

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI KONSANTRASYONLARDA SENTEZLENEN TiO_2/ZnO
NANOKOMPOZİT YAPILARIN KARAKTERİZASYONU VE
BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ

Zeynep DEMİR

Danışman: Doç Dr. Çağrı ÇIRAK

Fizik
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2018

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK danışmanlığında, Zeynep DEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma 27/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK

İmza:

Üye : Doç. Dr. Mehmet YILMAZ

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 25 / 01 / 2019 tarih ve 5 / 8 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

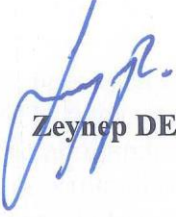
Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

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 Etięe Uygunluk Sayfası

“Farklı Konsantrasyonlarda Sentezlenen TiO_2/ZnO Nanokompozit Yapıların Karakterizasyonu ve Boya Duyarlı Güneş Pili Performanslarının İncelenmesi” isimli “Yüksek Lisans” tezim 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. 3/12/2018


Zeynep DEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI KONSANTRASYONLARDA SENTEZLENEN TiO₂/ZnO NANOKOMPOZİT YAPILARIN KARAKTERİZASYONU VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Zeynep DEMİR

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Çağrı ÇIRAK

Bu tez çalışmasında, TiO₂ nanotüp/ZnO nanoçubuk hibrit nanokompozit (ZTN) fotoanotlar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca, ZTN fotoanotların boya-duyarlı güneş pili (BDGP) performansları araştırılmıştır. Kendiliğinden organize olmuş ve iyi sıralanmış TiO₂ nanotüp dizileri anodik oksidasyon yöntemi ile titanyum folyo üzerine büyütülmüştür. Daha sonra, TiO₂ nanotüp dizileri, hidrotermal metod kullanarak ZnO nanoçubuklar ile dekore edilmiştir. ZTN fotoanotlar, XRD, FESEM, AFM ve XPS ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, TiO₂ nanotüp dizileri üzerindeki ZnO nanoçubukların; kristal yapı, morfoloji, elementel kompozisyon ve yoğunluğunun ZnO prekürsör konsantrasyonuna çok hassas olduğunu göstermiştir. ZnO prekürsör yoğunluğunun ZTN fotoanot temelli BDGP'nin fotovoltajik performansına etkileri ise J-V ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. En yüksek ZNT fotoanot temelli BDGP verimi, 60 mM prekürsör konsantrasyonu için %1,8 olarak ölçülmüştür ki bu verim değeri sadece TiO₂ nanotüp temelli BDGP veriminin (%0,8) iki katından fazladır. BDGP verimindeki bu iyileştirme TiO₂ nanotüpler ve ZnO nanoçubuklar arasındaki sinerjetik etki sayesinde rekombinasyon oranının baskılanması ve yük transfer direncinin azaltılması ile açıklanabilir.

2018, 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Anodik oksidasyon, boya-duyarlı güneş pili, hidrotermal, TiO₂ nanotüpler, ZnO nanoçubuklar.

ABSTRACT

Master Thesis

CHARACTERIZATION AND DYE SENSITIZED SOLAR CELL PERFORMANCE OF TiO₂/ ZnO NANOCOMPOSITE STRUCTURES SYNTHESIZED at DIFFERENT CONCENTRATIONS

Zeynep DEMİR

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK

In this thesis, TiO₂ nanotube/ZnO nanorod hybrid nanocomposite (ZTN) photoanodes were synthesized and characterized. Also, dye-sensitized solar cells (DSSCs) performances of ZTN photoanodes were investigated. The self-organized and high ordered TiO₂ nanotube arrays were grown by anodic oxidation on titanium foil. Then, TiO₂ nanotube arrays were decorated by ZnO nanorods by hydrothermal method. ZTN photoanodes were characterized using FESEM, XRD, AFM and XPS measurements. The characterization results showed that the crystal structure, morphology, elemental composition and density of ZnO nanorods on the surface of TiO₂ nanotubes are very sensitive to ZnO precursor concentrations. The effect of ZnO precursor concentration on the photovoltaic performance of DSSC based on ZTN photoanodes was investigated by J-V and EIS measurements. It is concluded that, the highest DSSC efficiency of ZTN photoanode was measured 1.8% for precursor concentration of 60 mM which was more than double compared to DSSC based on bare-TiO₂ nanotubes (0.8%). The improvement of DSSC efficiency originates from suppressing the recombination rate and decreasing the charge transfer resistance due to synergetic effect between TiO₂ nanotubes and ZnO nanorods.

2018, 61 Pages

Keywords: Anodic oxidation, dye-sensitized solar cell, hydrothermal, TiO₂ nanotubes, ZnO nanorods.

TEŞEKKÜR

Hazırladığım tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olan, gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden çokça faydalanacağımı düşündüğüm danışmanım Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Bu Yüksek Lisans tez çalışması 117F175 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Yüksek lisans çalışmalarım boyunca birlikte zaman geçirdiğim desteklerini hep hissettiğim başta hocalarım ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca zaman mefhumu gözetmeksizin yanımda olan kıymetli arkadaşım Selin DOĞAN'a minnet, teşekkür ve şükranlarımı bir borç bilirim. Bütün hayatım boyunca maddi manevi her konuda yanımda olan, kendi ayaklarım üzerinde durmama destek olan beni hiç kimseye muhtaç bırakmayan ve kimseye muhtaç kalmamam için bana yaşamayı öğreten başta annem ve babam olmak üzere bütün aileme teşekkür ederim.

Zeynep Demir

Aralık, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Yarıiletkenler.....	3
2.2. TiO ₂ ' nin Genel Özellikleri	5
2.3. ZnO'nun Genel Özellikleri.....	8
2.4. İnce Film Teknolojileri.....	10
2.4.1. İnce film kaplama teknikleri.....	10
2.4.1.1. Kimyasal yöntemler	11
2.4.1.2. Sol-jel yöntemi	12
2.4.1.3. Hidrotermal büyütme yöntemi	13
2.4.1.4. Elektrokimyasal büyütme yöntemi	14
2.4.1.5. Anodik oksidasyon.....	16
2.5. TiO ₂ Nanotüplerin Oluşum Mekanizması	17
2.6. Güneş Pilleri	18
2.6.1. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi.....	18
2.6.2. Güneş pillerinin yapısı ve özellikleri	19
2.6.3. Üçüncü nesil güneş pilleri	20
2.6.3.1. Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP).....	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	23
3.1. TiO ₂ Nanotüplerin Büyütülmesi.....	23
3.2. ZnO Nanoçubukların Büyütülmesi	29
3.3. Boya Duyarlı Güneş Pili yapımı	31
3.3.1. Boyar maddenin hazırlanması	31
3.3.2. Çalışma elektrodunun yapılması.....	32
3.3.3. Karşıit elektrotun hazırlanması.....	32

