıştır. Fakat uzay ve uydu uygulamalarında çokça kullanılmaktadır. Amorf silisyum, CdTe, GaAs ve CuInSe<sub>2</sub> ince film katmanlarında teknolojisinde aktif katmanlar olarak kullanılan büyük ince film malzemelerdir. İnce film malzemelerinin yüksek emme katsayıları sonucunda, gelen ışığı emmek için sadece birkaç mikron kalınlığında aktif tabaka yeterlidir. Daha az malzeme kullanımı, ince film güneş pilleri için bir avantaj olsa da, düşük verim değerleri muadilleriyle rekabet edemez. Ayrıca güneş pillerinin üretiminde kullanılan malzemeler insan sağlığı ve çevre dostu değildir (Doğan, 2014; Çiftpınar,2014; Şimşek, 2015).

➤ CdTe güneş pilleri

CdTe polikristal yapıda olduğundan maliyeti düşüktür ve %7 civarında verim elde edilmektedir (Seçkin, 2010).

➤ GaAs güneş pilleri

GaAs güneş pilleri, laboratuvar koşullarında %25 civarında verim göstermektedir. Çok eklemli GaAs pillerde %30 civarında verim elde edilmektedir. Bu piller uzay uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (Seçkin, 2010).

➤ CuInSe<sub>2</sub> güneş pilleri

Polikristal yapıya sahip bu pillerden %10 civarında verim elde edilmektedir (Seçkin, 2010).

#### **2.2.4.6. Üçüncü nesil güneş pilleri**

Çevre dostu, ucuz ve orta verimli güneş pilleri üçüncü nesil güneş pilleri olarak adlandırılmıştır. Yarı iletkenlerin uygun şekilde üst üste eklenmesiyle verimin artırıldığı anlaşıldığından beri bu konudaki çalışmalar hız kazanmıştır. Nanoteknolojideki gelişmelerin sonucunda mikrokristal yapıdaki yarı iletken üretimi ile verimi artırma üzerine çalışmalar yapılmakta ve maliyet düşürülmeye çalışılmaktadır ve nanokristal sentezi ile pil yapımına daha uygun, daha küçük yasak bant aralığına sahip, iletkenliği daha yüksek, daha kararlı moleküller sentezlemek mümkün olmaktadır. Tüm dünyadaki bilim insanları enerji üretiminde kullanılmak üzere, kolay üretilen ve düşük maliyetli organik güneş pilleri geliştirmeye çalışmaktadırlar. BDGP de bu çalışmaların yapıldığı güneş pillerinden biridir (Doğan, 2014; Şimşek, 2015).

#### **2.2.4.7. Dördüncü nesil güneş pilleri**

Bu piller sadece tasarım aşamasında olup gelecekte üretilip kullanılması düşünülen pillerdir. Bilim adamları bitkilerin yaptığı fotosentezi elektrik enerjisine çevirerek, bitkileri doğal güneş pilleri olarak kullanmak istemektedirler (Doğan, 2014).

### **2.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri**

Büyük ölçekli uygulamalarda güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmek için üç önemli fotovoltajik parametre vardır: Verimlilik, maliyet ve istikrar. Günümüzde, piyasada yaygın olarak kullanılan silikon bazlı güneş pilleri diğer güneş pili tiplerine göre daha



verimlidir. Fakat maliyet faktörü ve toksik kimyasallar, yüksek verimliliğin avantajını gölgede bırakmaktadır (Tuller, 2017; Yıldız, 2018). Bu nedenle, araştırmacılar, dezavantajların üstesinden gelmek, güneş enerjisi dönüşüm verimliliğini arttırmak ve daha fazla enerji elde etmek için nanoteknolojiyi kullanmaya odaklanmışlardır. BDGP, organik boyaların hasat ışığına olan potansiyeli daha önce bilinmesine rağmen, boya duyarlı yarı iletken yoluyla ışığı toplamaya yönelik ilk girişimin ZnO bazlı klorofillerden kaynaklandığı gerçeğinden dolayı 'Yapay Fotosentez' olarak da anılır (Vlachopoulos vd, 1988; Çakmak, 2014). Çağdaş BDGP'nin ilk yapılandırması 1980'lerin sonuna kadar uzanmakla birlikte, 1991'de Gratzel ve O'Regan'ın akılcı çalışması, BDGP'lerin geleceğin popüler alternatif enerji kaynağı olma yeteneğini ilk kez kanıtlamıştır (O'Regan vd, 1991; Çakmak, 2014). BDGP, güneş ışığının organik molekül tabakasını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Üçüncü nesil güneş pillerinden olan BDGP geleneksel güneş pillerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Güler, 2015).

BDGP, sistem ve yapı olarak geleneksel güneş pillerinden farklılık göstermektedir. Bu farklılık, sıvı elektrolit kullanılması ve yük ayrımı yapılmasından kaynaklanmaktadır. BDGP'de yük ayrımı elektronlar (taşıyıcılar) ve boşlukların (artı yüklü katyonlar) difüzyonu ile sağlanır (Sastrawan, 2006; Seçkin, 2010).

Güneş pilleri veya fotovoltaiik piller, yarı iletkenlerin fotovoltaiik etki özelliğinin kullanılmasıyla güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürürler. BDGP'lerde ise ışığa duyarlı boya ve yarı iletken, işin temelini oluşturmaktadır. Gerischer ve Tributsch tarafından fotosentez keşfedildikten sonra Gratzel ve O'Regan tarafından nanokristal yapılu TiO<sub>2</sub> kullanılarak %11 verime ulaşılmıştır. BDGP fotosenteze benzer bir ilke ile çalışmaktadır. BDGP ışığı soğurur ve boyar maddelerin yardımıyla enerji üretilir. Işığı soğuran boya molekülleri, geniş bant aralığına sahip yarı iletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçiş yaparak elektron akışını sağlar (Dai vd., 2004; Çelik, 2017).

Ru bazlı boyalar BDGP cihazları için çok yaygındır. Bununla birlikte bu tip boyalarla ulaşılan en yüksek verimlilik %11,5' tir. Yakın zamandaki çalışmalar, çinko (Zn) bazlı boya ve kobalt (Co) bazlı elektrolit çifti BDGP gibi farklı kombinasyonlar kullanılarak %12' yi aşan daha yüksek verim elde edilebileceğini göstermiştir (Yella vd., 2011; Çakmak, 2014).

BDGP'nin temel bileşenleri şunlardır:

- İletken camlar
- Yarı iletken elektrot
- Boyar madde
- Elektrolit
- Karşıt elektrot

### 2.3.1. İletken camlar

Şeffaf iletken camlar genellikle düşük maliyetli, bol ve yüksek optik özellikleri nedeniyle bir alt tabaka olarak kullanılır. Camlar, iletkenliğin sağlanabilmesi ve ışığın geçirgenliğinin yok olmaması için, şeffaf iletken oksit (TCO) olan SnO<sub>2</sub> ile kaplanmıştır. En çok kullanılan kaplamalar indiyum katkılı kalay oksit (ITO) veya FTO'dur. TCO altlıkları güneş spektrumunun aktif bölgelerinin maksimum absorpsiyon seviyesini sağlamak için oldukça saydam olmalıdır. TCO, elektriksel iletkenlik ve optik şeffaflık arasında bir uyum sağlamalıdır (Seçkin, 2010; Afzaal vd., 2015; Yıldız, 2018).

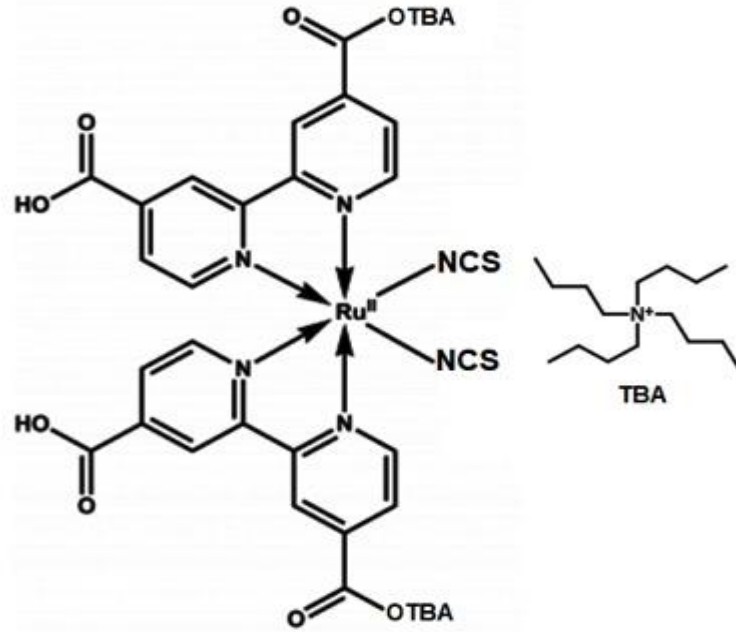
### 2.3.2. Yarı iletken elektrot

Bir BDGP'de yarı iletken elektrot olarak en yaygın kullanılan malzeme, kristalliği, geniş bant aralığı, yüksek elektron hareketliliğine sahip olması, elektrokimyasal kararlılığı ve bol miktarda bulunan, ucuz, çevre dostu, yüksek iletken bant kenarı enerjisine sahip TiO<sub>2</sub>'dir (Mahmood vd., 2017; Yıldız, 2018). TiO<sub>2</sub>'nin temel işlevi, boyar maddenin taşıdığı elektronu iletken cama iletmektir. Geniş bant aralığı, TiO<sub>2</sub>'nin boyar maddenin aktif olduğu bölgede, elektron vermesine engel olur. TiO<sub>2</sub> yüzeyine boyar madde molekülleri bağlandığından dolayı, TiO<sub>2</sub>'nin geniş yüzey alanına sahip olması istenir. Böylelikle daha çok boyar madde bağlanabilir. TiO<sub>2</sub> üç kristal fazda bulunur. Bunlar anataz, brokit ve rutildir. BDGP'lerde en çok anataz form tercih edilmektedir. Çünkü anataz fazında TiO<sub>2</sub> daha yüksek elektron hareketliliğine sahiptir. Yani, anataz fazda, foto reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Bunun yanında anataz TiO<sub>2</sub>'nin en iyi fotokataliz formudur (Gratzel, 2003; Seçkin, 2010; Sharma vd., 2014; Yıldız, 2018).

Titanyum anodizasyonu sonucu oluşan nanotüp yapısı çok düzenli, sıkı ve bağlantı noktaları sürekli. Bu özellik kısa difüzyon mesafesine sahip olmalarını sağlar. Ayrıca yüzey alanları çok geniştir. Bunun nedeni de tüp çapları ve tüp derinliklerinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, elektron transferi çok hızlı olur ve minimum saçılma ile gerçekleşir. Bu özellikler BDGP'lerde verimi önemli ölçüde arttırmıştır (Mor vd., 2006; Seçkin, 2010).

### 2.3.3. Boyar madde

Boyar madde, gelen ışığı foto akıma dönüştüren BDGP'ler tarafından ışığı soğuran önemli bir bileşendir. Geniş bant aralıklı nanoyapılı fotoelektrotu duyarlaştırmak için uygun moleküler yapıya sahip boya molekülleri kullanılır. Hücre bir ışık hasatı parçası olduğunda, görünür spektrumda güçlü absorpsiyona sahip olmalıdır. Boya molekülünün kimyasal ve fotografik özellikleri, BDGP'nin daha iyi performans göstermesi için iyi olmalıdır. BDGP'ler için en çok tercih edilen boyar madde Ru kompleksleridir (Ariyasinghe, 2013; Yıldız, 2018).



Şekil 2. 8. N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı

Boyar maddede olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir:

- Boyar madde, 920 nm dalga boyu sınırı altında ışığı soğurabilmeli
- Boyar madde yarı iletken yüzeyine kuvvetli bir şekilde tutunabilmeli
- Boyanın uyarılmış enerjisi, TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin vermeli
- Boyar madde, yarı iletken – elektrolit ara yüzeyinde uzun süre kararlı olabilmeli
- Boyar maddenin çözünürlüğü iyi olmalı ve yarı iletken yüzeyine tutunabilecek bağlayıcı fonksiyonel bir grup içermelidir (Seçkin, 2010).

#### 2.3.4. Elektrolit

BDGP'de elektrolit olarak genellikle triiyodür (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve iyodür (I<sup>-</sup>) çifti kullanılır. Elektrolit, BDGP'de foto elektrot ve karşıt elektrot arasında yük aktarımını sağlayarak güneş pillerinde aktif fonksiyona sahiptir. Elektrolit, boşluğu katot elektrotuna taşır. Elektrolit içinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



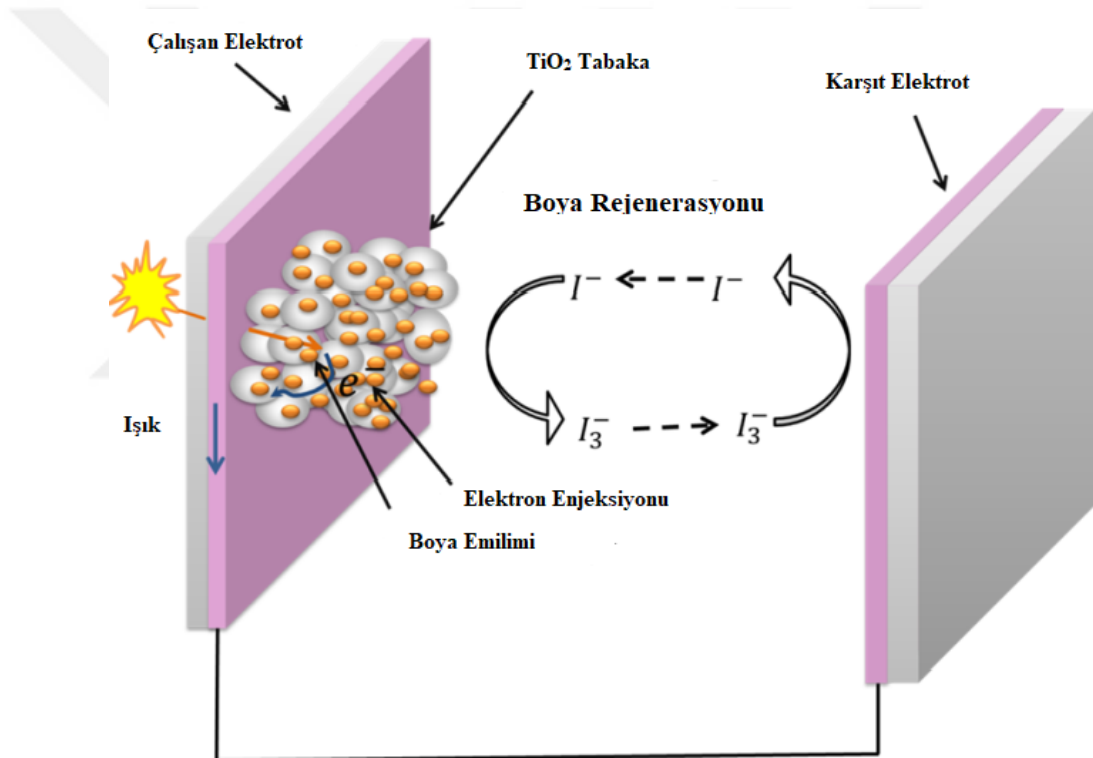
Elektrolitin en önemli özelliği, iyonların içinde çok hızlı hareket edebilmesidir (Nakade vd., 2005; Seçkin, 2010).

#### 2.3.5. Karşıt elektrot

Karşıt elektrotun temel işlevlerinden biri, elektron transferini harici devreden redoks elektrolitine döndürmektir. Genel olarak Pt en verimli ve en çok tercih edilen katalizör olarak kullanılır. Redoks çiftini verimli bir şekilde yenilemek için, alt tabaka üzerinde bir Pt tabakası kaplanır (Yıldız, 2018). Pt'nin ana işlevi, elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonu katalizlemektir. Katot üzerinde gerçekleşen reaksiyon "Denk. 2.1" deki gibidir. Pt, tri-iyodür redüksiyonu için gerekli voltajı düşürür ve böylece reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşir (Fang vd., 2004; Seçkin, 2010).