3.4. Boya Duyarlı Güneş Pili Montajı.....	33
3.5. BDGP'lerinin Karakterizasyonu ve Performans Testleri.....	34
3.6. Karakterizasyon.....	36
3.6.1. X-ışını kırınım cihazı (XRD: X-ray diffraction)	36
3.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM: scanning electron microscope) ve enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDX)	37
3.6.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: atomic force microscope)	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	40
4.1. ZnO Nanoçubuk / TiO ₂ Nanotüp Hibrid Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	40
4.2. BDGP'lerinin Güneş Pili Performansı	44
5. SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	50
EKLER.....	61
EK-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	61
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan atomlarında enerji seviyeleri.....	3
Şekil 2.2. a) N-Tipi, b) P-Tipi yarıiletken yapısı	4
Şekil 2.3. N-tipi ve P-tipi yarıiletkenlerin bant yapıları.....	5
Şekil 2.4. Anataz (a), rutil (b), brokit (c) fazlarına ait kristal yapılar (Carp, 2004).....	8
Şekil 2.5. ZnO' nun kristal yapıları (Özgür, 2005)	10
Şekil 2.6. İnce film büyütme teknikleri.....	11
Şekil 2.7. Kristal büyümenin gerçekleştiği hidrotermal otoklav sistemi (Ay, 2011).....	13
Şekil 2.8. Elektroliz düzeneği	15
Şekil 2.9. Güneş pillerinin sınıflandırılması	20
Şekil 3.1. ZTN fotoanotlarının üretim aşamaları	23
Şekil 3.2. Temizleme işlemi sırasında kullanılan ultrasonik banyo.....	24
Şekil 3.3. Çözelti homojenizasyonunda kullanılan manyetik karıştırıcı.....	25
Şekil 3.4. TiO ₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması.....	26
Şekil 3.5. TiO ₂ nanotüp dizilerinin Akım Yoğunluğu -Zaman grafiği (Roy, 2011).....	26
Şekil 3.6. TiO ₂ nanotüplerin büyütülmesinde kullanılan anodizasyon düzeneği.....	27
Şekil 3.7. Tavlama işleminin gerçekleştirildiği kül fırını	28
Şekil 3.8. TiO ₂ nanotüp dizilerinin tavlama süresince sıcaklığın zamana göre değişim grafiği	28
Şekil 3.9. ZnO nanoçubukların oluşturulduğu hidrotermal düzeneği.....	29
Şekil 3.10. Yüzeyi Pt kaplanmış FTO.....	33
Şekil 3.11. BDGP' nin şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.12. BDGP' nin elde edileceği deney düzeneği ve montajlanmış TiO ₂ /ZnO nanokompozit BDGP örneği	35
Şekil 3.13. Kristal yapının belirlenmesinde kullanılan XRD difraktometresi	37
Şekil 3.14. Yüzey analizinin yapıldığı SEM ve EDX cihazı	38
Şekil 3.15. Yüzey pürüzlülüğünün ölçüldüğü AFM cihazı	39
Şekil 4.1. (a) Boş TNA , (b) ZTN20, (c) ZTN40, (d) ZTN60, (e) ZTN80 ve (f) ZTN100 fotoanotlarının FESEM görüntüleri	41

Şekil 4.2. TNA ve ZTN fotoanotlarının XRD spektrumları (T: Titanyum, A: Anatase, W: Wurtzite).....	42
Şekil 4.3. (a) XPS ölçüm spektrumları ve ZTN fotoanotlarının (b) Ti 2p, (d) Zn 2P ve (e) O 1s'lerinin yüksek çözünürlüklü spektrumu.....	43
Şekil 4.4. 60 mM prekürsör konsantrasyonunda sentezlenmiş TiO ₂ /ZnO nanokompozit yapının AFM görüntüsü	44
Şekil 4.5. TiO ₂ nanotüp dizilerinin (TNA) ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TiO ₂ /ZnO nanokompozit fotoanotların J-V eğrileri.....	45
Şekil 4.6. Üretilen BDGP devresinin şematik yapısı ve temel yorumu	47
Şekil 4.7. Boş TNA ve ZTN fotoanotlarına dayanan BDGP'lerinin Nyquist grafikleri ..	48



TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. TiO ₂ 'nin en çok bilinen fazlarının genel özellikleri	7
Tablo 2.2. ZnO'nun bazı fiziksel özellikleri (Norton vd., 2004)	9
Tablo 3.1. ZnO prekürsör konsantrasyonları	31
Tablo 4.1. TNA ve ZTN fotoanotlarından oluşan BDGP'lerinin performans parametreleri	45



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

C	Santigrat Derece
cm ²	Santimetrekare
eV	Elektron Volt
g/cm ³	Gram/Santimetreküp
KWh	Kilowatt saat
m ²	Metrekare
meV	Milielektron Volt
mL	Mililitre
Mm	Milimetre
Nm	Nanometre
W	Watt
Ω	Ohm

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BDGP	Boya Duyarlı Güneş Pili
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CdS	Kadmiyum Sülfür
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FESEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTO	Flor Katkılanmış Kalay Oksit Cam
F ₂ O ₃	Diflor Trioksit
HF	Hidroflorik Asit
Nb ₂ O ₅	Niobinyum oksit
Pt	Platin
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
SnO ₂	Kalay oksit
TaO ₅	Talyum oksit
TiO ₂	Titanyumdioksit
TNA	TiO ₂ Nanotüp Dizileri
UV	Morötesi (Ultraviolet)
V ₂ O ₅	Vanadium Pentoxide
WO ₃	Tungsten(VI) Oksit
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X Işını Kırınım Cihazı
ZnO	Çinko oksit
ZTN	TiO ₂ nanotüp / ZnO nanoçubuk hibrid nanokompozit

1. GİRİŞ

Nanoyapılı malzemeler kullanılarak üretilen elektronik cihazların verimliliği, onların morfolojisi, elektronik ve kristal yapılarıyla önemli ölçüde ilişkilidir. Bu nedenle, nano ölçekte kontrol edilebilir özelliklere sahip olan yarıiletken malzemeler, elektronik uygulamalardaki benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmiştir (Roy, 2011; Wang, 2014). Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP), daha hızlı yük taşınması ve daha yüksek yüzey alanından dolayı 1D (1 boyutlu) nanoyapılarını kullanan başlıca alanlardan biridir (Xia, 2003; Tsakalos, 2008). Grätzel ve O'Reagan tarafından TiO_2 fotoanota dayalı ilk BDGP 'nin üretilmesinden sonra TiO_2 nanotüpler çok popüler 1D yarıiletken olmuştur (O'Reagan ve Grätzel, 1991). Zhu vd. (2007), TiO_2 nanotüp fotoanotların yüzeyindeki şarj rekombinasyon sürecinin daha yavaş olduğunu ve daha sonra nanoparçacık formundaki fotoanotların olduğunu belirtmişlerdir. Fotoanotlardaki etkin yük aktarımı ve hafif hasat işlemleri, BDGP' lerin genel verimliliğini arttırmak için kilit noktalardır (Jose, 2009; Grätzel, 2003). Yük transferi direnci, boya duyarlı fotoanot ve elektrolit arasındaki rekombinasyondan kaynaklanır (Grätzel, 2003). TiO_2 nanotüpleri, ZnO (Marimuthu, 2017; Kim, 2003), WO_3 (Ramos, 2013; Reyes-Gil, 2013), MgO (Maheswari ve Venkatachalam, 2015; Merazga ve Subai, 2016), Al_2O_3 (Palomares, 2002; Park, 2011) vb. gibi metal oksitlerle birleştirmek için, fotoanot ve elektrolit arasında bir enerji bariyeri oluşturarak rekombinasyon hızını baskılayabilir (Wang, 2008; Liu, 2012). Ayrıca, metal oksitlerin kompozit formunun boş formlarına kıyasla çok daha fazla yüzey alanı vardır ve bu da daha fazla boya adsorpsiyonu sayesinde hafif hasatın gelişebileceği anlamına gelir. Bu anlamda ZnO, bant boşluk değerleri, artmış sinerjik etkisi nedeniyle literatürde en sık görülen TiO_2 ' nin ortak çalışandır. Ayrıca, birçok çalışma TiO_2 / ZnO hibrid nanokompozitlerin, yük taşıma, delik elektron çiftlerinin ömrü ve geliştirilmiş açık devre voltajı nedeniyle boş TiO_2 ve ZnO' ya kıyasla mükemmel bir fotovoltajik performansına sahip olduğunu göstermektedir (Mozaffari, 2015; Xie, 2011; Manthina, 2012; Boro, 2018).

Bildiğimiz kadarıyla, TiO_2 nanotüpler üzerinde hidrotermal yöntemle ZnO nanoçubuk oluşumunun optimizasyonu, boya duyarlı güneş pilleri için henüz rapor edilmemiştir. Ayrıca, ZnO prekürsör konsantrasyonunun TiO_2 nanotüp / ZnO nanoçubuk hibrid nanokompozitlerin (ZTN) kristal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisini göstermek

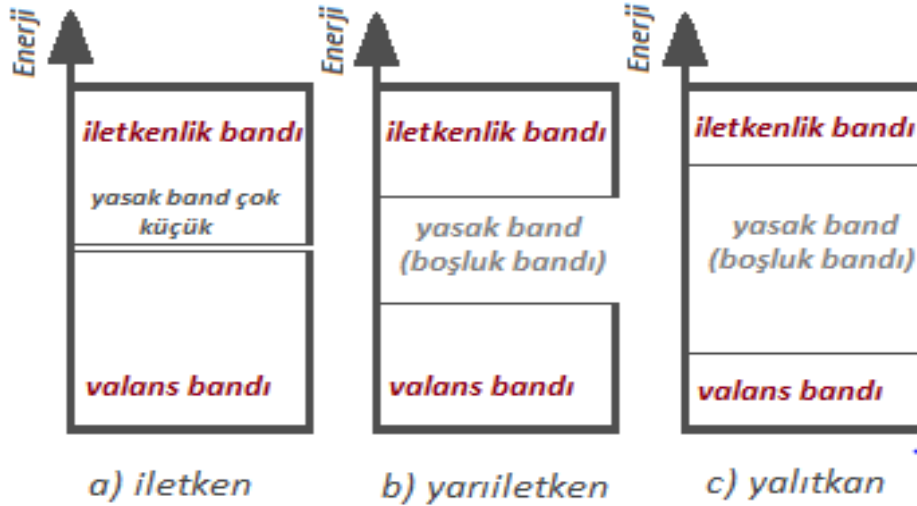
için herhangi bir ayrıntılı çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada, TiO₂ nanotüp / ZnO nanoçubuk hibrid nanokompozitlerin anodik oksidasyon ve hidrotermal yöntemle üretilmesi için yapımı kolay bir yaklaşımı bildirilmiştir. ZTN fotoanotlar, alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), X-ışını difraktometresi (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile karakterize edilmiştir. ZnO prekürsör konsantrasyonlarının boya duyarlı güneş pili performansı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

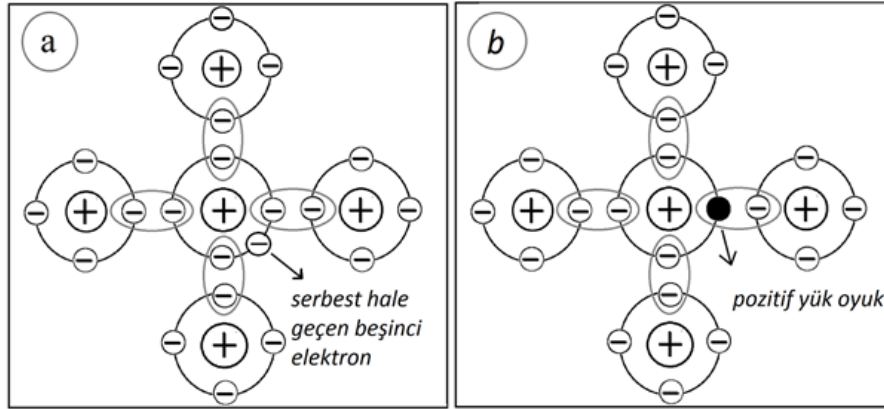
2.1. Yarıiletkenler

Dünya üzerindeki maddelerin çoğu katı halindedir. Elektriksel ve optik özelliklerine göre katı maddeler; iletken, yalıtkan ve yarıiletkenler olmak üzere üç başlık altında sınıflandırılabilir. Elektrik iletkenliği bakımından yarıiletkenler, iletken ve yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Periyodik cetvelde 3A-5A gruplarında bulunurlar. Atomik yapılarında dolu bir valans bandına ve bir boş iletkenlik bandına sahip; öz dirençleri $10^{-2} - 10^9 \Omega$ arasındaki malzemelerdir. Bilindiği üzere madde, pozitif yüklü bir çekirdek ve onun etrafındaki belirli yörüngelerde dolanan elektronlardan meydana gelmiştir. Bantlar ise; bir malzemede bir elektronun sahip olabileceği enerji seviyeleridir. Dış yörüngedeki elektronlar ‘valans elektronları’, bu valans elektronlarının da yer aldığı en yüksek enerji seviyesinde bulunan ve elektronlar ile tamamen dolu olan bant da ‘valans bandı’ olarak isimlendirilir. Yarıiletken, iletken ve yalıtkanlardaki enerji seviyeleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Şam, 2007; Kütükçü, 2011).



Şekil 2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkan atomlarında enerji seviyeleri

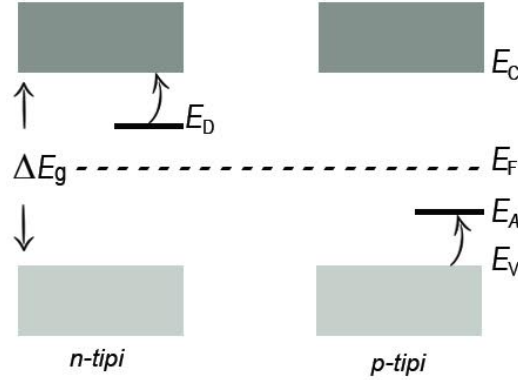
Katkı atomlarından yararlanılarak yarıiletkenlerin iletkenlikleri arttırılabilir. Son teknolojik uygulamaların çoğunda katkılı yarıiletkenler kullanılmaktadır. Bu tür yarıiletkenler, içerisine başka bir elementin atomlarından az miktarda eklenmesiyle oluşmaktadır. Katkılı yarıiletkenler, katkı atomunun cinsine göre N-tipi ve P-tipi olarak isimlendirilmektedir. N-tipi yarıiletkende yük taşıyıcıları elektronlarken, P-tipinde ise boşluklardır.