### 2.3.6. BDGP'nin çalışma prensibi

BDGP, bir boyayla duyarlaştırılmış geniş bant aralıklı yarı iletken elektrot, bir karşı elektrot ve bir redoks çifti ( $I^- / I_3^-$ ) içeren bir elektrolitten oluşan bir tür fotoelektrokimyasal güneş pilidir. Bir BDGP güneş ışığı ile aydınlatıldığında, geniş bant aralıklı yarı iletken yüzeyinde yüzeye tutunan boya molekülleri ışığı emer ve böylece boya molekülleri uyarılır. Boya molekülleri tarafından ışığın absorpsiyonunu, boyanın uyarılmış durumundan yarı iletkenin iletken bandına bir elektronun enjekte etmesi ve bunu takiben saydam okside aktarımı izler. Son olarak, elektron dış devreden akar (Kim, 2005).



Şekil 2. 9. BDGP'nin şematik görüntüsü

Boya (S) üzerine düşen ışık ( $h\nu$ ), boyayı uyarır.



Ru bazlı metal-organik boyalar, genellikle yaklaşık 720 nm dalga boyunda uyarılırlar. Bu dalga boyunda, ışık 1,72 eV'lik enerjiye sahiptir.

Uyarılan boya yükseltgenir ve elektronunu yarı iletkene iletir.



Verimli bir yük değişimi için, elektrotun enerji seviyesi, iletim bandındaki  $TiO_2$ 'nin enerji seviyesinden 0,2 - 0,3 V daha yüksek olmalıdır.

Boyadan kopan elektron, tri-iyodürün indirgenebilmesi için karşıt elektrotta gider (Denk. 2.1).

BDGP'lerin verimliliği doğrudan hem çalışma elektrotunda hem de karşıt elektrotta iyonun azalma oranlarına bağlıdır. Karşıt elektrottaki reaksiyon, çalışma elektrotundaki reaksiyondan daha hızlı olmalıdır.

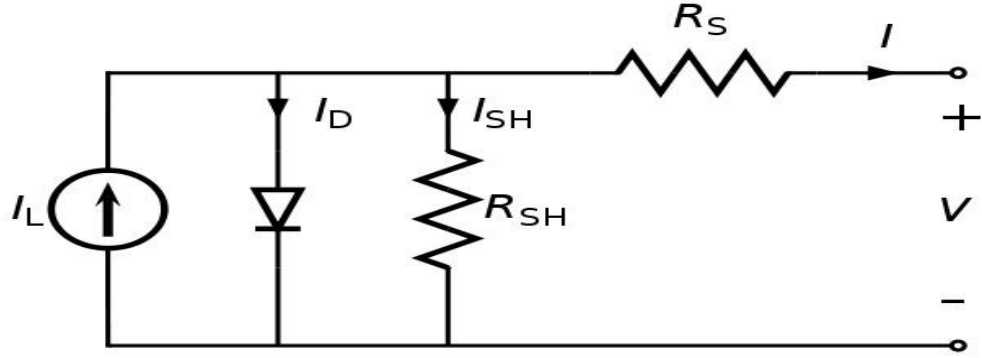
Uyarılan boya indirgenir.



Bu indirgenme – yükseltgenme reaksiyonunun tamamlanmasıyla devre tamamlanmış olur. BDGP'lerde sürekli akım elde etmek için bu işlemin sürekli tekrarı gerekmektedir (Kocaman, 2014).

### 2.3.7. Güneş pili terminolojisi

Bir ileri yönlü diyot ile paralel bir akım kaynağı, ideal bir güneş pilinin eşdeğer devresini ifade eder. Çeşitli kayıp mekanizmaları için seri ve paralel dirençler hesaplanarak eklenir.



Şekil 2.10. Güneş pili eşdeğer devresi

$I \rightarrow$  Çıkış akımı

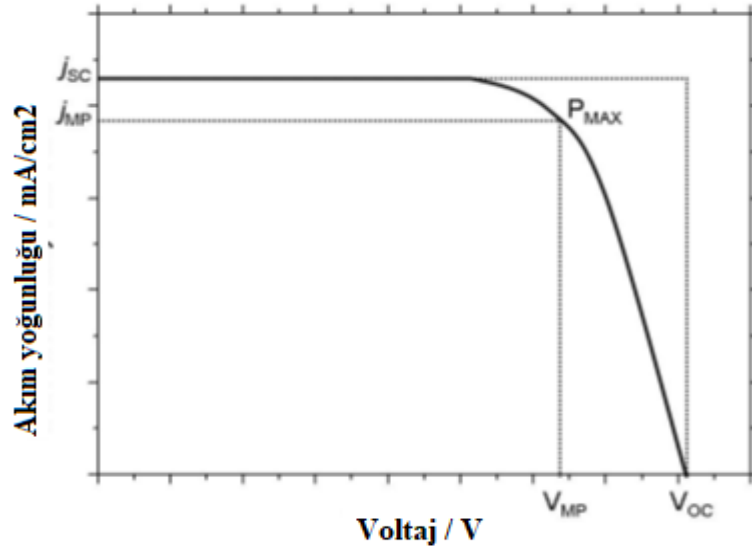
$I_L \rightarrow$  Fotojenere akımı

$I_D \rightarrow$  Diyot akımı

$I_{SH} \rightarrow$  Şant akımı

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (2.6)$$

Bir güneş pili eşdeğer devresi, şekil 2.10’da görüldüğü gibi bir seri direnç ( $R_s$ ), bir pn bağlantı diyotu ve bir şant direnç ( $R_{SH}$ ) ile paralel olarak bir akım kaynağından ( $I_L$ ) oluşur. Mevcut kaynak, ışıktan elde edilen elektron enjeksiyonunu temsil eder.  $R_s$ , hücre içinde kullanılan tüm malzemelerin (film direnci, elektrot direnci ve film ve elektrot arasındaki temas) elektrik direnci ve bunların arasındaki arayüzlerden oluşan toplam omik direncidir.  $R_{SH}$ , akımın sızıntısı, özellikle imalat kusurları ile ilişkili olarak hücre kenarlarının yakınındaki kavşakta taşıyıcı rekombinasyon kaybı ile ilişkilidir.  $R_{SH}$ ’nin değeri azaldıkça,  $I_L$  için önemli bir güç kaybına yol açan bölünmüş bir akım yolu sağlar. İdeal bir güneş hücresinde,  $R_s$  sıfırdır,  $R_{SH}$  ise sonsuzluğa yaklaşmalıdır. Çıkış akımı “Denk. 2.6’da gösterilmiştir (Yıldız, 2018).



Şekil 2. 11. Güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj eğrisi

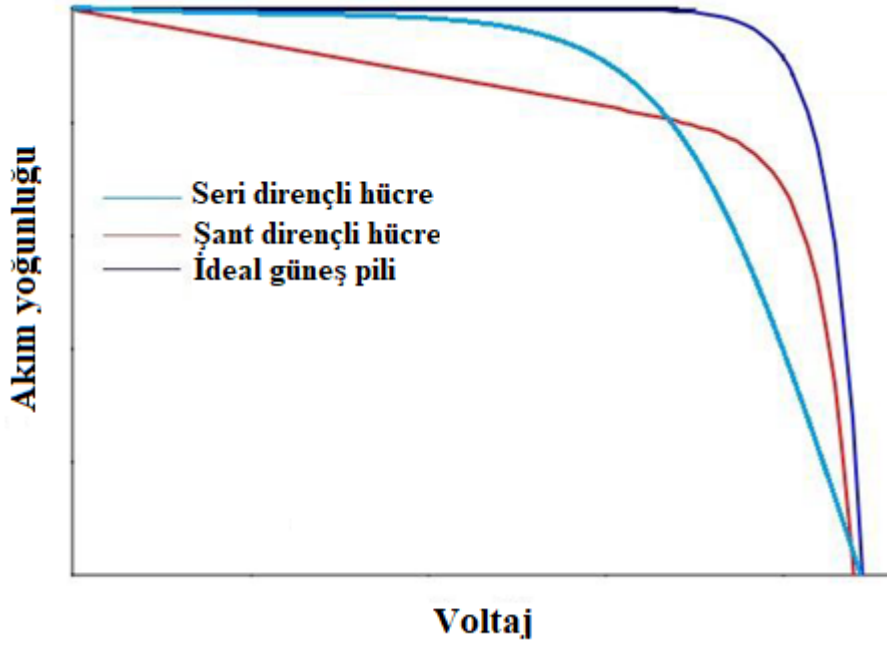
### 2.3.7.1. Seri direnç

Bir güneş hücresindeki  $R_s$ , yarı iletken malzemedeki yük transfer direnci ve temas direncinin sonucudur.  $R_s$  maksimum güç çıkışını etkileyen dolgu faktörünü azaltırken, aşırı yüksek  $R_s$ 'de  $I_{sc}$  azaltılabilir.  $V_{oc}$ 'de hücrenin kendisi boyunca toplam akım akışı ve dolayısıyla  $R_s$  sıfır olduğu için  $V_{oc}$  etkilenmez.  $R_s$ 'nin bir yaklaşımı  $V_{oc}$  noktasında I-V eğrisinin eğiminden belirlenebilir (Khan, 2013).

### 2.3.7.2. Şant direnci

Düşük  $R_{SH}$ , önemli ölçüde güç kaybına yol açan, ışığın oluşturduğu akım için alternatif bir akım yolu sağlar. Düşük  $R_{SH}$ 'nin etkisi, maksimum güç çıkışını ( $P_{max}$ ) etkileyen düşük  $V_{oc}$  ve azaltılmış doldurma faktörüne (FF) bağlıdır. Kısa devre voltajı çok düşük bir değer olmadığı sürece etkilenmez. Çünkü  $J_s$ 'de toplam akım dış yoldan akar ve dolayısıyla  $R_{SH}$  düşüktür.  $R_{SH}$ , kısa devre akım noktasında I-V eğrisinin eğiminden hesaplanır (Khan, 2013).





**Şekil 2. 12.** Seri ve şant dirençli bir güneş pilinin akım yoğunluğu-voltaj eğrisi (Khan, 2013)

Foton enerjisi dönüşümünden elde edilen elektrik üretimi, fotovoltaik cihazın harici bir yük üzerinden gerilim üretme kabiliyeti ile sağlanır ve ayrıca yük üzerinden bir akım elde edilir. BDGP performansı genellikle J-V eğrisi parametreleri kullanılarak karakterize edilir. J-V eğrisinden kaynaklanan değerlendirme parametreleri kullanılarak karakterize edilir. J-V eğrisinden kaynaklanan değerlendirme parametreleri  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , maksimum voltaj ( $V_m$ ), maksimum akım ( $I_m$ ), FF ve  $\eta$ 'dir. BDGP'nin J-V eğrisi şekil 2.12'de gösterilmiştir (Yıldız, 2018).

### 2.3.7.3. Kısa devre akımı

Kısa devre olduğunda veya başka bir deyişle yük direnci sıfır olduğunda, hücreden elde edilen akıma  $I_{sc}$  denir. Güneş pili akımına, normalde akım yoğunluğu da denir. Kavramsal olarak,  $J_{sc}$ ,  $I_{sc}$ 'nin, güneş pili etkin alanına oranı olarak tanımlanır.

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad (2.7)$$

$A \rightarrow$  Güneş pilinin etkin alanı

$I_{sc}$ , harici bir yük devrelere bağlanana kadar ideal bir fotovoltaiik cihazın üretebileceği maksimum akım olarak düşünülebilir.  $I_{sc}$ , aydınlatma ile sonuçlanan boşluk – elektron çiftlerine dönüştürülen fotonların sayısına karşılık gelir.  $I_{sc}$  bir dizi faktöre göre değişir. Bunlar soğurulan boya molekülleri, difüzyon elektrolitleri, sıcaklık ve boya yüklemesidir (Khan, 2013; Yıldız, 2018).

#### 2.3.7.4. Açık devre voltajı

$V_{oc}$ , güneş pilinden elde edilen maksimum voltajdır ve terminallerine sonsuz dirençli bir yük eklendiğinde elde edilir. Başka bir deyişle,  $V_{oc}$ , açık devre olduğunda, aydınlatılmış bir hücrenin iki terminali arasındaki elektrik potansiyelindeki farktır ve böylece akım geçmez.  $V_{oc}$ 'yi etkileyen ana faktörler, elektrolitte meydana gelen rekombinasyon,  $TiO_2$ 'nin bant aralığı, redoks aktivitesi ve boya molekülüdür.

$$V_{oc} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - \frac{E_{redox}}{q} \quad (2.8)$$

$N_{CB} \rightarrow$  Etkin durum yoğunluğu

$n \rightarrow$   $TiO_2$  iletim bandındaki elektron sayısı

$E_{redox} \rightarrow$  Redox arabulucunun Nernst potansiyeli

İlk iki terim yarı-fermi seviyesini tanımlamaktadır (Khan, 2013; Yıldız, 2018).

#### 2.3.7.5. Maksimum voltaj

$V_m$ , J-V eğrisinin altındaki alanda çizilebilecek en büyük dikdörtgenin, voltajın bulunduğu ekseninde bulunan noktanın maksimum değeridir (Yıldız, 2018).

#### 2.3.7.6. Maksimum akım

$I_m$ , J-V eğrisinin altındaki alanda çizilebilecek en büyük dikdörtgenin, mevcut yoğunluğun bulunduğu ekseninde bulunan noktanın maksimum değeridir (Yıldız, 2018).

### 2.3.7.7. Dolum faktörü

FF, bir güneş pilinin  $P_{max}$ 'ının bir ölçüsüdür. I-V eğrisinin karesini temsil eder ve güneş pili için maksimum gücün  $V_{oc}$  ve  $I_{sc}$ 'nin çarpımına oranı olarak tanımlanır.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.9)$$

Aynı fiziksel parametrelerin oranı olan FF birim içermez. FF, güneş pilinin  $R_s$  ve  $R_{SH}$ 'lerin bir fonksiyonudur. BDGP için, hücre çalışması boyunca elektriksel ve elektrokimyasal kayıpların boyutunu yansıtır. Difüzyon ve yük aktarımı için yüksek voltajın indirgenmesiyle beraber  $R_s$  azalması ve  $R_{SH}$ 'nin iyileşmesiyle yüksek FF elde edilmesi gerekir (Khan, 2013).

### 2.3.7.8. Verim

Bir güneş pilinin verimi ( $\eta$ ),  $P_{max}$ 'ın, güneşten gelen güç girdisine oranıdır. Verimlilik genellikle yüzde olarak ifade edilir.

$$P_{max} = I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF \quad \eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad \eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.10)$$

$\eta$  değeri,  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , ve FF'ye bağlı bir parametre olduğundan, verimliliği arttırmak için bu parametreler doğru değerde tutulmalıdır. Aynı zamanda gelen ışığın yoğunluğu ve dağılımı ve çalışma sıcaklığı verimi arttırmak için önemlidir. Güneş pillerinin verimlilik ölçümü için uluslararası kabul görmüş standart koşul 'AM.5Global6' güneş ışınımı altında ve 25 C'lik bir sıcaklıktır (Khan, 2013; Yıldız, 2018).

### 2.3.8. BDGP'lerin avantajları

- İnorganik güneş pillerine göre daha kolay üretilebilir ve maliyetleri düşüktür.
- Yapıları kararlı ve hafiftir.
- Aktif madde kullanımı düşüktür.
- Düşük ışımaya koşullarında çalışabilirler.
- Esnek yüzeylere uygulanabilirler.

### 2.3.9. BDGP'lerin dezavantajları

- Sıvı elektrolitler, sıcaklık kararlılığı sorunu çıkarırlar.
- Sıvı elektrolit malzemelerinde bulunan uçucu organik bileşikler, insan sağlığı ve çevre için tehlike oluşturur (Güler, 2015).

## 2.4. TiO<sub>2</sub>/ZnO Kompozit Malzemeler

### 2.4.1. İnce film üretim teknikleri

Bir malzemenin yüzey özelliklerini daha iyi duruma getirmek veya değiştirmek ve malzemeyi dış etkenlerden korumak için yüzeyin ince bir tabaka halinde kaplanması işlemine ince film kaplama denir. İnce filmlerin kalınlıkları 1 µm'nin altındadır. Kullanım alanları çok geniş olan ince filmler, fotovoltaik sistemler, lensler, sensörler, optik filtreler ve birçok sanayi alanında kullanılmaktadır. İnce film elde etmenin birçok yöntemi vardır. Bu yöntemler aşağıdaki gibidir (Sönmezoğlu vd., 2012; Şahin, 2013; Demir, 2015).



Şekil 2. 13. İnce film üretim teknikleri

#### 2.4.1.1. Buhar fazda büyüme

Yüksek kalitede ince filmlerin üretildiği bu yöntem, fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme olarak ikiye ayrılır.

- Fiziksel buhar biriktirme yöntemi

Bu yöntemle, vakum ortamında kaplayıcı malzeme buharlaştırılır ve kaplanacak malzemenin üzerine ince bir film halinde biriktirilir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi,

tıp alanında, mikro-elektronik alanda ve korozyona karşı direnç gösteren uygulamalarda kullanılmaktadır (Sönmezoğlu, 2012).

➤ Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, kullanılacak malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır. Fiziksel buhar biriktirmeye göre daha homojen bir yapı elde edilebilir (Şahin, 2013).

#### **2.4.1.2. Sıvı fazda büyütme**

Sıvı fazda büyütme yöntemi, sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olarak üçe ayrılır.

➤ Sol-jel yöntemi

Sol-jel yönteminde sistem, genel olarak, sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapması şeklinde çalışır. Sol-jel yönteminde saf ve homojen filmler oluşturulur. Kaplanan yüzeyin mikro yapısı kolayca kontrol edilebilir ve deney ortamıyla etkileşimi bulunmaz. Çevreye zarar vermez ve enerji tasarrufu sağlar. Bu yöntemle seramik ve cam malzemeler üretilebilir (Sönmezoğlu, 2012).

➤ Kimyasal banyo yöntemi

Kimyasal banyo yönteminin çalışma prensibi, çözeltinin içindeki ince filmi oluşturacak iyonların reaksiyonlarının yavaşlatılması şeklindedir. Kaplanacak cam malzeme, çözelti içine daldırılarak ince film oluşturulur. Bu yöntem basit, hızlı ve ucuz bir yöntemdir. Geniş yüzeylere kolaylıkla kaplanabilir ve düşük sıcaklıkta ve basınçta uygulanabilir (Sönmezoğlu, 2012).

➤ Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem ile metal ya da metal olmayan altlıklar üzerine, çözeltilerden ince film kaplaması yapılabilir. Bu yöntemde, çözelti Ph'ı, akım yoğunluğu, sıcaklık, potansiyel, çözelti içindeki kimyasallar ve elektrolit içindeki maddelerin cinsi ve miktarı

gibi parametreler değiştirilerek istenilen özellikteki ince film üretmek mümkündür (Sönmezoğlu, 2012).

#### **2.4.1.3. Katı fazda büyütme**

Katı fazda büyütme, sıvı ve buhar fazda büyütme yöntemlerine göre daha az tercih edilmektedir. Mekanik ve devitrifikasyon olarak ikiye ayrılır. Mekanik aşındırma, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemeleri üretmede kullanılır. Devitrifikasyon hızlı katılaştırma metodu olarak da bilinir. Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını arttırarak ve büyüme oranını azaltarak) nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır (Sönmezoğlu, 2012).

#### **2.4.2. TiO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri**

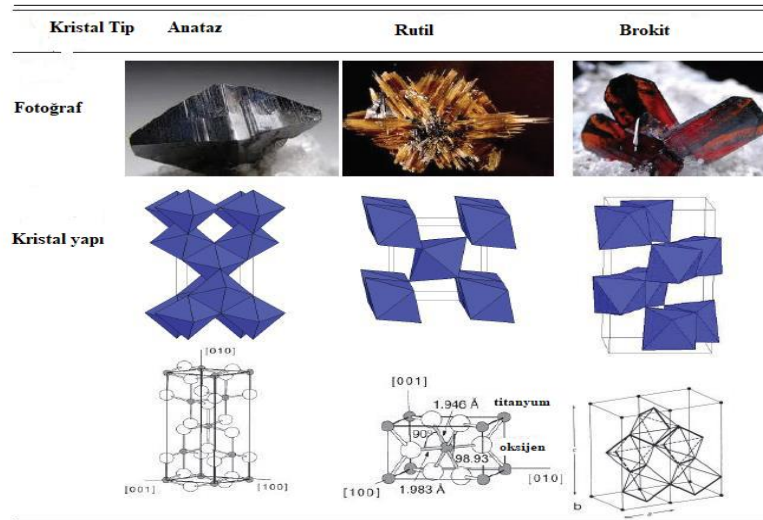
Literatürde ve uygulamalarda titanyum oksitlerin optik, elektronik, fotokatalitik ve biyolojik uyumluluk özellikleri geniş yer almaktadır. Titanyumun farklı elektrolitler içinde anot olarak kullanılması yoluyla yüzeylerine oksit katmanların oluşturulacağı uzun yıllardır bilinmektedir. TiO<sub>2</sub>, yirminci yüzyılın başlarından beri ticari olarak üretilmektedir. Güneş koruyucu, boya, merhem, diş macunu gibi malzemelerde kullanılmakla birlikte fotovoltalıklar, fotokatalizörler ve sensörlere kadar pek çok önemli uygulamalara öncülük etmektedir (Demirel, 2008).

TiO<sub>2</sub>, periyodik cetveldeki IV. Grup elementlerinden titanyum ile VI. Grup elementlerinden oksijenin bağ yapmasıyla meydana gelen yarı iletken malzemedir. TiO<sub>2</sub>, doğada anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı fazda bulunmaktadır. Anataz ve rutil fazları en sık rastlanan fazlarıdır. Rutil ve anataz fazı tetragonal yapıda, brokit ise ortorombik yapıdadır. Rutil tetragonal yapıda kararlı bir faz iken, anataz ve brokit yarı kararlıdır. Anataz tetragonal, brokit ortorombik fazda kristallenmişlerdir. Fotokatalizör olarak rutil ve anataz fazları kullanılmaktadır ve TiO<sub>2</sub>'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği faz anatazdır (Çırak, 2016; Kılıç, 2018).

**Tablo 2.1.** TiO<sub>2</sub>'nin yapı parametreleri

TiO <sub>2</sub>	Rutil	Anataz	Brokit
<b>Kristal Yapı</b>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
<b>Örgü Sabitleri</b>	a = 4,584 Å b = 4,584 Å c = 2,953 Å	a = 3,782 Å b = 3,782 Å c = 9,502 Å	a = 9,166 Å b = 5,436 Å c = 5,135 Å
<b>Molekül/Birim Hücre</b>	2	4	8
<b>Hacim/Molekül</b>	31,2160 Å <sup>3</sup>	34,061 Å <sup>3</sup>	32,172 Å <sup>3</sup>
<b>Yoğunluk</b>	4,13 g/cm <sup>3</sup>	3,79 g/cm <sup>3</sup>	3,99 g/cm <sup>3</sup>
<b>Enerji Boşluğu</b>	3,0 eV	3,2 eV	

TiO<sub>2</sub>'nin anataz ve rutil yapıları, her T<sup>+4</sup> iyonunun altı tane O<sup>-2</sup> iyon oktahedronuyla çevrenmesiyle oluşmuştur. TiO<sub>6</sub> oktahedral zincirleri şeklinde tanımlanan bu kristal yapılar, oktahedral zincirlerin şekline ve her bir oktahedralin distorsiyonuna bağlı olarak farklı özellikler taşımaktadır. Oktahedronlar, anataz yapısında rutil yapıya göre daha çok distorsiyona uğramıştır. Anatazda rutil oranla Ti-Ti mesafesi daha uzun, Ti-O mesafesi daha kısadır. Rutil yapıda her bir oktahedron on tane komşu oktahedron ile temas eder. Anataz yapıda ise her bir oktahedronun sekiz komşusu vardır. Bu farklılıklardan dolayı, anataz ve rutil arasındaki elektronik bant yapıları farklıdır (Baylan, 2011).

**Şekil 2. 14.** TiO<sub>2</sub>'nin farklı kristal fazlarının gerçek görüntüleri ve kristal yapıları

TiO<sub>2</sub>'nin rutil fazı yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ancak nanoboyutta anataz ve brokit fazı daha yaygındır. Sıcaklık uygulamasıyla birlikte anataz-brokit-rutil, brokit-anataz-rutil, anataz-rutil ve brokit-rutil dönüşümleri oluşmaktadır. Anataz fazından rutil faza dönüşümlerde partikül boyutu artmaktadır (Baylan, 2011).

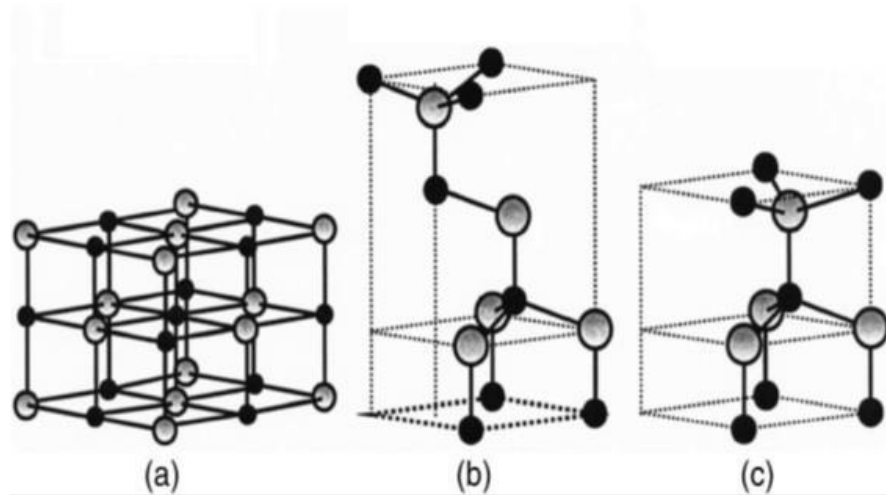
#### 2.4.3. ZnO'nun kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri

ZnO, TiO<sub>2</sub> gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Yüksek teknoloji gerektiren uygulamaları nedeniyle en kullanışlı metal oksit yarı iletken malzemelerden biridir. Sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı elektronik, piezo elektrik, optik cihazlar, sensörler, antibakteriyel uygulamalar ve güneş pilleri gibi birçok alanda sıkça kullanılmaktadır.

ZnO, periyodik cetvelde II-IV grubu yarı iletkenidir. Geniş bant aralığına (3,4 eV) sahip olan ZnO'nun kristal hali hegzagonal würtzite yapısıdır. Kristal yapılar;

- Kübik kaya tuzu
- Kübik çinko sülfür
- Hegzagonal würtzite

olarak üçe ayrılır (Topkaya, 2014; Kılıç, 2018).



Şekil 2. 15. ZnO kristal yapıları a) Kaya kübik tuzu b) Kübik çinko sülfür c) Hegzagonal würtzite (Kasapoğlu, 2014)



ZnO, doğada en kararlı olarak würtzite kristal yapısında kristallenir. Bu hegzagonal sıkı paket birim hücrelerinde dört atom vardır ve bunların ikisi anyon, ikisi katyondur. Her bir anyon, bir dörtyüzlünün köşelerindeki dört katyonla çevrilidir. Bu koordinasyon,  $sp^3$  kovalent bağlanmanın bir özelliğidir. Bunun sonucunda bu tür malzemeler önemli iyonik karaktere sahiptirler (Kasapoğlu, 2014; Topkaya, 2014; Yeşiltepe, 2017).

ZnO, oda sıcaklığında beyaz renk olup farklı sıcaklık değerlerinde rengi değişmektedir. ZnO geniş bant aralığına sahip olduğundan, diğer yarı iletkenlere göre daha büyük bağlanma enerjisine sahiptir. 60 MeV bağlanma enerjisine sahip olduğundan dolayı ZnO yüksek sıcaklıklarda verimli ışımalar gösterir (Kasapoğlu, 2014; Kılıç, 2018)

**Tablo 2.2.** ZnO' nun yapı parametreleri

<b>ZnO Özellikleri</b>	
<b>Kristal Yapı</b>	Wurtzite
<b>Atom Ağırlığı</b>	81,048 g/mol
<b>Örgü Sabiti (a)</b>	3,25 Å
<b>Örgü Sabiti (b)</b>	5,12 Å
<b>Yoğunluk</b>	5,606 g/cm <sup>3</sup>
<b>Isı Sığası</b>	40,3 j/mol.K
<b>Ergime Noktası</b>	1975 C
<b>Enerji Boşluğu</b>	3,4 eV

#### **2.4.4. Anodik oksidasyon yöntemi ve titanyum anodizasyonu**

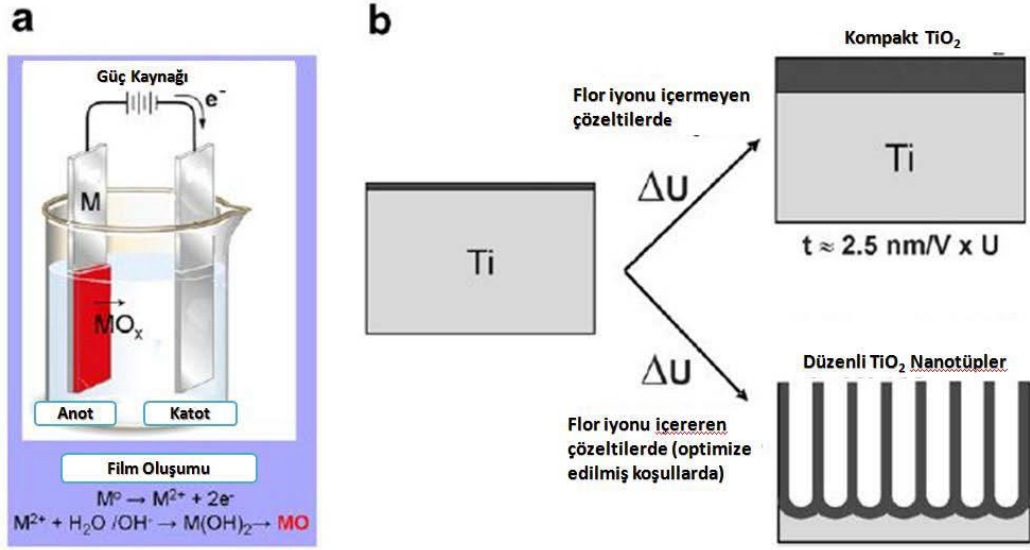
Anodik oksidasyon işlemi, metal yüzeyler üzerinde koruma amaçlı ya da dekoratif amaçlı oksit film oluşturulan elektrolit bir işlemdir. Anodik oksidasyon sistemi, elektrolit içindeki anot ve katot ve bağlı oldukları bir doğru akım (DC) güç kaynağından oluşmaktadır. Anot olarak titanyum levha, katot olarak da Pt kullanılmaktadır. Anot ve katot elektrolit içine yerleştirilip güç uygulandığında elektronlar, elektrolitten anota doğru hareket ederler. Yüzeyden ayrılan metal atomları, elektrolitteki oksijen iyonlarıyla tepkimeye girer ve oksidasyon reaksiyonu sonucunda metal oksit oluşur. Anodik oksidasyon işlemi, sabit voltaj ya da sabit akım uygulanarak gerçekleştirilir (Macak vd., 2007; Seçkin, 2010; Arslan, 2013; Sarıca, 2016).

Anodik oksidasyon yönteminde eğer elektrolit içerisinde florür iyonları yer alırsa ve uygun anodizasyon şartları uygulanırsa, titanyum üzerinde düzgün tüp formunda nano yapılar ya da nano gözenekli yapılar elde edilebilmektedir (Baylan, 2011).

Nanotüp ifadesi ilk olarak 1991 yılında karbon nanotüplerin sentezlenmesiyle başlamıştır. Nanotüplerin faydalı bir şekilde kullanılabilmesi için, düzenli bir dizilim halinde olmalıdır. Bunun için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazılarına örnek sol-jel yöntemi, sprey-proliz yöntemi, iyon demeti yöntemi, X-ışını yöntemi ve anodik oksidasyon yöntemi verilebilir. Aralarında en ucuz ve en basit olan yöntem anodik oksidasyon yöntemidir. Tüp formunda yapı ile yüksek yüzey alanı elde edilmesi, çalışmalarda büyük avantaj sağlamaktadır. Büyütülen nanotüplerin amorf ya da kristal yapıda olması anodik oksidasyon sırasında uygulanan potansiyele ve anodizasyon süresine bağlıdır. Bu koşullara göre yapı, amorf, anataz ve anataz-rutil şeklinde olabilir (Castaneda vd., 2002; Mor vd., 2006; Seçkin, 2010; Baylan, 2011).

TiO<sub>2</sub> nanotüpler üstün optik özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılmaktadır. 1999'da Zwillig ve arkadaşları, içeriğinde flor iyonu olan asidik elektrolit kullanılarak yaptıkları anodizasyon işlemi sonucunda gözenekli TiO<sub>2</sub> yapılar elde etmişlerdir. 2001 yılında ise, Gong ve arkadaşları, seyreltik HF elektroliti kullanarak yaptıkları anodizasyon işlemiyle yüksek yoğunluklu TiO<sub>2</sub> nanotüpler elde etmişlerdir (Baylan, 2011).