Şekil 2.2. a) N-Tipi, b) P-Tipi yarıiletken yapısı

Silisyum (Si) elementi son yörüngesinde 4 elektron bulundurduğundan 5. grup elementleri ile katkılanması sonucu 4 kovalent bağ meydana gelir ve 1 elektron açıkta kalır. Açıkta kalan bu elektron yarıiletken içerisinde rastgele hareket eder, bu yarıiletkene bir elektrik akımı uygulanması durumunda elektron elektrik iletkenliğine katkıda bulunur. Bu tip katkılanmaya N Tipi katkılanma denir. Aynı silisyum elementine son yörüngesinde 3 elektron bulunan 3. grup elementlerinden biri olan Bor (B) ile katkılanırsa 4 bağdan 1'i boş kalır ve atomlar arasındaki çekim kuvveti sonucunda komşu bağların kırılmasından dolayı negatif yüklü bir elektron yakalar. Sonucunda hol adı verilen pozitif yüklü boşluğun hareketi söz konusu olur. Oluşan holler sisteme enerji verilmesi durumunda elektrik akımı oluşmasını sağlar. Bu tip katkılanmaya da P Tipi katkılanma denir. Şekil 2.2' de görüldüğü gibi N-tipinde yük taşıyıcıları elektronlar, P-tipinde boşluklardır. N-tipi yarıiletkenlerde donör seviyesi iletkenlik bandının altında p tipi yarıiletkenlerde ise donör seviyesi valans bandının üzerindedir (Şekil 2.3).

Bant yapısına bakıldığında titanyum dioksit (TiO_2)'nin N-tipi bir yarıiletken olduğu görülmektedir (Gao, 1999).



Şekil 2.3. N-tipi ve P-tipi yarıiletkenlerin bant yapıları

2.2. TiO_2 ' nin Genel Özellikleri

Titanyum yer kabuğunda en çok bulunan ve en geniş kullanım alanına sahip fotokatalizördür. Kırılma indeksinin oldukça yüksek olması sebebiyle plastik, mürekkep, kauçuk, sentetik, fiberler, seramikler, gıda maddeleri, elektronik parçaları, diş macunları, ilaç-kozmetik sanayisi ve boyar madde olarak boya sanayisinde oldukça fazla kullanım alanı bulunmaktadır. TiO_2 ' nin toksit özelliğinin olmaması, yüksek korozyon direnci ve çok düşük maliyetle elde edilebilmesi, optik, elektrik ve kimyasal kararlılığı, yüksek fotokatalitik aktivitesinin çok fazla olması kullanım alanını oldukça arttırmıştır. Ayrıca TiO_2 heterojen katalizör, boya duyarlılığındaki veriminden dolayı hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, korozyon korumalı kaplamalarda, kimyasal stabilitesi nedeniyle gaz algılama uygulamalarında, fotokatalizlerde kendi kendini temizleyebilen uygulamalarda, seramiklerin optik kaplamalarında, biyomedikal uygulamalarda, hidrosiyapatit ve elektrik cihazlarında varistör olarak kullanılır (Kütükçü, 2011; Zafer, 2006; Alivisatos, 1996; Burda vd., 2005; Demirel, 2008; Wang, 2006, 2008; Macak, 2005, 2007; Nisar, 2013; O'Regan, 1991; Fujishima, 1972).

Fotokataliz terimi ışığın katalizör olarak kimyasal reaksiyonlarda görev almasını tarif etmektedir. Fotokataliz için gerekli ışığın dalgaboyu 10^{-7} ile 10^{-6} görünür bölge ile ultraviyole (UV) bölgesini kapsamaktadır. Günümüzde titanyum dioksit fotokatalist bir yarıiletken olarak su ve hava arıtımı gibi çevresel sorunların çözümünde kullanılmıştır. Titanyum dioksit yasak bant enerjisi 3.2 eV olan bir yarıiletkendir ve oksijen 2p orbitalinden oluşan bant valans bandı, Ti 3d orbitalinden oluşan bant ise iletkenlik bandıdır. Bant aralığı geniş olan yarıiletkenlerde, valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına dışarıdan bir enerji uyarılması sayesinde geçebilirler. Elektronların bu geçişi sırasında valans bandında boşluklar oluşmaktadır. Uyarılmış haldeki yarıiletkenler kararsızdır fakat TiO_2 'in uyarılmış durumda bile kararlı olduğu görülmektedir. Bu özellikte TiO_2 'i güçlü bir fotokatalist olmasını sağlayan nedenlerden biridir. Yarıiletkenler fotokatalitik reaksiyonlarında büyük etki sağlamaktadırlar. Bu etkiyi sağlayan yarıiletkenlerin bant yapısına ilişkin özellikler şunlardır:

- İletkenlik bandının minimum noktasının enerji seviyesi
- Bant aralığı enerjisi
- Valans bandının maksimum noktasının enerji seviyesi

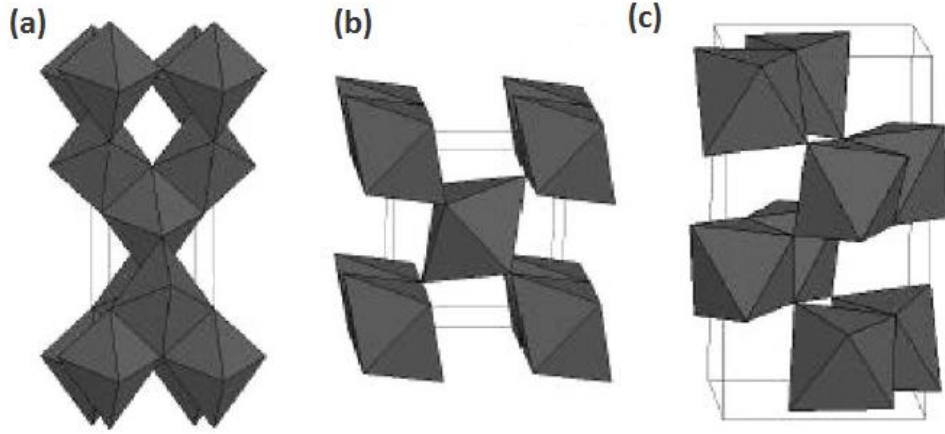
Yarıiletkenlerin fotokatalitik reaksiyonlarında bant aralığı enerjisi malzemenin uyarılması için gerekli olan ışığın dalga boyunu, valans bandının maksimum noktası ise fotokatalistin oksitlenme gücünü belirlemektedir (Cardarelli, 2000; Baylan, 2011).