Şekil 2.16'da flor iyonlarının olmadığı elektrolit içinde yapılan anodik oksidasyon sonucunda meydana gelen kompakt oksit tabakası ve flor iyonlarının olduğu elektrolit içinde yapılan anodik oksidasyonun sonucunda meydana gelen tüp formunda yapı gösterilmiştir.



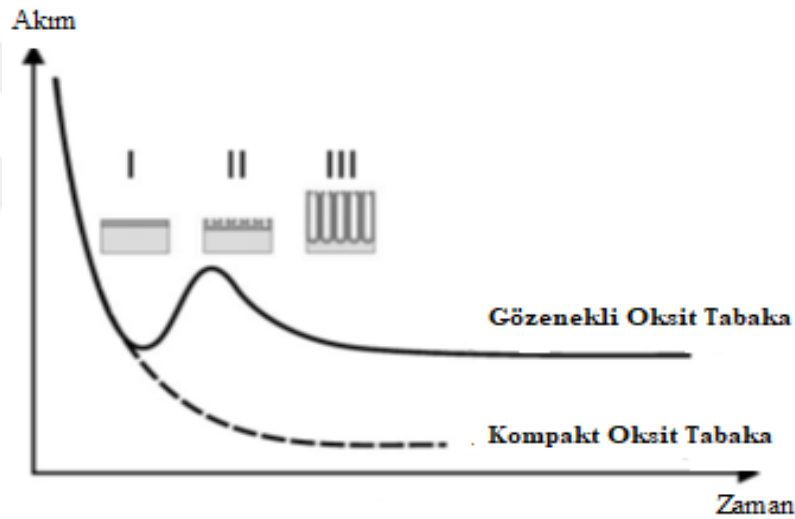
Şekil 2. 16. a) Anodik oksidasyon işleminin şematik gösterimi b) Flor iyonu ile hazırlanmış ve flor iyonu ile hazırlanmamış elektrolitlerde anodik oksidasyon sonucu oluşan yapı (Seçkin, 2010)

Titanyum yüzeyinde gerçekleşen anodik oksidasyon işlemi sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (Macak vd., 2007; Seçkin, 2010; Sarıca, 2016).



Florür iyonu içermeyen elektrolit içinde yapılan anodik oksidasyon sonucu metal yüzeyinde yoğun bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu süreçte metal,  $O^{2-}$  ve  $OH^-$  iyonları ile etkileşir ve yüzeyde oksit film meydana gelir. Florür iyonu içeren elektrolitlerde ise, oluşan oksit tabakasıyla florür iyonları reaksiyona girer. Bunun sonucunda  $TiF_6^{-6}$  yapısı oluşur. Bu yapılar, küçük iyon yarıçapları neticesinde büyüyen  $TiO_2$  kafeslerine girer ve oksit içerisine taşınıp, oksit tabakasının çözünmesini sağlarlar. Başlangıçta metal yüzeyinde pasif bir oksit film oluşur. Bu film metalin hızlı çözünmesine engel olur. Bu sebepten dolayı, oksit tabakası oluşum hızı, çözünme hızından büyük olmalıdır ve bu tip elektrolitler kullanılmalıdır (Macak vd., 2007; Baylan, 2011).

Florür içeren elektrolitlerde gerçekleştirilen anodik oksidasyonun akım yoğunluğu-zaman eğrileri farklılık gösterir. “Denk. 2.11” deki reaksiyon gerçekleşirken, bir değerden logaritmik bir düşüş gerçekleşir ve yoğun bir oksit oluşumu gerçekleşir. Kısa bir süre sonra akımda tekrar bir yükseliş gözlenir ve o anda “Denk. 2.12” deki reaksiyon gerçekleşir. Bunu sonucunda kimyasal çözünme başlar ve yüzeyde gelişigüzel dağılmış gözenekler oluşur. Akım artışının nedeni, gözeneklerin oluşmasıyla birlikte aktif yüzey alanının artmış olmasıdır. Akabinde, akımda bir dengelenme görülür. Dengelenmiş akımla birlikte gözenekler büyümeye başlar. Sonuç olarak düzenli nanotüp dizileri oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar sırasında ayrıca bir kimyasal çözünme gözlenmektedir. Tüplerin büyüebilmesi için büyüme hızının kimyasal çözünmeden daha yüksek olması gerekmektedir (Macak vd., 2007; Seçkin, 2010).



Şekil 2.17. TiO<sub>2</sub> nanotüp dizilerinin zamana bağlı akım yoğunluğu grafiği (Arslan, 2013)

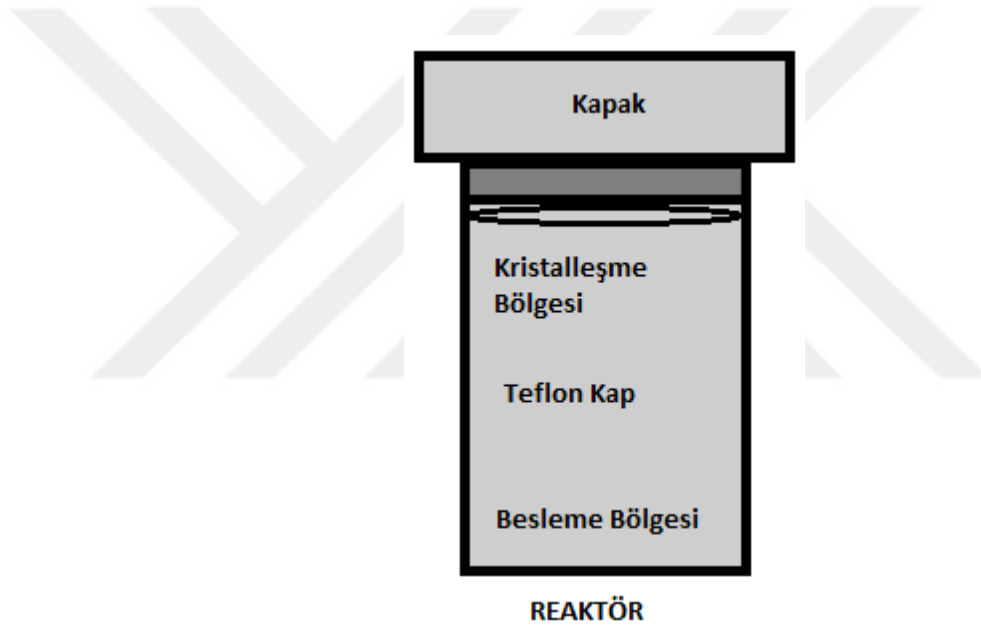
#### 2.4.5. Hidrotermal yöntem

Sulu çözücülerin ve minerallerin bulunduğu ortamda, normal şartlarda çözünmeyen maddelerin yüksek basınç ve sıcaklıkta çözüldüğü ve yeniden kristalleştiği sürece hidrotermal yöntem adı verilir. Hidrotermal yöntem, inorganik nanoyapılı malzemelerin sentezi için basit ve düşük maliyetli bir tekniktir. Bu işlem, bir reaksiyon sisteminde (otoklav), suyun kaynama noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta ve çözelti içinde çözülmüş maddenin kristalleşmesini indükleyebilen bir basınçta sulu bir çözeltiyi içerir. Bu yöntemde, su yüksek sıcaklık ve yüksek basınç ortamı oluşturmak için önemli bir rol

oyunar. Sistem ısıtıldığında, buhar basıncı artar, daha sonra solüsyondaki iyon ürünlerini arttırır. Bu koşullar altında, iyon ürünleri, oda sıcaklığında su içinde çözünmeyen kristal oluşumu ile sonuçlanan bir yeniden kristalleştirme işlemine tabi tutulur (Wang, 2007; Karakurt, 2017; Güller, 2018).

‘Hidrotemal’ terimi ilk defa İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison tarafından 19. yy.’ın ortalarında kullanılmıştır. Murchison, değişik kayaç ve minerallerin oluşmasında yüksek basınç ve yüksek sıcaklıktaki suyun etkisi olduğunu savunmuştur. 1839 yılında, Alman kimyacı Bunsen, kalın duvarlı cam tüplerin içinde 100 bar basınç ve 200 C sıcaklık altında sulu çözeltileri kullanarak baryum karbonat ( $BaCO_3$ ) ve stronsiyum karbonat ( $SrCO_3$ ) kristallerini üretmiştir. 1845 yılında ise K.F.E. Schafthoul hidrotermal yöntemle silisik asitten kuartz üretmiştir. Daha sonra, özellikle Avrupa’daki birçok bilim adamı bu yöntemle farklı mineralleri üretmeye başlamıştır. Başlangıçta, hidrotermal yöntemle olan ilgi, yalnızca yeryuvarlarının faz ilişkilerini veya jeokimyasını araştırmak yerine, belirli minerallerin veya doğal minerallere benzer bileşiklerin üretilmesinde olmuştur. Daha sonra hidrotermal koşullar kullanıldığında, kayaların ve minerallerin oluşumuna neden olan doğal süreçlerin taklit edilmesi mümkün olduğu anlaşılmıştır. Hidrotermal yöntemin ticari kullanımının yaygınlaşması 1930’lu yıllardan sonra başlamıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında kuartz ihtiyacının artması sebebiyle hidrotermal yöntemle zeolit de üretilmeye başlanmıştır. 1950’li yıllarda daha yüksek basınç ve sıcaklıkla çalışan yeni cihazların üretilmesiyle, doğada bulunmayan çok sayıda bileşiğin kristalleri üretilmiştir. 1970’li yıllarda ise, fotoyarıiletken, ferromanyetik, piezoelektrik ve ferroelektrik yeni malzemeler sentezlenmeye başlanmıştır. Bu yüzden hidrotermal teknolojinin popüleritesi artmıştır. 1980’li yıllarda daha büyük kuartz kristallerinin üretime ihtiyacı ortadan kalktıktan sonra bu konudaki araştırmalar üzerindeki ilgi azalmıştır. Bu yüzden hidrotermal yöntemde farklı değişikliklere gidilmiştir ve sudan farklı çözücülerin kullanıldığı solvotermal teknik geliştirilmiştir ve yeni reaktörler üretilmiştir. 2000’li yıllarda hidrotermal yöntemle nanomalzemeli ürünler üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde hidrotermal yöntem, organik kimya, malzeme bilimi ve biyoteknoloji gibi çeşitli bilim dalları tarafından çeşitli amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Byrappa ve Yoshimura, 2013; Ateş, 2012; Karakurt, 2017).

Hidrotermal yöntem, sulu çözeltilerdeki düşük sıcaklıklarda çalışırken yüksek reaksiyon oranları, daha iyi çekirdeklenme, boyut dağılımı ve parçacıkların şekli ve büyüklüğü kontrolünü sağladığı için literatürde bugüne kadar bildirilen diğer birçok teknikler üzerinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Metaller, metal oksitler, yarı iletkenler, metal sülfürler ve karbon nanotüpler bu teknik kullanılarak sentezlenebilir. Kapatma maddeleri, yüzey aktif maddeler ve diğer organik moleküller genellikle yüzey değişikliği için kullanılır. Reaksiyonlar, aşındırıcı çözücülere karşı yüksek direnç göstermesi gereken otoklav, basınçlı kap ve yüksek basınçlı bir reaktörde gerçekleştirilir. Kaplamanın korozif bölgeden korunması için genellikle bir teflon astarı kullanılır (Byrappa ve Adshiri, 2007; Wang, 2007; Güller, 2018; Tekeli, 2018).



Şekil 2. 18. Hidrotermal otoklav sistemi (Çelik, 2017)

#### 2.4.6. TiO<sub>2</sub> / ZnO kompozit nanoyapılar

BDGP'lerin bileşenleri arasında, araştırmaların çoğu, elektron taşıma malzemesi olan fotoanot üzerinden yapılmıştır. Yani BDGP'lerin özelliklerini belirleyen en önemli faktör, foto anodu oluşturan yarı iletken oksidin optik ve elektriksel özellikleridir (Abrari vd., 2019).

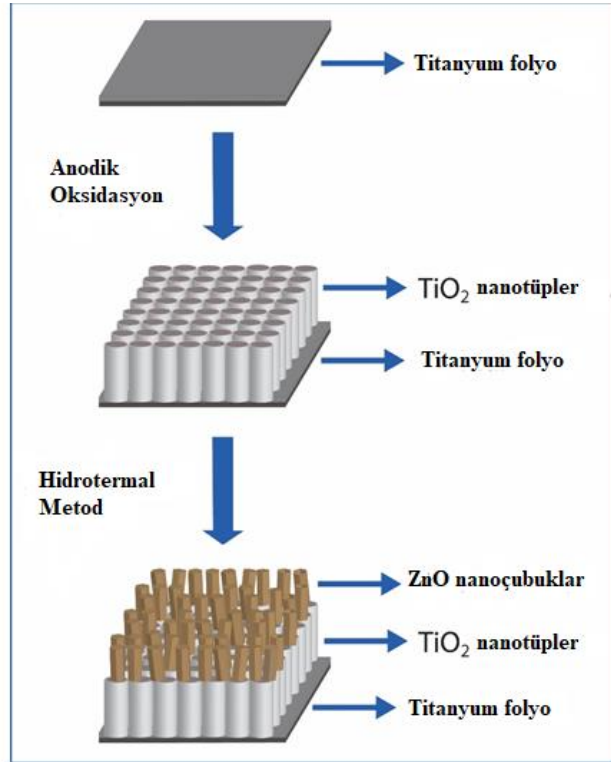
Kompozit malzeme, iki veya daha fazla malzemenin bir kombinasyonudur. BDGP'lerin performansının artırılmasındaki en büyük etkenlerden biri metal oksitlerin kompozit yapılarının kullanılmasıdır. Nanokompozit malzemeler, basit üretim, düşük imalat

maliyeti ve çevre dostu olması gibi özelliklerinden dolayı çok sayıda avantaj sağlar. Araştırmacılar, nanokompozit özelliklerini ve nanokompozit malzemeleri kullanarak BDGP'lerin performansını arttırmak için en iyi nanomateryal kombinasyonunu bulmak için çalışmaktadırlar. Birçok kompozit yapının arasında  $TiO_2/ZnO$ , BDGP'ler için mükemmel bir bileşik olarak ortaya çıkmıştır.  $TiO_2$  kullanımı, bol bulunması, düşük üretim maliyeti, yüksek yüzey alanı, yüksek boya yüzeye tutunma kabiliyeti, yüksek kimyasal kararlılık ve daha uzun elektron ömrü özellikleri nedeniyle avantajlıdır.  $ZnO$ , hızlı mobilite özelliklerine sahiptir, daha iyi boya absorpsiyonu için kolayca sentezlenebilir, toksik olmayan ve nanokristalli parçacıklardır (Boro vd., 2018).

$TiO_2$ 'nin  $ZnO$  ile entegrasyonunun,  $TiO_2$ 'nin yüksek reaktivite potansiyelini ve  $ZnO$ 'nun yüksek elektron hareketliliğini kullandığı ve buna karşılık gelen iletkenlik ve valans bandı arasındaki elektron – boşluk transfer işleminin geliştirildiği gözlemlenmiştir. BDGP'lerde  $TiO_2/ZnO$  elektrotlarının birleşimi akım taşıyıcısının ayrılmasını kolaylaştırır ve hücre performansını artırır. Daha fazlası, yeniden boyutlandırılabilir fizikokimyasal özellikler ve yüksek aktiviteler nedeniyle,  $TiO_2$  ve  $ZnO$  yarı iletken nanomalzemeler birlikte güneş pillerinin yüzey morfolojileri, boya soğurulması, kararlı, elektronik ve fotoelektrokimyasal özellikler üzerinden önemli etkiler göstermiştir.  $TiO_2/ZnO$  kompozit yapılarda  $ZnO$  kullanımı, rekombinasyon oranında düşüşe ve hücre performansında artışa yol açan elektrolit/elektrot arayüzünde enerji bariyeri oluşturmuştur (Boro vd., 2018).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, ZnO nanoçubuk/ TiO<sub>2</sub> nanotüp hibrit nanokompozit (TZN) fotoanotlar üretilerek BDGP yapımı amaçlanmıştır. TZN fotoanot üretimi için ilk olarak titanyum folyolar üzerine anodik oksidasyon işlemi uygulanarak TiO<sub>2</sub> nanotüp dizileri (TND) oluşturulmuştur. Daha sonra TND'lerin üzerine hidrotermal yöntemle ZnO nanoçubuklar dekore edilmiştir. Aşağıdaki şekilde TZN fotoanotların üretim aşamaları görülmektedir.