Titanyum dioksit amorf, anataz, rutil ve brokit gibi dört farklı polimorfik fazda kristallenmektedir. Rutil faz, termodinamiğin en kararlı değişkenidir ve tetragonal yapıdadır. Anataz tetragonal, brokit ortombik fazda kristallenmekte ve yarı kararlı yapıdadır. Yüksek sıcaklıkta rutil anataza (700-1000 C), düşük sıcaklıkta da anataz rutil faza dönüşmektedir. Anataz ve rutil enerji bant aralığı 3.0 eV ve 3.2 eV aralığındadır. Anataz ve rutil fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılır fakat bunların içinde en çok anataz fazdaki TiO_2 'in fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Kütükçü, 2011; Zhang vd., 2007). Kullanılan UV ışık için bu değerler sırasıyla 338 nm ve 413 nm dalga boyuna tekabül eder. Her iki faz için de değerlik bant enerjileri aynı olup; anataz kristal formunun iletkenlik bant enerji değeri diğer kristal formundan 0.2 eV kadar büyüktür. 413 nm'lik görünür bölgede rutil kristal yapının fotokatalitik aktivite göstermesi;

uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin kısa olmasından dolayı etkin bir şekilde fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olur. Bu da anataz formdaki TiO_2 'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil fazdaki TiO_2 'dekinden çok daha fazla indirgeme gücü olduğunu göstermektedir (Schindler vd., 1990). Buradaki en önemli neden rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluktan dolayı yüzeyde absorbe olan rutil fazın miktarı düşmektedir. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine sebep olur (Sayılkan, 2007). TiO_2 'nin en çok bilinen fazlarının genel özellikleri Tablo 2.1'de, kristal yapıları ise Şekil 2.4'te verilmiştir. Anataz formda görüldüğü gibi kristal yapı ne kadar düzenli ise fotokatalitik aktivitede o denli iyidir. Ayrıca TiO_2 anataz fazının TiO_2 rutil fazından daha fazla yüzey alanına sahip olması fotokatalitik aktivitesini arttıran faktörlerden biridir (Hafızah vd., 2009; Kalyanasundram ve Gratzel, 1998; Onay, 2014; Wang, 2006; Demirel, 2008).

Tablo 2.1. TiO_2 'nin en çok bilinen fazlarının genel özellikleri

ÖZELLİKLER	Fazlar		
	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Uzay Grubu	$P4_2/mnm$	$I42/amd$	$Pbca$
Birim Hücre (Å)			
A	4,5845	3,7842	9,184
B	4,5845	3,7842	5,447
C	2,953	9,5146	5,145
Yoğunluk (gr/cm^3)	4,2743	3,895	4,123
Band Aralığı (eV)	3,0	3,2	
Dielektrik Sabiti	>100	31	
Isıl İletkenliği (W/m/K)	6,69 (100 C'de)		
Erime Noktası (C)	1840		



Şekil 2.4. Anataz (a), rutil (b), brokit (c) fazlarına ait kristal yapılar (Carp, 2004)

2.3. ZnO'nun Genel Özellikleri

Çinko oksit 2-6 grup bileşik yarıiletkenlerden olan doğal olarak n-tipi büyüyen direkt bant yapısına sahip ve oda sıcaklığında 3,37 eV olan asit ve alkalide çözünüp alkolde çözünmeyen inorganik bileşiktir. Diğer bileşik yarıiletkenlerden yaklaşık üç kat büyük eksiton bağlanma enerjisine sahip (60 meV), ayrıca yüksek kırılma voltajı $\approx 3,2 \times 10^7$ cm/s, büyük doyma hızı gibi mükemmel özelliklere de sahiptir (Yang, 2007; Kurudirek, 2015).

ZnO; porselen, seramik, kauçuk, boya, gübre, kozmetik, alev geciktiriciler gibi sektörlerde oldukça yaygın kullanım alanı olan bir birleşiktir. ZnO'nun en çok bilinen avantajları;

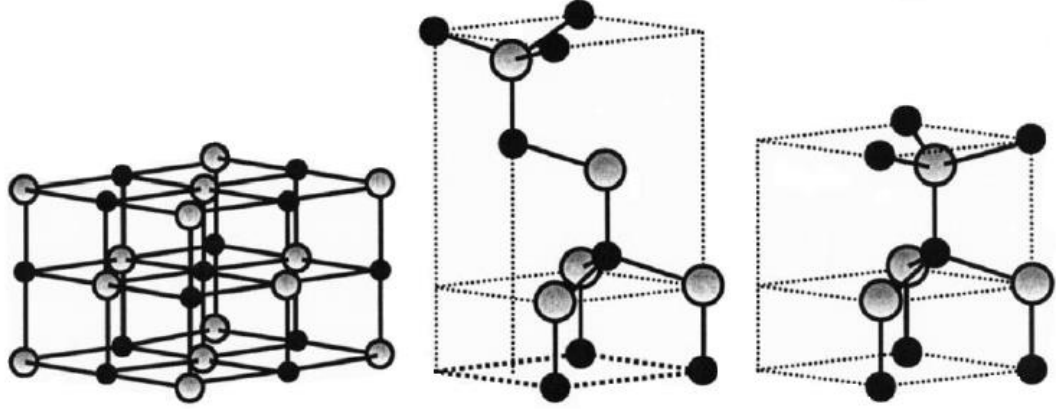
- Direkt bant yapısıyla verimli UV emisyonunun elde edilebilmesi,
- Nanoteknoloji çalışmalarında nanotel, nanoyüzük, nanoçubuk, nanogözenek gibi çeşitli yapılara sahip ZnO nano yapısının kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilmesi,
- Termal ve kimyasal kararlılık, büyük eksiton bağlanma enerjisi ve geniş bant aralığından dolayı optoelektronik uygulamalar için mükemmel bir materyal olması (Djurusik vd., 2006),
- 3,37 eV'luk geniş bant aralığından dolayı yüksek güç ve yüksek voltaj gerektiren uygulamalarda kullanılabilir olması (Yang vd., 2007),
- ZnO'nun kimyasal sensör ve gaz sensörü olarak kullanılabilmesi,

- İletken ve çok şeffaf olan çinko oksit ince filmlerinin güneş pillerinde kullanılması,
- Tüm yarıiletkenler arasında radyasyon direncinin en yüksek olması sebebiyle uzay teknolojisinde, radyasyon bulunan çevrelerdeki fotonik uygulamalarda önemli kullanım alanı sağlaması çinko oksitin en önemli avantajlarından yalnızca birkaçıdır.

Normal basınç ve sıcaklıkta hegzagonal yapıda olan çinko oksit wurtzite oksit kristal yapısı sergilemektedir. Her bir çinko iyonu düzgün bir tetrahedron yapı oluşturacak şekilde dört tane komşu oksijen iyonuna sahiptir. Bu komşu tetrahedronlar bir tabakası oksijen diğer tabakası çinko olan iki tabakalı yapı oluştururlar. Tetrahedronların düzenlenimi ikili tabakaların oluşum sırasına bağlı olarak kübik çinko sülfür yapı ya da hegzagonal wurtzite yapıyla sonuçlanır. Çinko oksitin kristal yapısı Şekil 2.5'te gösterildiği gibi kübik kayatuzu, kübik çinko sülfür, hegzagonal wurtzite şeklindedir. Normal şartlar altında termodinamik olarak çinko oksit wurtzite yapıdadır. Çinko sülfür çinko oksit yapı kübik tabanlar üzerinde büyütülmesiyle kararlı olabilir ve kaya tuzu yapısı yüksek basınç altında elde edilir (Özgür vd., 2005; Kurudirek, 2015). ZnO'nun bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. ZnO'nun bazı fiziksel özellikleri (Norton vd., 2004)