Şekil 3. 1. TZN fotoanotların üretim süreci

#### 3.1. Numune Hazırlama

İlk olarak titanyum folyolar (0,25 kalınlık, %99,7 saflık, Sigma Aldrich) 1,3x2,5 cm. boyutlarında kesilmiştir. Daha sonra, ultrasonik banyoda otuzar dakika sırasıyla aseton, 2-propanol ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Temizleme işleminde Merck markalı CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (Aseton) ve CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub> (2-propanol) kullanılmıştır. Temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo Şekil 3. 2'de gösterilmiştir.



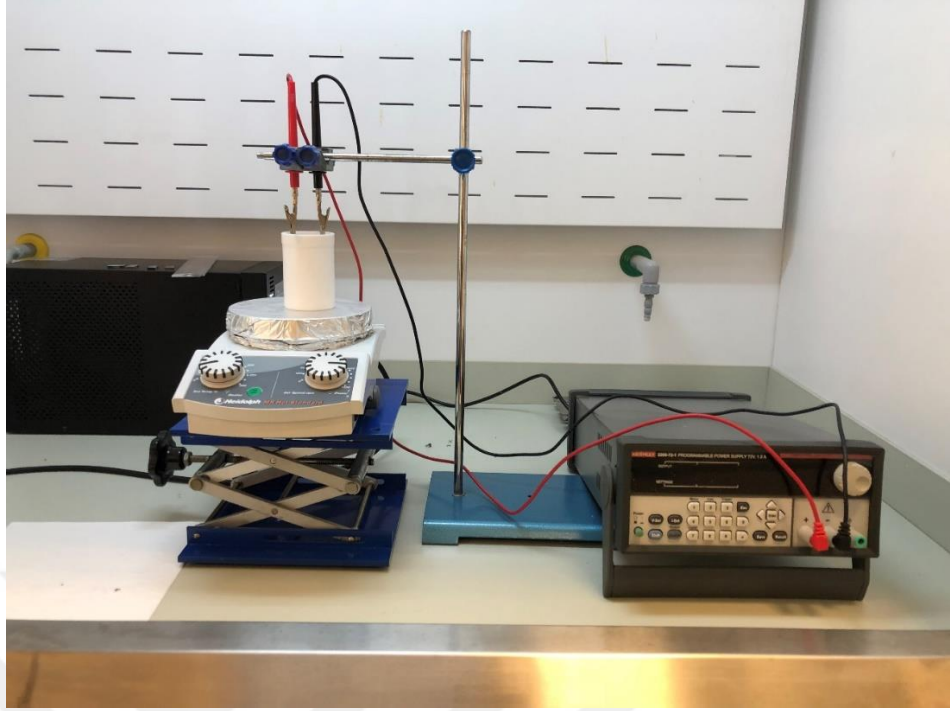


Şekil 3. 2. Temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo

Temizleme işlemi sonrası titanyum folyolar azot gazı ile kurutularak anodik oksidasyon için hazır hale getirilmiştir.

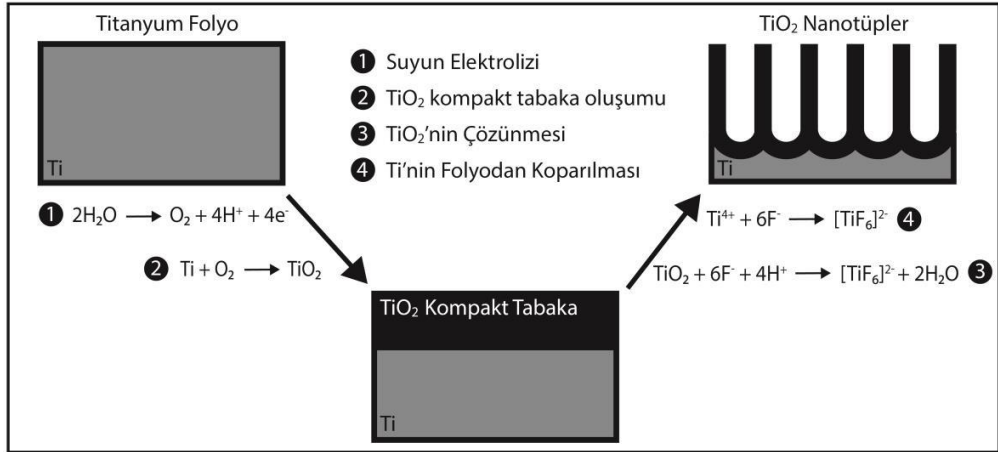
### 3.2. Anodik Oksidasyon Yöntemiyle TND'lerin Hazırlanması

Öncelikle anodik oksidasyon işlemi için elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. 0,4 gr (%0,4 wt) Amonyum Floride ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) (%98 saflık, Sigma Aldrich), 5 ml (%5 wt.) deiyonize su ve 85 ml (%94,6 wt.) Etilen Glikol (%99,8 saflık, Sigma Aldrich) içeren elektrolit çözeltisi hazırlanarak teflon kaba doldurulup karıştırma hızı 500 rpm (revolutions per minute) olmak üzere 20 dk. karıştırılmıştır. Karşit elektrot olan Pt (%99,9 saflık, Sigma Aldrich) ve çalışma elektrotu olan titanyum folyo elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Anodik oksidasyon işlemleri, oda sıcaklığında 3 saat boyunca 30 V gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Anodik oksidasyon sonrası oluşturulan TND'ler, tüpler üzerindeki kalıntıları ortadan kaldırmak için ultrasonik banyoda 2 dk. Sigma Aldrich marka  $\text{CH}_4\text{O}$  (metanol) ile temizlenmiştir. Daha sonra azot gazı ile kurutulmuştur. Anodik oksidasyon yapımında kullanılan anodizasyon düzeneği Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3. 3. Anodizasyon düzeneği

Şekil 3.4'de ise anodik oksidasyon sürecinde TND'lerin oluşum mekanizması görülmektedir.

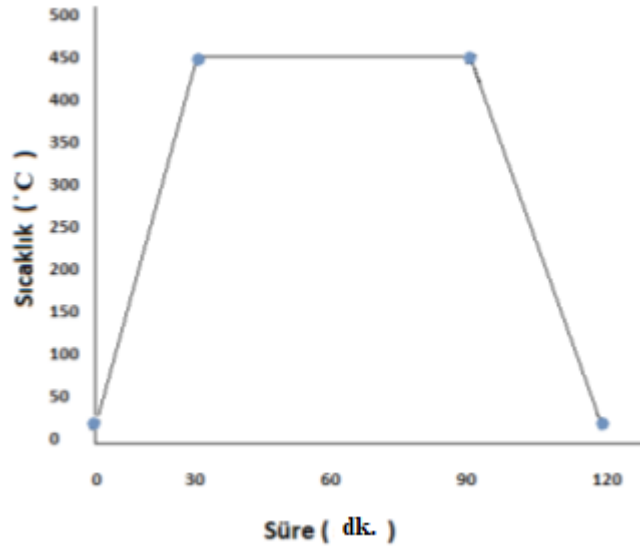


Şekil 3. 4. TND'lerin oluşum mekanizması (Çırak vd., 2017)

Amorf yapıdaki TND'lerin anataz fazına geçmeleri için 1 saat boyunca 450 C'de Şekil 3.4'de gösterilen kül fırınında tavlama yapılmıştır.



Şekil 3. 5. Kül fırını



Şekil 3. 6. TND'lerin tavlama aşamasındaki sıcaklığın zamana bağlı değişimi (Çırak, 2016)

### 3.3. Hidrotermal Yöntemle TZN'lerin Hazırlanması

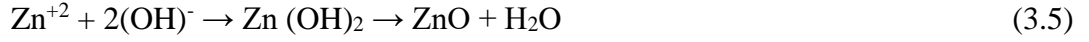
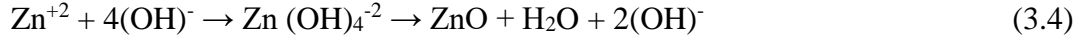
Anataz fazdaki TND'lerin yüzeyinde ZnO nanoçubuklar oluşturmak için hidrotermal yöntem uygulanmıştır. 20 ml deiyonize suya 0,1 M (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (çinko nitrat) ve hidroksil(OH<sup>-</sup>) (%98 saflık, Sigma Aldrich) ve 0.1 M C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (heksametilenetetramin-HMT) (%99,7 saflık, Sigma Aldrich) eklenerek farklı beherlerde hazırlanmıştır. Çözeltiler 1000 rpm karıştırma hızında 10 dk. boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. TND'ler, teflon kaplı(otoklav) paslanmaz çelik hidrotermal reaktöre (DAB-2, Berghof GmbH) yerleştirilmiştir. Hidrotermal işlemler, 4 saat boyunca farklı sıcaklıklarda (50 C, 70 C, 90 C, 110 C, 130 C) gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlemden sonra TZN yapılar deiyonize su ile yıkanıp azot gazı ile kurutulmuştur. TZN yapıları oluşturmak için kullanılan hidrotermal düzeneği Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3. 7. Hidrotermal düzeneği

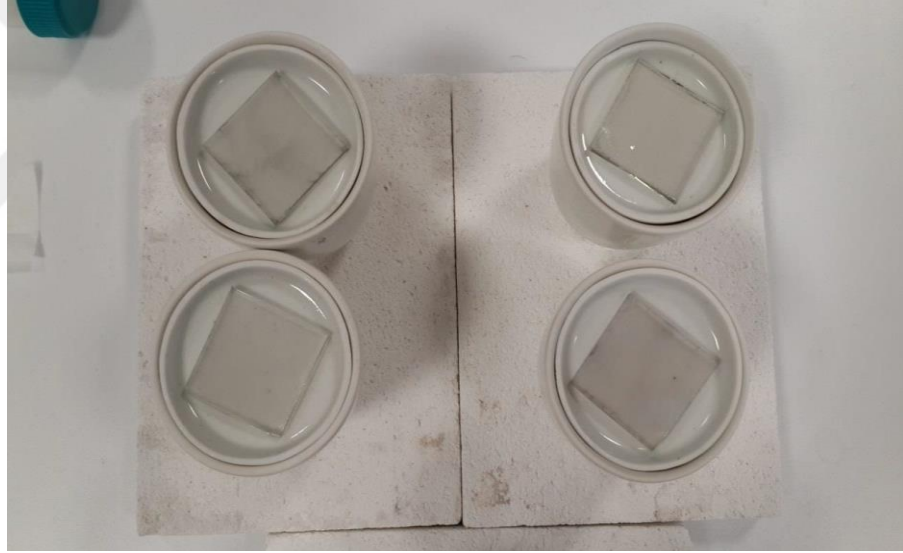
Hidrotermal düzeneği içinde ZnO nanoçubukların büyüme reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Demir, 2018).





### 3.4.BDGP'nin Montajı ve Performans Testleri

İlk olarak, Ru esaslı ticari N719 (Sigma Aldrich) boyasıyla 0,05 mM etanol çözeltisi hazırlanmıştır. TZN fotoanotlar 12 saat boyunca bu çözeltiliye yatırılarak karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra TZN fotoanotlar, serbest haldeki boya moleküllerini uzaklaştırmak için etanolde durulanmıştır. 2,5x2,5 cm boyutlarında kesilen FTO'lar, ultrasonik banyoda 30 dk boyunca sırasıyla aseton, 2-propanol ve deiyonize su ile temizlenmiştir. Sonrasında FTO camına (Sigma Aldrich, ~13 Ω/sq) Platisol T (Solaronix) sürülmüştür ve hava ortamında 450 C'de 10 dakika boyunca bekletilmiştir.

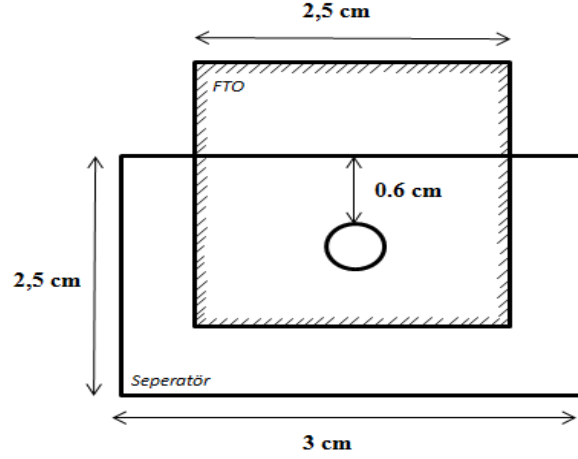


**Şekil 3. 8.** Pt kaplanmış FTO

Boyaya duyarlı TZN fotoanotlar ve Pt/FTO karşıt elektrotları, 60 µm kalınlığındaki dolgu maddesi (Solaronix) yerleştirilmiştir. Son olarak, I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redoks çifti (Hi-30, Solaronix) hücreye enjekte edilmiştir.

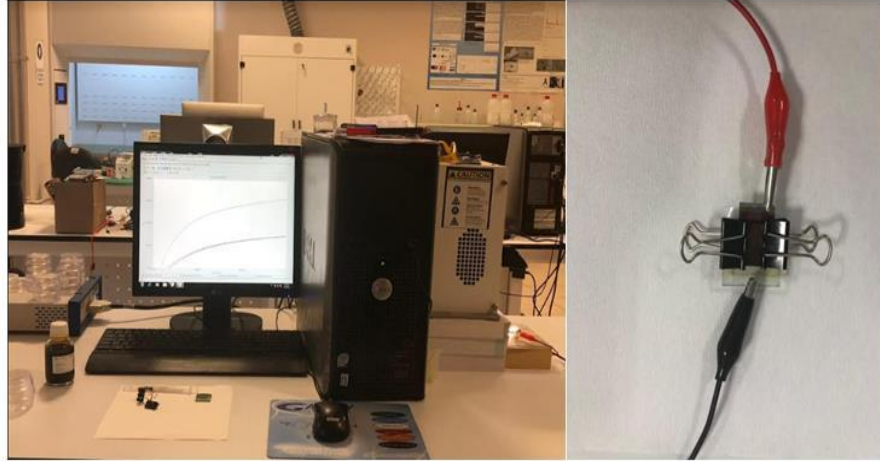
BDGP, TZN, boya ile duyarlaştırılmış çalışma elektrotu, Pt ile kaplanmış FTO karşıt elektrot ve aralarına enjekte edilen I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> elektrolitin üst üste yerleştirilmesiyle oluşturulur. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrotun birbirlerine temasını engellemek amacıyla 60 µm kalınlığındaki Surlyn film (Solaronix), 2,5 x 3 cm ebadında kesilmiş

ve Şekil 3.8’de görüldüğü gibi bir delik açılmıştır. TZN ve FTO/Pt arasına ince uçlu enjektör yardımıyla elektrolit enjekte edilmiştir.



Şekil 3. 9. BDGP'nin şematik gösterimi (Demir, 2018)

BDGP'nin performans testleri, akım-gerilim ölçüm cihazı (Keithley 2400), EIS ölçümlerinde kullanılan potansiyostat/galvanostat (Gamry-Interface 1000) ve ışık kaynağı olarak kullanılan solar simülatör (ABET 10500) ile yapılmıştır.



Şekil 3. 10. BDGP performans testlerinin yapıldığı deney düzeneği ve montajlanan BDGP örneği

Akım-gerilim (I/V) eğrisi, güneş pilinde TZN yapıların fotoanot performansının nasıl olduğunu göstermektedir. Güneş pili I/V eğrileri, AM 1.5 G standardında filtre kullanılarak  $100 \text{ mW/cm}^2$  aydınlatma koşullarında solar simülatör kullanılarak oluşturulmuştur. Güneş piline Keithley 2400 cihazı ile gerilim uygulanmış ve belirli



aralıklardaki akım değerleri kaydedilmiştir. Bu veriler ışığında I/V eğrileri elde edilmiştir ve  $P_{max}$ ,  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , FF ve  $\eta$  değerleri hesaplanmıştır.

Daha sonra güneş pili Gamry-Interface 1000 potansiyostata bağlanmış ve EIS lmleri  $10^{-2}$ - $10^5$  Hz frekans aralığında 10 mV AC kullanılarak bulunmuştur. EIS değerleri, bize BDGP'deki rekombonasyon sürecini ve yük değerlerini göstermektedir.

### 3.5.Karakterizasyon

#### 3.5.1. X-ışını difraktometresi analizi

Oluşturulan TZN fotoanotların faz analizleri Cu-K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ , 45 mV ve 40 mA) kullanılarak 2° döndürme hızıyla 10°-90° aılları arasında X-Ray difraktometresiyle (XRD) (PANalytical, Empyrean) ile yapılmıştır.