ÖZELLİKLER	DEĞERLER
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime noktası	1975 C
Termal İletkenlik	0,6-1-1,2 (ohm cm) ⁻¹
Lineer genişleme katsayısı	a ₀ :6,5x10 ⁻⁶ ; c ₀ :3,0x10 ⁻⁶ (/ C)
Dielektrik sabiti	8,656 F/m
Elektron etkin kütlesi	0,24



Şekil 2.5. ZnO' nun kristal yapıları (Özgür, 2005)

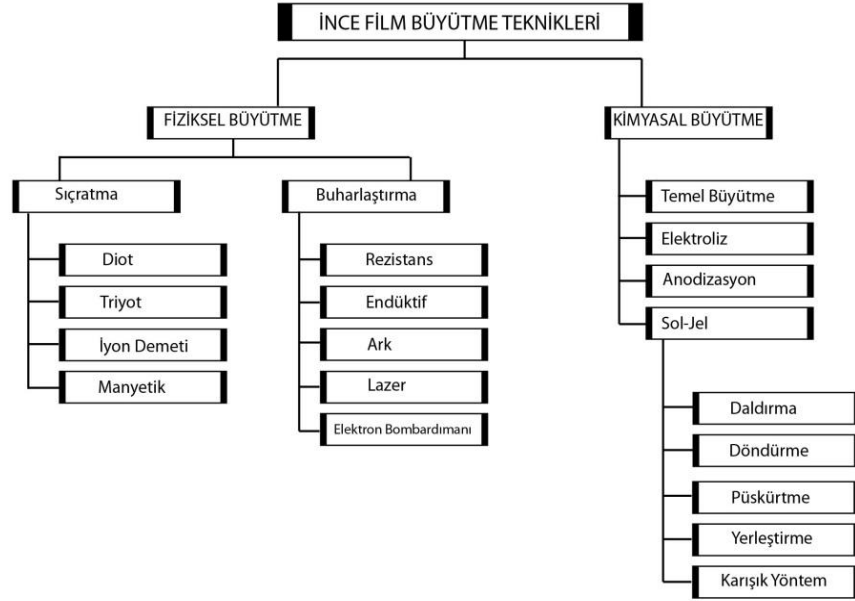
2.4. İnce Film Teknolojileri

Bir yüzey üzerine kaplanmış kalınlığı mikron seviyesinde olan tabakalara ince filmler denir. Kaplanan yüzeyin ömrünü ve dayanıklılığını arttırmak, ışık geçirgenliğini engellemek veya arttırmak gibi amaçlarla kullanılırlar. İnce film sensörleri, mikroelektronik ve fotovoltaik sistemler, optik filtreler, kamera lensleri ve birçok sanayi uygulamasıyla oldukça geniş kullanım alanları vardır (Atay, 2008; Şahin, 2013).

2.4.1. İnce film kaplama teknikleri

Günümüzde kullandığımız elektronik cihazlarda yüzey çizilmesini önlemek, gözlük ve diğer optik yüzeylerde yansıma önleyici ve yansıtıcı olarak, araç gereçlerde iletkenlik veya yalıtkanlık sağlamak ve oksitlenmeyi önlemek amacıyla ince film kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmek, iyileştirmek veya malzemeyi dış etkenlerden korumak amacıyla yüzeyini ince bir örtüyle kaplama işlemine ince film kaplama denir.

İnce film hazırlama yöntemleri Şekil 2.6'da gösterildiği gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak iki başlık altında toplanır.



Şekil 2.6. İnce film büyütme teknikleri

2.4.1.1. Kimyasal yöntemler

Kimyasal reaksiyonlar, malzemenin kimyasal formülünün değiştirilerek başlangıç kaplama malzemesinin üzerine yeni kaplamanın yapıldığı yöntemlerdir. Islak ve kuru prosesler olarak ikiye ayrılır (Sönmezoğlu vd., 2012; Demir, 2015; Zayim, 2002).

1. Kuru prosesler
 - Fiziksel buhar biriktirme (PVD)
 - Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
2. Islak prosesler
 - Sol-jel
 - Termal büyüme
 - Elektrokimyasal büyütme

2.4.1.2. Sol-jel yöntemi

İlk olarak 1846 yılında Ebelmen tarafından rastlantı sonucu keşfedilen camsı ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılan ıslak kimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemi uygulayabilmek için sol adı verilen katı maddenin çözücü içinde dağılmasıyla oluşan kolloidal süspansiyon yapıyla jel elde edilmesiyle uygulanır ve ismini buradan almaktadır. Sol yapının üç boyutlu ağ yapı oluşturmasıyla jelleşme meydana gelir. Jel, gözenekli üç boyutlu katı ağ yapılı kısımdır. Sol-jel yapıdaki kısmın farklı yöntemlerle yüzey üzerine aktarılması ve daha sonra kurutulmasıyla sol-jel kaplama işlemi tamamlanır.

TiO₂ ince film oluşturmada sol-jel yöntemi birçok avantajından dolayı en çok tercih edilen yöntemdir. Avantajlarından bazıları aşağıda verilmiştir (Onay, 2014).

- ✓ Geniş yüzeylerin kolaylıkla kaplanması,
- ✓ Kaplama yüzeyinin homojen olması,
- ✓ İstenilen parametrelerin kolaylıkla değiştirilebilmesi,
- ✓ Nanokristal materyal elde edilebilmesi,
- ✓ Yeni malzemelerin keşfedilmesi ve denenmesi için en uygun yöntem olması,
- ✓ Çevreye zarar vermemesi,
- ✓ Deney ortamı ile etkileşiminin olmaması,
- ✓ İstenilen katman sayısında ince film oluşturulabilmesi şeklinde sıralanabilir.

Sol-jel metodunun dezavantajlarını ise şu şekilde sıralayabiliriz:

- ✓ Çözelti hazırlama sırasında zararlı kimyasalların kullanılması ve bu kimyasalların maliyetinin oldukça yüksek olması,
- ✓ Filmler üzerinde küçük çaplı gözeneklerin ve çökeltilerin olması,
- ✓ Filmlerin elde edilme süresinin oldukça uzun olmasıdır (Şahin, 2013).

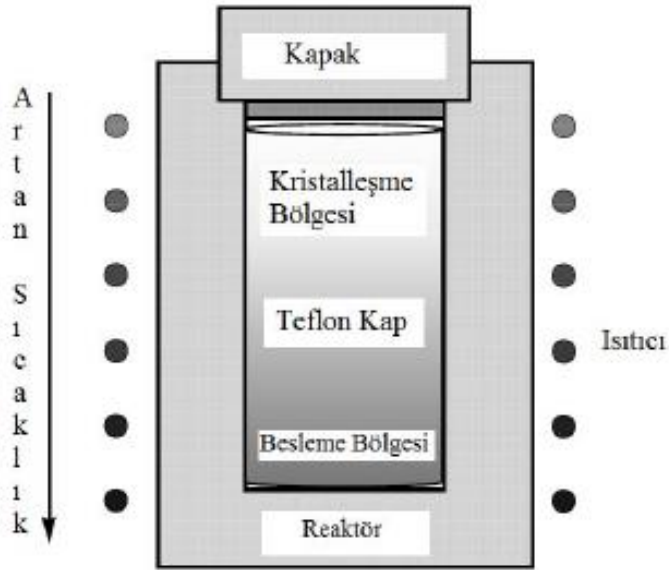
Sol-jel metodu farklı uygulama yöntemlerine sahiptir. Bu yöntemler;

- Döndürme kaplama yöntemi
- Daldırma kaplama yöntemi
- Akış kaplama yöntemi
- Püskürtme kaplama yöntemi

- Lamine kaplama yöntemi
- Merdaneli kaplama yöntemi
- Baskı kaplama yöntemidir.