şekil 3. 11. XRD spektrometresi

#### 3.5.2.Taramalı elektron mikroskobu analizi

Farklı hidrotermal sıcaklıklarında oluşturulan TZN fotoanotların yüzey morfolojisi, salınımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FESEM, FEI Quanta 450) kullanılarak analiz edilmiştir. Aynı zamanda enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDS) lmleri de alınmıştır.



Şekil 3. 12. SEM ve EDS

### 3.5.3. Atomik kuvvet mikroskobu analizi

TZN yapıların yüzey pürüzlülüğünü analiz etmek için temassız modda  $5 \times 5 \mu\text{m}$ 'lik bir yüzey alanından atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak yüzey topografya verileri alınmıştır.



Şekil 3. 13. AFM cihazı



#### **3.5.4. X ışını fotoelektron spektrometresi analizi**

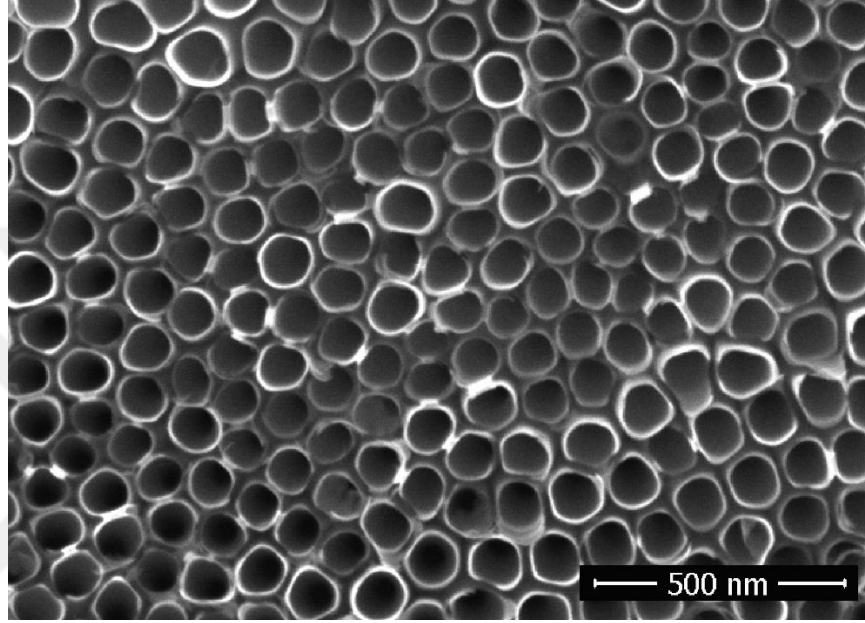
Elemental analizler, monokromik bir Al anot x-ışını tabancası (1486,6 eV) kullanılarak, x-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) sistemi (Thermo Scientific, K-Alpha) ile yapıldı. Spektrumun bağlanma enerjileri, C1'in çekirdek seviyesi tepe pozisyonunun 284,8 eV'ye ayarlanmasıyla kalibre edildi.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

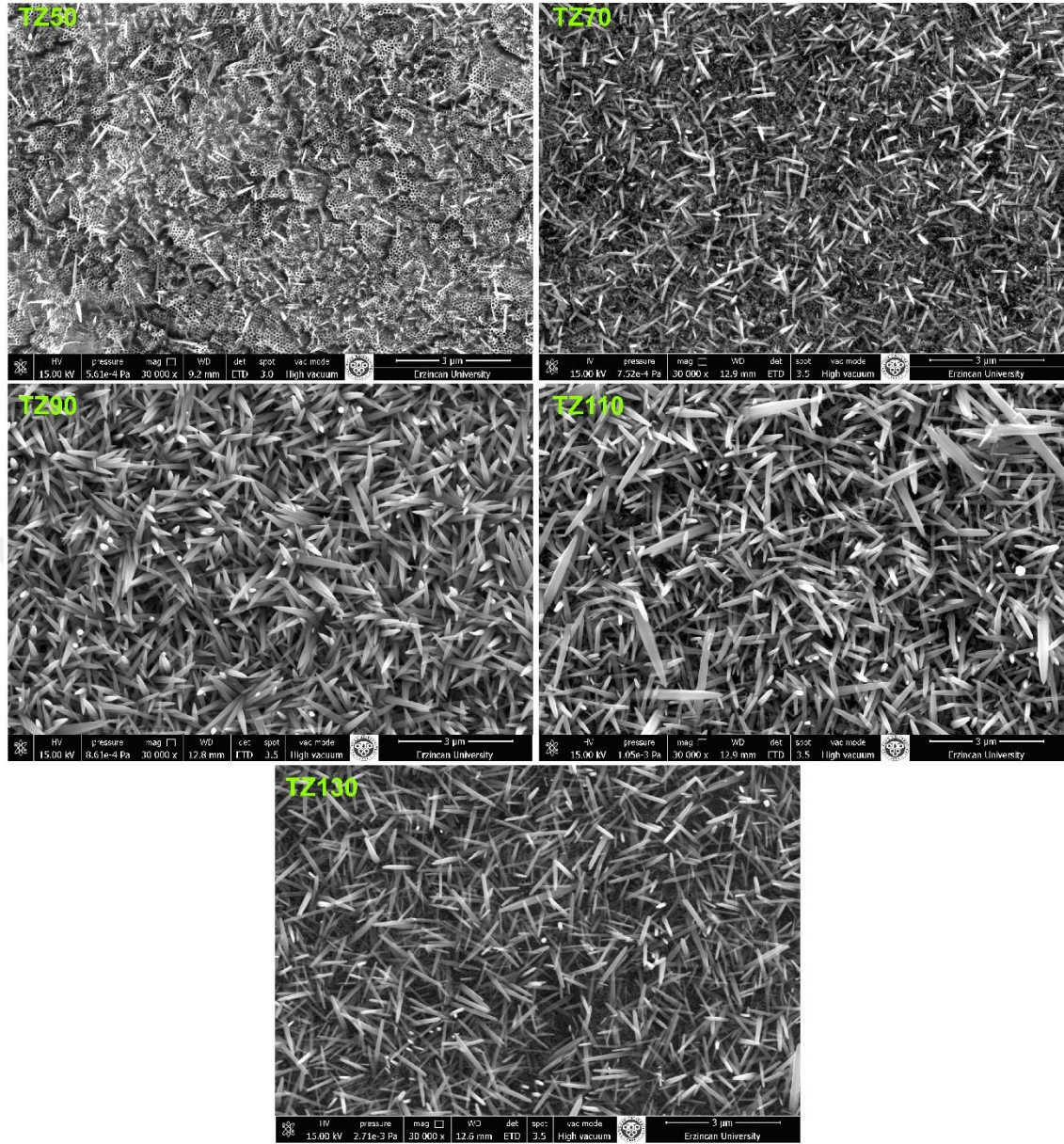
### 4.1. TiO<sub>2</sub> Nanotüp / ZnO Nanoçubuk Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Şekil 4.1 'de anodik oksidasyon yöntemi ile büyütülen TND'ler görülmektedir. TiO<sub>2</sub> nanotüplerin çapı ~90 nm, boyu ~4 µm'dir (Çırak vd., 2019).



Şekil 4. 1. TiO<sub>2</sub> nanotüp dizileri

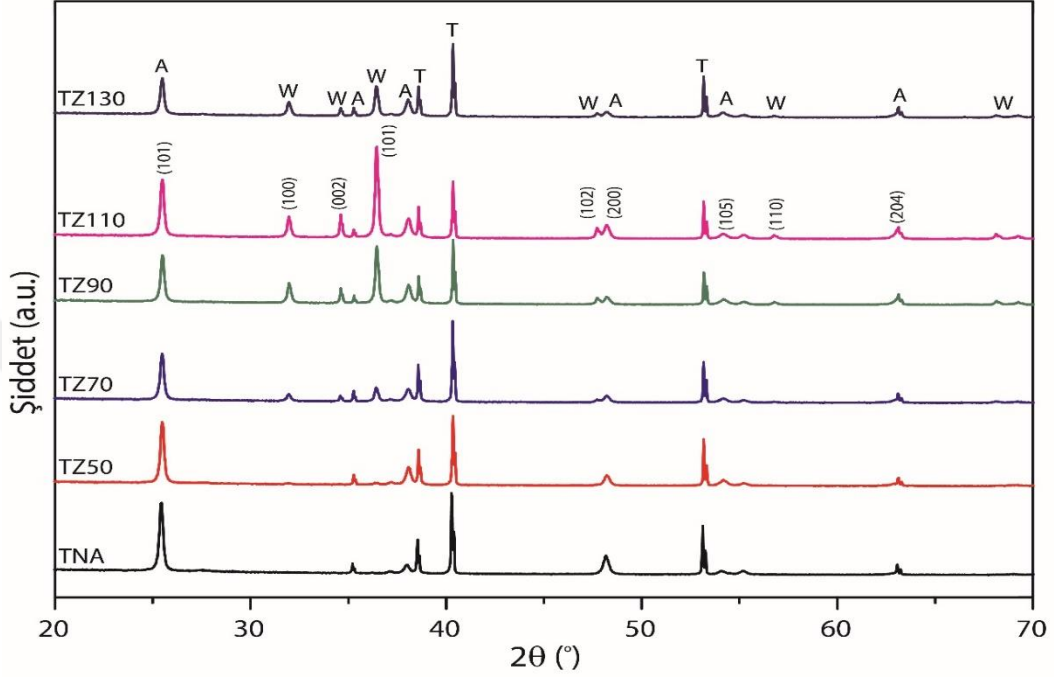
Şekil 4.2'de TZN yapıların yüzey morfolojisi görülmektedir. Şekil 4.2 'de sırasıyla 50 C, 70 C, 90 C, 110 C ve 130 C sıcaklıklardaki, 0,1 molar çinko nitrat heksahidrat ve heksametilenetramin öncü çözeltileri tarafından üretilen TZN fotoanotları görülmektedir. ZnO'nun hidrotermal sentezi sonucunda TND'lerin yüzeyinde çubuk şeklinde nanoyapılar oluşmuştur. ZnO nanoçubukların miktarı ve büyüklüğü, sıcaklık artışıyla birlikte yavaş yavaş artmıştır. TZN'de nanotüplerin yüzeyindeki ZnO oluşumunun TZ110'a kadar kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir. TZ130'da ise yüzey üzerinde oluşan ZnO nanoçubukların giderek azaldığı görülmüştür.



**Şekil 4. 2.** a) TZ50, b) TZ70, c) TZ90, d) TZ110, e) TZ130 fotoanotların SEM görüntüleri

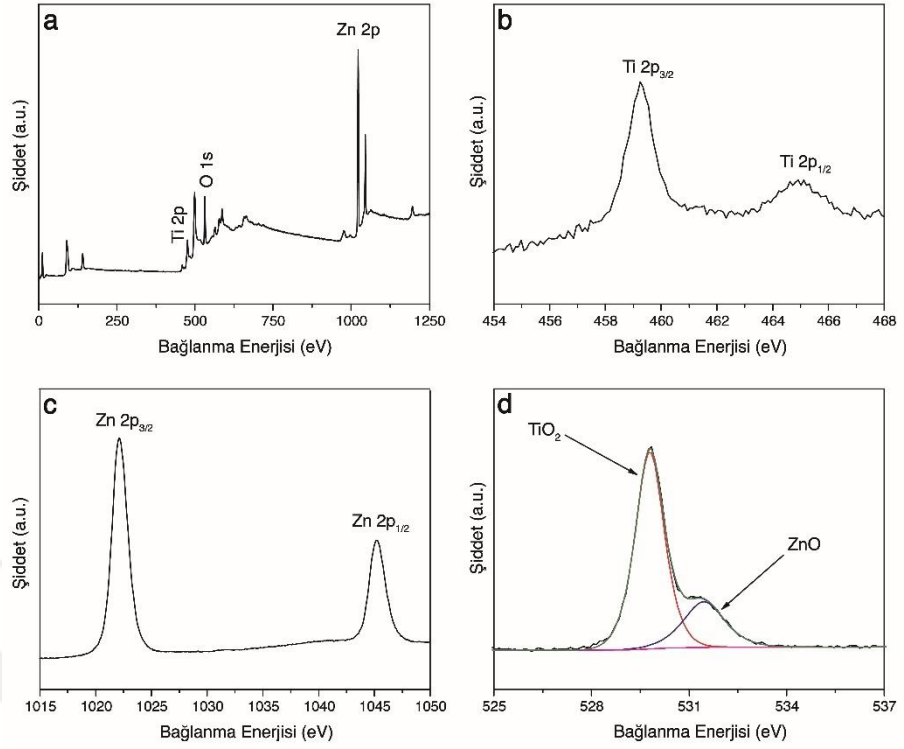
TND ve TZN fotoanotların kristal yapısı, XRD ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Şekil 4.3’de, TZN fotoanotların XRD spektrumları görülmektedir. TND’nin XRD şablonunda 25,35°, 37,92°, 48,12°, 54,07° ve 63,15° (2θ)’lik karakteristik anataz pikleri (101), (004), (200), (105) ve (204) düzlemlerine atanmıştır (JCPDS No.21-1272). Diğer kırınımalar titanyum folyodan (T) kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi, hem wurtzite (W) hem de anataz (A) kırınım pikleri, farklı hidrotermal sıcaklıkları için üretilen TZN fotoanotlarının XRD spektrumunda ortaya çıkmıştır. TZN fotoanotların XRD spektrumlarında 31,93°, 34,48°, 36,42°, 47,24° ve 56,81° (2θ)’lik kırınım açıları

hegzagonal wurtzite ZnO'nun (100), (002), (101), (102) ve (110) düzlemlerine aittir. (JCPDS No. 36-1451) (Çırak vd., 2019). ZnO'nun wurtzite piklerinin şiddetinin 110 C' ye kadar kademeli olarak arttığı ve 130 C'de azaldığı görülmektedir. Bu veriler SEM sonuçlarıyla uyuşmaktadır.



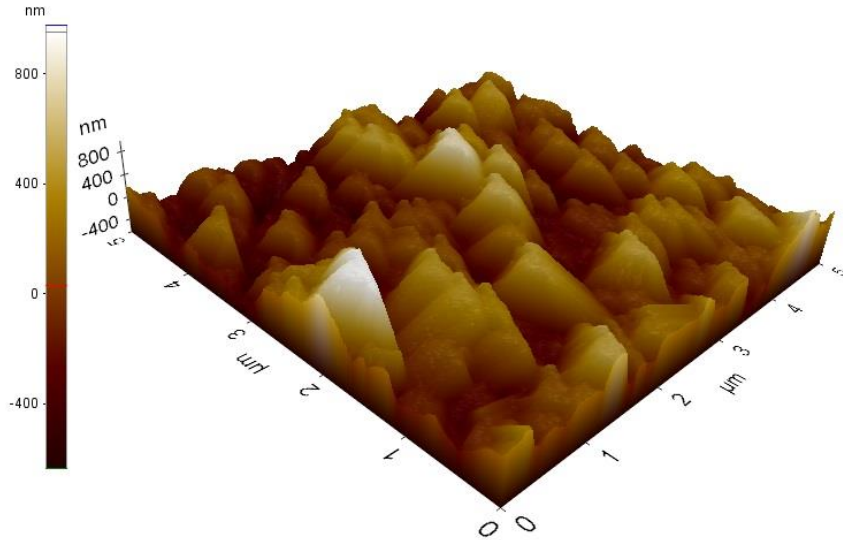
**Şekil 4. 3.** TND'lerin ve TZN fotoanotların XRD spektrumları (T: Titanyum, A: Anataz, W: Würtzite)

TZN fotoanot yüzeylerinin elementel bileşimi XPS tekniği ile incelenmiştir. Şekil 4.4 TZ130'un XPS tarama spekturumu (Şekil 4.4a) TZN fotoanotlarındaki T, Zn ve O elementlerinin varlığının bir başka kanıtıdır. Şekil 4.4b'de görüldüğü gibi, Ti 2p<sub>3/2</sub> piki 548,5 eV'de ve Ti 2p<sub>1/2</sub> piki 464,3 eV 'de bulunmaktadır. Bu durum Ti<sup>+4</sup> formunda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4c'de ise Zn 2p<sub>3/2</sub> ve Zn 2p<sub>1/2</sub> pikleri sırasıyla 1021,3 eV ve 1044,2 eV bağlanma enerjilerine sahip olduğu görülmektedir. Zn 2p pikleri arasındaki ayırım 22,9 eV olduğundan dolayı Zn'nin TZN fotoanotların yüzeyinde ZnO formunda olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.4d'de gauss fonksiyonları kullanılarak oksijen 1s pikleri fit edilmiştir. 529,9 eV'lik ilk ana pik TiO<sub>2</sub>'nin, 531,5 eV'lik omuz piki ZnO'nun oksijen atomlarına karşılık gelmektedir (Çırak vd., 2019).



Şekil 4. 4. XPS ölçüm spektrumları

Şekil 4.5 'te 130 C' de sentezlenmiş TiO<sub>2</sub> / ZnO nanokompozit yapıların yüzey morfolojisi AFM ile elde edilmiştir. Yüzey üzerinde oluşturulmuş olan nanoçubuklar net bir şekilde görülmektedir.

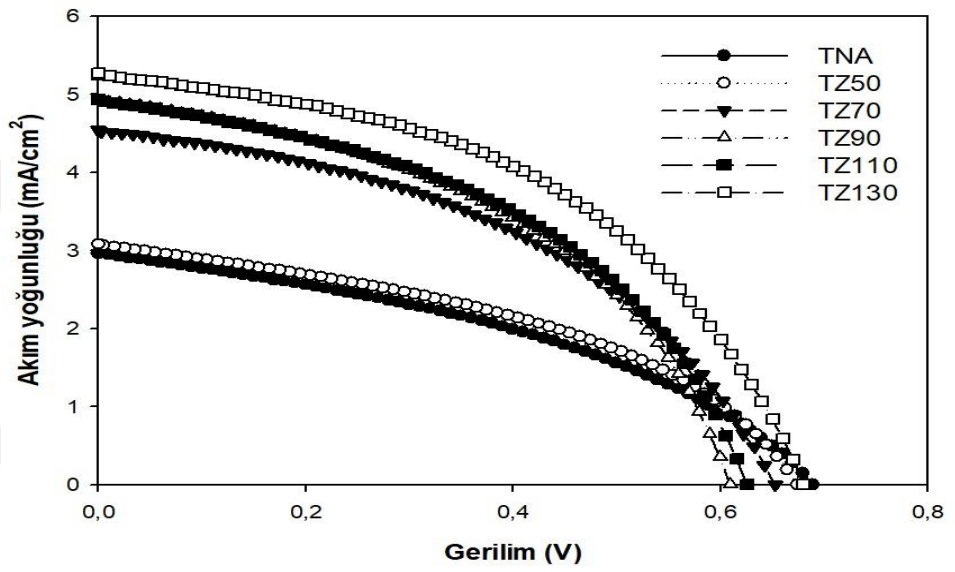


Şekil 4. 5. 130 C'de sentezlenmiş TiO<sub>2</sub>/ZnO nanokompozit yapının AFM görüntüsü



## 4.2. BDGP'lerin Güneş Pili Performansı

Hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpleri, sırasıyla 50 C, 70 C, 90 C, 110 C ve 130 C sıcaklıklarda TZ50, TZ70, TZ90, TZ110 ve TZ130 şeklinde adlandırılarak hidrotermal yöntemle ZnO nanoçubuklar üretilmiştir ve BDGP'lerin montajında kullanılmıştır. Şekil 4.6'da üretilen fotoanotların akım yoğunluğuna karşı voltaj (J – V) eğrileri görülmektedir. Tablo 4.1'de ise J<sub>sc</sub>, V<sub>oc</sub>, FF ve η parametreleri verilmiştir.



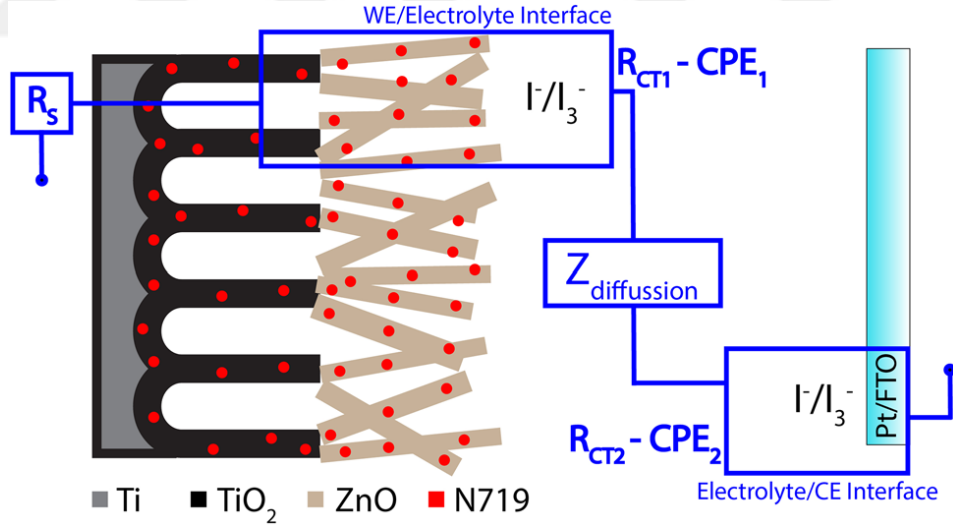
Şekil 4. 6. TND'nin ve farklı sıcaklıklarda hazırlanmış TZN fotoanotların J-V eğrileri

Tablo 4.1. TND ve TZN fotoanotlarından oluşturulan BDGP'lerin performans parametreleri

	J <sub>sc</sub> (mA / cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
<b>TND</b>	2,9	0,69	53	0,81
<b>TZ50</b>	3,1	0,68	52	0,87
<b>TZ70</b>	4,5	0,65	53	1,31
<b>TZ90</b>	4,9	0,61	54	1,37
<b>TZ110</b>	4,9	0,63	55	1,40
<b>TZ130</b>	5,3	0,68	56	1,67

Şekil 4.6’da hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO nanoçubukların  $J_{sc}$ ’si TZ130’a kadar artmıştır. TZN fotoanotların  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  ve  $\eta$  değerleri TZ130 için  $5,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0,68 \text{ V}$  ve  $\%1,67$  olarak ölçülmüştür. TND’lerin ZnO nanoçubukları ile farklı sıcaklıklarda dekore edilmesi sonucunda  $J_{sc}$  ve  $\eta$  değeri artmıştır.  $V_{oc}$  değeri TZ90’a kadar düşmüş, TZ110’dan sonra yükselmeye başlamıştır ve en yüksek değer TZ130 ‘da görülmektedir. Bu durum elektron taşınımının artması, dolayısıyla fotoanot ve elektrolit arasındaki rekombinasyon oranını baskılamasından kaynaklanmaktadır (Çırak, 2019). Sıcaklığa bağlı olarak,  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri ve ZnO nanoçubukları arasındaki sinerjik etkinin en iyi olduğu fotoanot TZ130’dur. Bu sinerjik etki sayesinde daha fazla ışık hasatı gerçekleşmektedir.

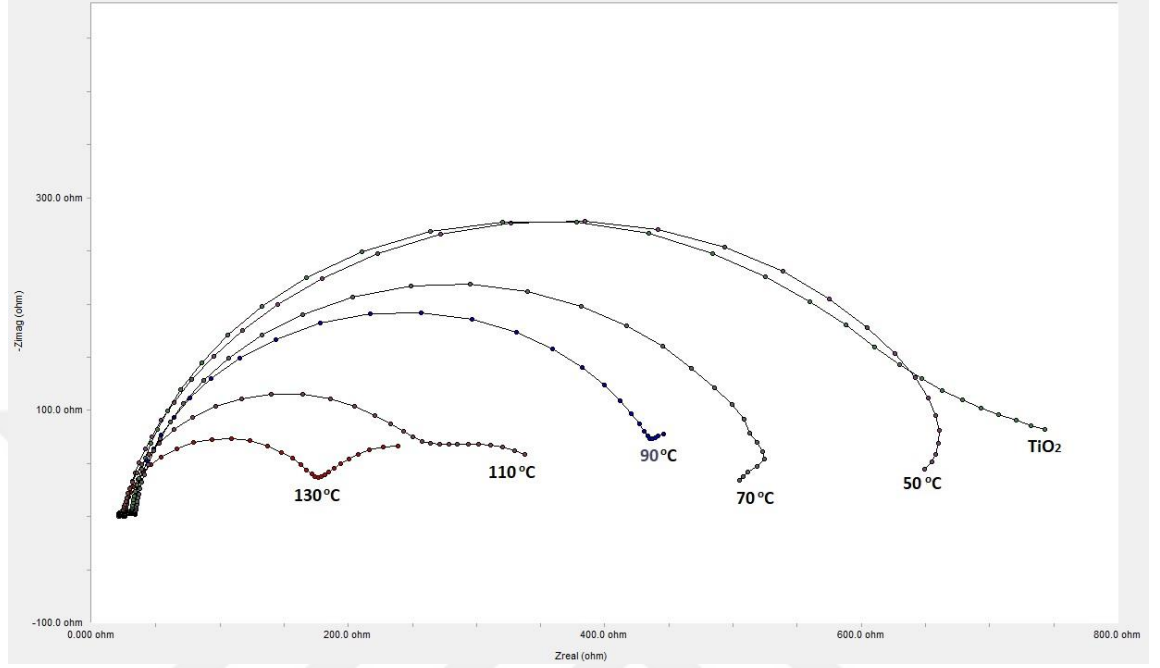
EIS ölçüm tekniği BDGP’lerin elektronik yapısını incelemek için kullanılmaktadır. Oluşturulan BDGP’nin şematik yapısı Şekil 4.7’de görülmektedir.  $R_s$  seri direnç, WE çalışma elektrotu, CE karşıt elektrot,  $R_{CT1}$  fotoanot / elektrolit arayüzündeki yük transfer direnci ve  $R_{CT2}$  elektrolit / Pt arayüzündeki yük transfer direncini göstermektedir. CPE elemanları, arayüzlerde kapasitif sabit faz elemanlarıdır.  $Z_{diffusion}$  redoks çift elektrolitinde Warburg empedansıdır (Çırak vd., 2019).



Şekil 4. 7. BDGP devresinin şematik yapısı (Çırak vd., 2019)

Şekil 4.8’de TND ve TZN fotoanotlarından oluşturulan BDGP’lerin Nyquist grafikleri görülmektedir. Elektron transferi ile rekombinasyon arasındaki çekişme fotoanotun güneş pili performansında belirleyici bir faktördür ve düşük  $R_{CT}$  direnci daha hızlı elektron transferi olduğu anlamına gelmektedir (Çırak, 2019). Şekil 4.8’deki Nyquist grafiklerine

bakıldığında dairelerin yarıçaplarının kademeli olarak küçüldüğü görülmektedir. Bu durum  $R_{CT}$  direncinin azaldığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4. 8. BDGP'lerin Nyquist grafikler

Düşük  $R_{CT}$ 'nin düşük rekombinasyon hızına karşılık geldiği bilinen bir gerçektir.  $TiO_2$  nanotüp /  $ZnO$  nanoçubuk fotoanotlar uzun elektron transfer yollarına sahiptir ve bu durum yüksek boya yüklemesi ve ışık hasatı için büyük ölçüde geliştirilmiş yüzey alanı sağlamaktadır. Buna bağlı olarak, artan verimlilik, düşük rekombinasyona ve düşük yük transfer direncine bağlıdır. Fotoanot / elektrolit arayüzündeki yük aktarım direnci, direkt olarak elektron – boşluk rekombinasyonu ile ilgilidir ve  $ZnO$ 'nun farklı sıcaklıklarında (50 C, 70 C, 90 C, 110 C, 130 C) sırasıyla kademeli olarak azalır. Ayrıca  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  ve verimin düşük  $R_{CT}$  ile arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar ilgili literatürlerle uyumludur (Liu vd., 2012; Rani ve Tripathi, 2015; Yang vd., 2016; Çırak vd., 2017).



## 5. SONUÇLAR

Sonuç olarak TZN'ler BDGP montajında kullanılmak üzere fotoanot olarak üretilmiştir. 30 V ve 3 saat şartları altında anodik oksidasyon yöntemi ile TND'ler oluşturulmuştur. Daha sonra farklı sıcaklıklarda uygulanan hidrotermal yöntemle TZN nanoçubukları TND'lerin yüzeyine dekore edilmiştir. Anataz TiO<sub>2</sub> nanotüpler ve altıgen wurtzite ZnO nanoçubuklar XRD, SEM, AFM ve XPS teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Farklı sıcaklıklar uygulanarak üretilen TZN fotoanotların BDGP performansı üzerine etkisi J-V ve EIS ölçümleriyle araştırılmıştır. BDGP'lerin genel verimliliği sıcaklık artışı ile kademeli olarak artmıştır. TZ130 için yüksek akım yoğunluğu, açık devre gerilimi ve verim değerleri sırasıyla 5,3 mA / cm<sup>2</sup>, 0,68 V ve %1,67 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, TiO<sub>2</sub> nanotüp ve ZnO nanoçubukların sinerjik etkileşimi ve rekombinasyon oranının baskılanması sayesinde BDGP'lerin fotovoltaiik performansının TND fotoanotlarına kıyasla iki katından daha fazla geliştirdiğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Abrari, M., Ahmadi, M., Ghanaatshoar, M., Moazami, H.R. and Davarani, S.S.H. (2019) "Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO<sub>2</sub>/ZnO Composite Nanostructures: A New Facile Method Using Dual Anodic Dissolution", *Journal of Allays and Compounds*, 784, 1036-1046.
- Afzaal, M., Yates, H.M. and Hodgkinson, J.L. (2015) "Translation Effects in Fluorine Doped Tin Oxide Thin Film Properties by Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition", *Materials and Physics Research Centre The University of Salford*, 6(43), 1-10.
- Alarcon, H., Boschloo, G., Mendoza, P., Solis, J. and Hagfeldt, A. (2005) "Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films Surface Treated With Al<sup>3+</sup> Ions: Photovoltage and Electron Transport Studies", *The Journal of Physical Chemistry*, 109(39), 18483-184490.
- Ariyasinghe, D.M.B.P., Bandara, H.M.N., Rajapakse, R.M.G., Murakami, K. and Shimomura, M. (2013) "Improved Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using a Diethyldithiocarbamate-Modified TiO<sub>2</sub> Surface", *Journal of Nanomaterials*, 2013(5), 1-6.
- Arslan, H. (2003) "Titanium Yüzeyinde Anodizasyon Yöntemi ile TiO<sub>2</sub> Nanotüp Eldesi ve Nanotüplere Ag Katkısı", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 17-29.
- Ateş, E.S. (2012) "Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowires and Their Utilization in Light Emitting Diodes and Photodetectors", Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, 13.
- Baylan, S. (2011) "Tin Kaplamaların Anodik Oksidasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 8-9, 19-21.
- Beşli, N. "Bölüm 2: Yarı İletkenler", <http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/02.YariIletkenler.pdf>, 12.02.2009.
- Boro, B., Gogoi, B., Rajbongshi, B.M. and Ramchiory, A. (2018) "Nano-structured TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cells Application: A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2264-2270.
- Byrappa, K. and Adschiri, T. (2007) "Hydrothermal Technology for Nanotechnology", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2), 117-166.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2013) "History of Hydrothermal Technology", Handbook of Hydrothermal Technology 2, *Elsevier*, Amerika, 51.

Castaneda, L., Alonso, J.C., Ortiz, A., Andrade, E., Saniger, J.M. and Banuelos, J.G. (2002), "Spraypyrolysis Deposition and Characterization of Titanium Oxide Thin Films", *Materials Chemistry and Physics*, 77, 938-944.

Chen, L.C., Chen, J.H., Tsai, S.F. and Wang, G.W. (2013) "Effect of ZnO Seed Layer and TiO<sub>2</sub> Coating Treatments on Aligned TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells", *Applied Mechanics and Materials*, 143, 107-114.

Çakmak, E.Ş., (2014) "Electrical Equivalent Circuit Modelling of Dye-Sensitized Solar Cells", Yüksek Lisans Tezi, *Gediz University Graduate School of Science Engineering and Technology*, İzmir, 8-10.

Çelik, V. (2017) "TiO<sub>2</sub> Mesoporous/ZnO Nanotel Tabanlı Tandem (Katmanlı) Nano Yarı İletkenlerin Üretilerek Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi ve Boya İle Duyarlı Fotovoltaik Hücrelerin Üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yalova, 6, 20-21, 37, 49.