2.4.1.3. Hidrotermal büyütme yöntemi

Son yıllarda büyük bir ilerleme kaydeden hidrotermal yöntemin tanımı hakkında ortak bir görüş birliği yoktur. Bu hidrotermal terim normal şartlarda, yüksek basınç ve sıcaklıkta çözünmesi az olan maddeleri çözmek ve kristallendirmek için sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin kullanılmasıyla yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Hidrotermal yöntemde çözücüler ve başlangıç maddeleri ısıya dayanıklı kapalı bir kap içerisine yerleştirilerek istenilen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu yöntemin karakteristik ismini belirleyen ise kullanılacak olan çözücünün cinsidir. Çözücü olarak su kullanılıyorsa hidrotermal, alkol veya organik bir çözücü kullanılıyorsa solvotermal yöntem olarak isimlendirilmektedir. Hidrotermal teknik adı altında arıtma, değişim, dehidrasyon, kristal büyümesi, bozunma, ekstraksiyon, reaksiyon sinterleşmesi, elektrokimyasal reaksiyon, mekanik kimyasal reaksiyon ve buna benzer çeşitli kimyasal reaksiyonlar geliştirilmiştir (Somiya ve Roy, 2000; Ay, 2011; Esen, 2011; Kudret, 2011).



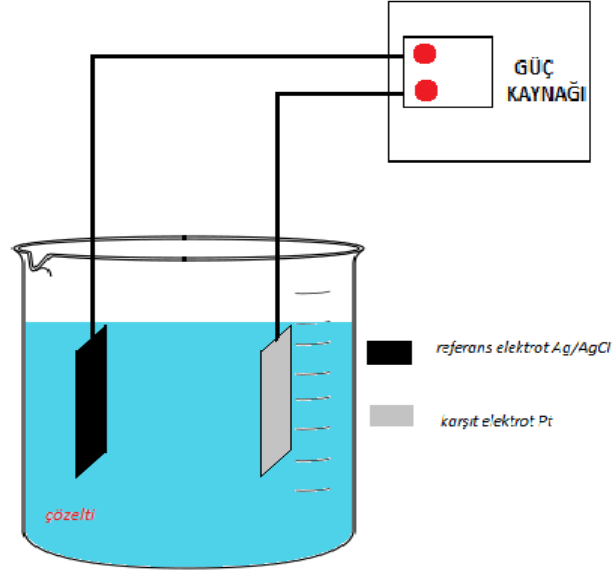
Şekil 2.7. Kristal büyümenin gerçekleştiği hidrotermal otoklav sistemi (Ay, 2011)

Hidrotermal yöntemin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- ✓ Kimyasal yönü kontrol edilebilir,
- ✓ Yüksek optik özelliğe sahiptir,
- ✓ Enerji tasarrufu sağlamaktadır,
- ✓ Hammaddelere kıyasla ürün saf olarak elde edilebilmektedir,
- ✓ Üretim için düşük sıcaklık yeterlidir,
- ✓ Homojen çöktürme yapılmaktadır,
- ✓ Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür,
- ✓ Elde edilen tanecikler nano boyuttadır,
- ✓ Deneysel düzeneği yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezini mümkün kılmaktadır,
- ✓ Deneysel düzeneği karmaşık değildir (Kudret, 2011; Esen, 2011; Ni, 2005).

2.4.1.4. Elektrokimyasal büyüme yöntemi

Elektrolit bir çözeltilerden metal iyonlarının indirgenerek katı alt taban üzerinde ince bir film oluşturması işlemine elektrokimyasal depolama yöntemi denir. İnce filmlerin elde edilmesi üzerine yapılan çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. Bu yöntem ince film oluşturma teknikleri arasında en yaygın bilinenidir. Elektrokimyasal teknolojiler mikro elektronik makinelerin yapımında günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal teknolojilerle yüksek uç kaplamaları, ince film magnetik kafalar, bakır çipler, mikroelektronik mekanik sistemler yapılmaktadır (Özdemir, 2010; Onay,2014).



Şekil 2.8. Elektroliz düzeneği

Elektrokimyasal depolama yönteminin avantajlarını şöyle sıralayabiliriz;

- ✓ İstenilen boyut ve yapıda alt taban kullanılabilmesi,
- ✓ Maliyetinin oldukça düşük olması,
- ✓ Çevre dostu olması,
- ✓ Düşük sıcaklıklarda bile ince film elde edilebilmesi,
- ✓ Film kalınlığının kontrol edilebilir olması,
- ✓ Deneysel kolaylığı gibi özelliklerdir.

Elektrokimyasal depolama işleminin etkili bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için elektrolit çözeltisi en önemli unsurdur (Onay, 2014).

Etkili bir elektrokimyasal depolama işlemi için aşağıdaki dört unsuru sağlayan bileşikler kullanılmalıdır;

1. Kimyasal olarak kararlı yapıda bir bileşik,
2. Bileşik, çözelti içerisinde kararlı olmalı,

3. Reaksiyon serbest anyonlarla sağlanan bir reaksiyon ise anyonun çökmesini engellemek için reaksiyon yavaşlatılmalı,
4. Bileşik basit bir çökme ile yapılabilmelidir (Güneri, 2009; Onay, 2014).

2.4.1.5. Anodik oksidasyon

Anodik oksidasyon; sürecin çok basit ve morfoloji anotlama koşullarının kolayca kontrol edilebilir olmasından dolayı TiO₂ nanotüp dizilerinin üretilmesi için kullanılan en ideal yöntem olarak kabul edilmiştir. Normal şartlar altında uygun koşulların sağlanması, düzgün yapıda gözenekli sistemlerin oluşmasını olumlu yönde etkilemektedir. Bu yöntemde nanoporoz ya da nanotüp yapı oluşturması istenen örnek, asidik yapıda bir elektrolit içerisine daldırılarak oksitlenmeye bırakılır (LiXia, 2010; Kütükçü, 2011; Baylan, 2011; Macak, 2007; Srimuangmak, 2011).

1991 yılında karbon nanotüplerinin sentezlenmesiyle başlayan nanotüp kavramı ilerleyen yıllarda farklı metallere oksit nanotüpler elde edilmesiyle gelişmeye devam etmiştir. TiO₂ ve V₂O₅ (Vanadium Pentoxide) nanotüpleri bunların bilinen ilk örnekleridir.

Son yıllarda titanyum anodizasyonu üzerine çok fazla araştırma yapılmıştır. Bunun nedeni nanotüp yapı ile yüksek yüzey alanı elde edilen titanyum dioksitin son derece düzgün nanotüp dizilerinin herhangi bir bozulma olmadan elde edilebilmesidir. Çeşitli litografi yöntemlerine dayanan X-ışını elektron demeti, iyon demeti, AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) gibi teknikler denenmiş fakat çok daha ucuz, basit ve düz bir yöntem olması ayrıca uygun parametreler saptandığında, nanotüplerin kendiliğinden dizilim gerçekleştirebilmesi anodizasyon yöntemini avantajlı kılmıştır. (Grimes, 2009; Baylan, 2011; Mor, 2006).