Çırak, B.B., Demir, Z., Eden, Ç., Erdoğan, Y., Çağlar, B., Morkoç Karadeniz, S., Kılınç, T., Ekinci, A.E. and Çırak, Ç. (2019) "Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanotube /ZnO Nanorod Hybrid Nanocomposite Photoanodes For Dye- Sensitized Solar Cells", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI: 10.1007/s/0854-019-00935-8.

Çırak, Ç. (2016) "Güneş Pili Uygulamalarında Kullanılan Bazı Boyar Maddelerinin, TiO<sub>2</sub> Nanotüpler Üzerine Adsorpsiyonun İncelenmesi", *BAP FEN-A-220114-0064*, Erzincan, 4-6.

Çırak, B.B., Morkoç Karadeniz, S., Kılınç, T., Çağlar, B., Ekinci, A.E., Yelgin, H., Kürekçi, M. and Çırak, Ç. (2017) "Synthesis, Surface Properties, Crystal Structure and Dye Sensitized Solar Cell Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Anodized Under Different Voltages", *Vacuum*, 144, 183-189.

Çiftpınar, E.H. (2014) "Selective Emitter Formation Via Single Step Doping Through Laser Patterned Mask Oxide Layer For Monocrystalline Silicon Solar Cells", Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, 6.

Dai, S., Weng, J., Sui, Y., Shi, C., Huang, Y., Chen, S., Pan, X., Fang, X., Hu, L., Kang, F. and Wang, K. (2004) "Dye-Sensitized Solar Cell, From Cell to Module", *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 84, 125-133.

Demir, E. (2015) "Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Polimer Nanokaplamaların Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 8-11.

Demir, Z. (2018) "Farklı Konsantrasyonlarda Sentezlenen TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 30,34.

Demirel, A. (2008) “Gözenekli Titanyum Oksinitrür Yapıların Anodik Oksidasyon Yolu ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 3-4.

Doğan, H. (2014) “Fotovoltaik Güneş Pilleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 46-48.

Durgut, T. (2014) “Güneş Panel Sistemi İçin Farklı Bir Metod Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 9.

Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Kida, T. and 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.

Gratzel, M. (2003) “Dye-Sensitized Solar Cell”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 145-153.

Goetzberger, A., Lutter, J. and Willeke, G. (2002) “Solar Cells: Past, Present, Future”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74, 1-11.

Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K. and Hu, W. (2001) “Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared By Anodic Oxidation”, *Journal of Materials Research*, 16, 3331.

Güler, T. (2015) “Fabrication and Electrical Characterization of Sonochemically Grown Nanostructured ZnO Dye Sensitized Solar Cells”, Yüksek Lisans Tezi, *Gediz University Graduate School Natural and Applied Sciences*, İzmir, 8-9,17,19.

Güller, Ö. (2018) “Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanorods By Hydrothermal Method and Their Opto- Electronic Device Applications”, Yüksek Lisans Tezi, *Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology*, İstanbul, 5.

Huu, N.K., Son, D.Y., Jang, I.H., Lee, C.R. and Park, N.G. (2013) “Hierarchical SnO<sub>2</sub> Nanoparticle- ZnO Nanorod Photoanode for Improving Transport and Life Time of Photoinjected Electrons in Dye-Sensitized Solar Cells”, *ACS Applied Material Interfaces*, 5(3), 1038-1048.

Justin Raj, C., Karthick, S.N., Dennyson Savariraj, A., Hemalatha, K.V., Song-Ki, P., Kim, H. and Prabakar, K. (2012) “Electrochemical Properties of TiO<sub>2</sub> Encapsulated ZnO Nanorod Aggregates Dye Sensitized Solar Cells”, *Journal of Alloys and Compounds*, 537, 159-164.

Kang, T.S., Chun, K.H., Hong, J.S., Moon, S.H. and Kim, K.J. (2000), “Enhanced Stability of Photocurrent Voltage Curves in Ru(II)-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes With Carboxylic Acids”, *Journal of Electrochemical Society*, 147(8), 3049-3053.

Kang, S.H., Choi, S.H., Kang, M.S., Kim, J.Y., Kim, H.S., Hyeon T. and Sung Y.E. (2007) “Nanorod-Based Dye-Sensitized Solar Cells With Improved Charge Collection Efficiency”, *Advanced Materials*, 20(1), 54-58.

Kang, T., Smith, A.P., Taylor, B.E. and Durstock, M.F. (2009) "Fabrication of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells", *Nano letters*, 9(2), 601-606.

Kasapoğlu, A.E. (2014) "Sol-Jel Spin Kaplama Metodu ile Büyütülen ZnO ve ZnO: Fe İnce Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 25-29.

Karakurt, H. (2017) "Titanyum Dioksit Nanotüplerin Hidrotermal Yöntem İle Sentezi ve Fotokatalitik Oksidasyon Proseslerinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 27-30.

Karamanav, M. (2007) "Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 13-14.

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hasan, A., Sekino, T., and Nihara K. (1998) "Formation of Titanium Oxide Nanotube", *Langmuir*, 14(12), 3160-3163.

Khan, M.I. (2003) "A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells", Yüksek Lisans Tezi, *Department of Electrical Engineering University of South Florida*, Amerika, 5-10.

Kılıç, S. (2018) "Anodik Oksidasyon ve Kimyasal Banyo Teknikleri ile TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, 3-6.

Kim, D., Schmidt-Stein, F., Hahn, R. and Schmuki, P. (2008) "Gravity Assisted Growth of Self-Organized Anodic Oxide Nanotubes on Titanium", *Electrochemistry Communications*, 10, 1082-1086.

Kim, K.E., Jang, S.R., Park, J., Vittal, R. and Kim, K.J. (2007) "Enhancement in the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Containing ZnO-Covered TiO<sub>2</sub> Electrodes Prepared By Thermal Chemical Vapor Deposition", *Solar Energy Materials and solar Cells*, 91(4), 366-370.

Kim, S.S., Yum, J.H. and Sung, Y.E. (2005) "Flexible Dye-Sensitized Solar Cells Using ZnO Coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 171, 269-273.

Kocaman, B. (2014) "Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Yeni Sistemlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı*, Ankara, 5-10.

Kumara, G.R.A., Okuya, M., Murakami, K., Kaneko, S., Jayaweera, V.V. and Tennakone, K. (2004) "Dye-Sensitized Solid-State Solar Cells Made From Magnesiumoxide-Coated Nanocrystalline Titanium Dioxide Films: Enhancement of the Efficiency", *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 164, 183-185.

Kusama, H. and Arakawa, H. (2005) "Influence of Pyrazole Derivatives in I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> Redox Electrolyte Solution on Ru(II)-Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cell Performance", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 85, 333-344.

Liu, R., Yang, W.D., Qiang, L.S. and Liu, H.Y. (2012) "Conveniently Fabricated Heterojunction ZnO/TiO<sub>2</sub> Electrodes Using TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Power Sources*, 220, 153-159.

Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, A., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P. (2007) "TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 3-18.

Mahmood, K., Sarwar, S. and Mehran, M.T. (2017) "Current Status of Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: Materials and Properties", *Royal Society of Chemistry*, 7, 17044-17062.

Mahmoudabadi, Z.D., Eslami, E. and Narimisa, M. (2018) "Synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Via Plasma Liquid Interactions: Improved Performance as Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cell", *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 538-546.

Manibalan, G., Murugadoss, G., Thangamuthu, R., Kumar, R.M. and Jayavel, R. (2009) "Facile Synthesis of Heterostructure CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Enhanced Electrochemical Sensor and Solar Cell Applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 449-461.

Marezga, A., Al-Subai, F., Albaradi, A.M., Badawi, A., Jaber, A.Y. and Alghamdi A.A.B. (2016) "Effect of Sol-Jel MgO Spin-Coating on the Performance of TiO<sub>2</sub>-based Dye-Sensitized Solar Cells", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 114-120.

Masuda, H. and Fakuda, K. (1995) "Ordered Metal Nanohole Arrays Made By a Anodic Alumina", *Science*, 268, 1466-1468.

Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K. And Grimes C.A. (2006) "A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties and Solar Energy Applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2011-2075.

Nakade, S., Makimoto, Y., Kubo, W., Kitamura, T., Wada, Y. and Yanagida, S. (2005) "Roles of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells (2): The Case of Solar Cells Using Cobalt Complex Redox Couples", *The Journal of Physical Chemistry*, 109(8), 3488-3493.

Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. and Gratzel, M. (1993) "Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) Ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes", *American Chemical Society*, 115, 6382-6390.

Nazeeruddin, M.K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S.M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G.B.,

- Bignozzi, C.A. and Gratzel M. (2001) "Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells", *American Chemical Society*, 123(8), 1613-1624.
- O'Regan, B. and Gratzel, M. (1991) "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films", *Nature International Journal of Science*, 353, 737-740.
- Öztürk, H. (2008) Güneş Enerjisi ve Uygulamaları, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 3-4, 200-204.
- Rani, M. and Tripathi, S.K. (2015) "A Comparative Study of Nanostructured TiO<sub>2</sub> /ZnO Dye Sensitized Solar Cells", *Journal of Electronic Materials*, 44(4), 1151-1159.
- Reyes, K.R. and Robinson, D.B. (2013) "WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotube Photo-Anodes for Solar Water Splitting With Simultaneous Wastewater Treatment" *ACS Applied Materials&Interfaces*, 5(23), 12400-12410.
- Sarıca, N. (2016) "Titanyum Malzemelerin Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Oksit Kaplanması ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 14-19.
- Sastrawan, R. (2006) "Photovoltaic Modules of Dye Solar Cells", Doktora Tezi, Der Fakultat für Mathematik und Physik der Albert-Ludwigs Universität, Almanyada, 9-10.
- Sayama, K., Sugihara, H. and Arakawa, H. (1998) "Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye", *Chemistry of Materials*, 10(12), 3825-3832.
- Seçkin, E. (2010) "Titanyum Anodizasyonu Yöntemi ile Boyar Maddeli Güneş Pili Hücreleri Üretilmesi ve Verim Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 5-20, 26-29.
- Sharma, A., Karn, R.K. and Pandiyan, S.K. (2014) "Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization", *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 1(9), 1-5.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. and Akın, S. (2012) "İnce Film Üretim Teknikleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Suzuki, K., Yamaguchi, M., Kumagai, M. And Yanagida, S. (2003) "Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-Sensitized solar Cells", *Chemistry Letter*, 32,28.
- Şahin, P.C. (2013) "TiO<sub>2</sub> Katkılı ZnO İnce Filmler", Yüksek Lisans Tezi, *Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun, 10-11.
- Şimşek, R., (2015) "Production of Dye Sensitized Solar Cell and Optimization of Production Parameters", Yüksek Lisans Tezi, *Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology*, İstanbul, 1-2.

Tai, W., Inoue, K. and Oh, J. (2002) “Ruthenium Dye-Sensitized SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Solar Cells”, *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 71, 553-557.

Tekeli, G. (2018) “Photoelectrocatalytic Water Splitting on Tungsten (VI) Oxide Films Prepared by Supercritical Deposition in a Cold-Wall Reactor and by a Hydrothermal Technique” Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate School of Sciences and Engineering of Koç University*, İstanbul, 8.

Tennakone, K., Kumara, G.R.R.A., Kottegoda, I.R.M. and Perera, V.P.S. (1999) “An Efficient Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cell Made From Oxides of Tin and Zinc”, *Chemical Communications*, 15-16.

Topkaya, E. (2014) “Boyar Madde, Pestisit ve Antibiyotik İçeren Suların Fotokatalitik Proseslerle Arıtımında ZnO/TiO<sub>2</sub> Kompozit Plakaların Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, 25.

Tuller, H.L. (2017) “Solar to Fuels Conversion Technologies: A Perspective”, *Mater Renew Sustain Energy*, 6(3), 1-16.

Tuna, Ö., (2014) “Fotovoltaik Etki Kullanılarak Farklı Açık Alanlardaki Dinlenme Yerlerinin Serinletilmesinin Çevresel ve Ekonomik Faydalarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 7-9.

Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J. and Gratzel, M. (1988) “Very Efficient Visible Light Energy Harvesting and Conversion by Spectral Sensitization of High Surface Area Polycrystalline Titanium Dioxide Films”, *Journal of the American Chemical Society*, 110, 1216-1220.

Wang, G. (2007) “Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders in Ethanol-Water Mixed Solutions”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274, 185-191.

Yang, L., Zhai, B.G., Ma, Q.L. and Huang Y.M. (2014) “Effect of ZnO Decoration on the Photovoltaic Performance of TiO<sub>2</sub> Based Dye Sensitized Solar Cells”, *Journal of Allays and Compounds*, 605, 109-112.

Yang, Y., Zhao, J., Cui, C. Zhang, Y., Hu, H., Xu, L., Pan, J., Li, C. and Tang, W. (2016) “Hydrothermal Growth of ZnO Nanowires Scaffolds Within Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes For Dye Sensitized Solar Cells With Enhanced Efficiency”, *Electrochimica Acta*, 196, 348-356.

Yella, A., Lee, H.W., Tsao, H.N., Yi, C., Chandiran, A.K., Nazeeruddin M.K., Diao, E.W.G., Yeh, C.Y., Zakeeruddin, S.M. and Gratzel M. (2011) “Porphyrin-Sensitized Solar Cells With Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency”, *Science*, 334, 629-634.

Yeşiltepe, D. (2017) “NiO/ZnO ve NiO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Proliz (USP) Yöntemiyle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 10.



Yıldız, Z.K. (2018) “TiO<sub>2</sub> Based Dye Sensitized Solar Cells Obtained by Sol-gel Method”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Yıldırım Beyazıt University Department of Energy Systems Engineering*, Ankara, 1-2, 4-15.

Yuan, H. and Zhang, Y. (2004) “Preparation of Well-Aligned ZnO Whiskers on Glass Substrate By Atmospheric MOCVD”, *Journal of Crystal Growth*, 263, 119-124.

Zhang, M., Bando, Y. and Wada, K. (2001) “Sol-Jel Template Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Nanorods”, *Journal of Materials Science Letters*, 20(2), 167-170.

Zheng, H. (2011) “TiO<sub>2</sub> Nanotubes and WO<sub>3</sub> Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells”, Doktora Tezi, *Bachelor of Engineering RMIT University*, Australia, 1, 7-8, 21.

Zwilling, V., Aucouturier, M. and Darque-Ceretti, E. (1999) “Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media. An Electrochemical Approach”, *Electrochimica Acta*, 45(6), 921-929.

## EKLER

### EK- 1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

**Eden, Ç.**, Demir, Z., Bozkurt Çirak B., Morkoç Karadeniz S., Kılınç, T., Erdoğan, Y., Gökçe, C., Özdokur, V.K., Ekinci, A.E. and Çirak, Ç. (2018) “Effect of Anodization Time on Electrophotocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotubes”, *International Conference on Innovative Engineering Applications*, 18.

Demir, Z., **Eden, Ç.**, Bozkurt Çirak B., Morkoç Karadeniz S., Kılınç, T., Erdoğan, Y., Gökçe, C., Özdokur, V.K., Ekinci, A.E. and Çirak, Ç. (2018) “Effect of Anodization Voltage on Electrophotocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotubes”, *International Conference on Innovative Engineering Applications*, 19.

Demir, Z., Bozkurt Çirak B., **Eden, Ç.**, Kılınç, T., Morkoç Karadeniz S., Ekinci, A.E. ve Çirak, Ç., (2018) “TiO<sub>2</sub> Nanotüp Temelli Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Karşıt Elektrotun Performansa Etkileri”, *International Symposium On Multidisciplinary Studies*, Ankara, 485.

Karadeniz Morkoç, S., Bozkurt Çirak, B., Kılınç, T., Çirak, Ç., Demir, Z., **Eden, Ç.** and Ekinci, A.E. (2018) “Electrochromic Performance of WO<sub>3</sub> Nanostructures Grown on ZnO/FTO and NiO/FTO Seed Layer”, *International Conference on Innovative Engineering Applications*, Sivas.

Bozkurt Çirak, B., Demir, Z., **Eden, Ç.**, Erdoğan, Y., Caglar, B., Karadeniz Morkoç, S., Kılınç, T., Ekinci, A.E. and Çirak, Ç. (2019) “Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanotube/ZnO Nanorod Hybrid Nanocomposite Photoanodes For Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI: 10.1007/s10854-019-00935-8.

## ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem EDEN 20 Ağustos 1979 yılında Samsun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Samsun'da tamamladı. 2003 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2003- 2009 yılları arasında Ankara Üniversitesi TÖMER Samsun Şubesi'nde çalıştı. 2011 yılında Erzincan Üniversitesi'nde tezli yüksek lisans eğitimine başladı.