Titanyumun anodizasyonu sonucu 100 nm dolaylarında yoğun oksit tabakalarının elde edilebileceği 50 yılı aşkın süredir bilinmektedir. Büyütülen oksidin kristal veya amorf yapıda olması anodizasyon süresi ve uygulama potansiyeli gibi parametrelere bağlıdır. Anodizasyon koşullarına göre yapı anataz, rutil veya amorf olabilmektedir. Büyütülen oksidin düz bir yüzey olması uygulama alanını kısıtlayan önemli bir faktördür. Ayrıca titanyumun bulunduğu ortamdan hızlı etkilenmesinden dolayı doğal, oksit tabaka

oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle işleme tabi tutulacak numune temizlendikten hemen sonra andizasyon yapılmalıdır (Mor vd., 2006; Seçkin, 2010; Kütükçü, 2011).

Titanyum dioksit nanotüp yapıları yük taşıyıcı ömürleri ve yük transfer hızları sayesinde boyar maddeli güneş pilleri, fotokataliz uygulamaları ve hidrojen sensörleri gibi önemli uygulama alanlarında dikkate değer performans artışını sağlamaktadır. Titanyum dioksit film yapıları; tüp uzunluğu, duvar kalınlığı, por çapı ve aralıkları, yüksek öz direnç ve dielektrik sabiti gibi kendi özel yapısına bağlıdır. Nanotüp dizilerinin geometrik özellikleri ise; elektrolit, anodizasyon sıcaklığı, anodizasyon süresi ve anodizasyon potansiyeli gibi parametrelere bağlı olarak değiştirilebilmektedir (Grimes, 2009; Prakasam, 2007; Baylan, 2011).

Zwilling ve arkadaşları 1999 yılında yaptıkları çalışmalarla flor iyonu içeren asidik elektrolit içerisinde titanyum anodizasyonu ile poroz yapıda titanyum dioksit elde etmişlerdir. 2001 yılında Gang ve arkadaşları, seyreltik Hidrojen Florür (HF) elektroliti içerisinde titanyumun anodizasyonu ile yüksek yoğunluklu titanyum dioksit nanotüp dizileri elde etmişlerdir. Yapılan bu çalışmalarla yaklaşık 500 nm uzunluğunda tüpler oluşturulmuştur. Daha sonraki çalışmalarda titanyum dioksitin kimyasal çözünmesi azaltılarak nanotüp uzunluğu 7 mm ye çıkartılmıştır. Anodik oksidasyon sırasında kullanılacak elektrolitin yapısı asidik fakat pH'ı yüksek olmalıdır. Tüp uzunluklarının 1000 nm boyutlarına çıkarıldığı çalışmalarda ise organik elektrolit kullanımı denenmiştir. Yapılan çalışmalarda anodizasyon koşullarına bağlı olarak kristalleşmenin yüksek gerilim değerlerinde gerçekleştiği, oksit tabakasının amorf yapıda olduğu, kristal yapısının anataz-rutil veya anataz, rutil fazlarının her ikisini bir arada bulundurması gerektiği belirlenmiştir (Grimes, 2009; Baylan, 2011).

2.5. TiO₂ Nanotüplerin Oluşum Mekanizması

Anodizasyon, atmosfer etkisiyle metal yüzeylerde oluşan oksit tabakasının hem kalınlığını hem de yoğunluğunu artırarak metal yüzeyinde koruyucu ya da dekoratif oksit filmi oluşturan elektrolit bir prosestir. Bu yöntemin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 2.8'de görüldüğü gibi anodizasyon sistemi; anodizasyon elektroliti içerisinde bulunan ve güç kaynağının pozitif ucuna bağlanan anot ve genellikle platin plaka ya da çubuklar kullanılarak oluşturulan katot uçlarıyla, bunların bağlı bulunduğu bir güç

kaynağından oluşan sistemdir (Baylan, 2011; Sadek, 2009; Mor, 2006; Seçkin, 2010; Macak, 2007).

Titanyum dioksit nanotüplerinin oluşumunda uygulanan gerilim, elektrolit konsantrasyonu, anodizasyon süresi, elektrolit kompozisyonu ve pH gibi faktörler tüplerin çap, boy, duvar kalınlığı ve kristal yapısını etkileyen önemli parametrelerdir. TiO₂ nanotüpleri elde edilmeye başladığında HF'li elektrolitler veya asidik HF karışımları kullanılmıştır. Ancak oluşan nanotüp film kalınlığı 500-600 nm ile sınırlı kalmıştır.

Titanyumun yüzeyindeki kompakt anodik oksitleşme, suda çözünebilir [TiF₆]²⁻, titanyum Ti(OH)_xO_y hidroksit tabakası oluşturulması aşağıda formüle edilmiştir.



İlk reaksiyonda metal yüzeyinde meydana gelen yoğun oksit tabakalarının büyümesi ve bunun sonucunda tüplerin oluşumu diğer bir deyişle anodik oksit oluşumu; Denklem (2.2)'de, oluşan oksitin florür kompleksleri şeklinde kimyasal çözünmesi; Denklem (2.3)'de ise oksit elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon gösterilmektedir.

2.6. Güneş Pilleri

2.6.1. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi

Üzerine güneş ışığı düştüğünde doğrudan güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren düzeneklere güneş pilleri ya da fotovoltaik diyetler denir. Elektriğin öncülerinden Alessandro Volta'nın 'voltaic' kelimesi ile Yunanca'da ışık anlamına gelen 'phos' kelimesinin birleşmesiyle Fotovoltaik ismi oluşmuştur. Güneş pillerinin çalışma ilkesi de bu fotovoltaik olayına dayanır. 1877'de Adams ve Day tarafından fotovoltaik olay daha detaylı bir şekilde incelenerek selenyum elektrotu üzerinde gözlemlenmiştir. 1914 yılında fotovoltaik diyetlerin verimliliği %1 değerine kadar arttırılmıştır. İlk kez 1939

senesinde Fransız fizikçi Alexandre-Edmond Becquerel tarafından; elektrolit üzerine düşen ışığın, elektrolit içerisine daldırılmış gümüş elektrotlar arasındaki gerilimden etkilendiğini gözlemleyerek fotovoltaik olaydan bahsetmiştir. 1954 yılında %6 verimlilikte gerçek anlamda güneş enerjisini dönüştüren fotovoltaik diyotlar Chapin ve arkadaşları tarafından silikon kristali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tarih fotovoltaik güç sistemleri için milad olarak kabul edilmiş ve sonraki yıllarda ilk tasarımlar uzay araçlarındaki güç sistemleri için tasarlanmıştır (Chapin, 1954; Tekerek, 2009; Adams ve Day, 1876; Zafer, 2006). 1960 - 1970 Yılları arasında havacılık sektörü fotovoltaik sistemlerin gelişiminde öncü olmuştur. 1970' lerde enerji krizinin ortaya çıkmasıyla sistemlerin daha ekonomik olması yönünde çalışmalar hızlanmıştır.

2.6.2. Güneş pillerinin yapısı ve özellikleri

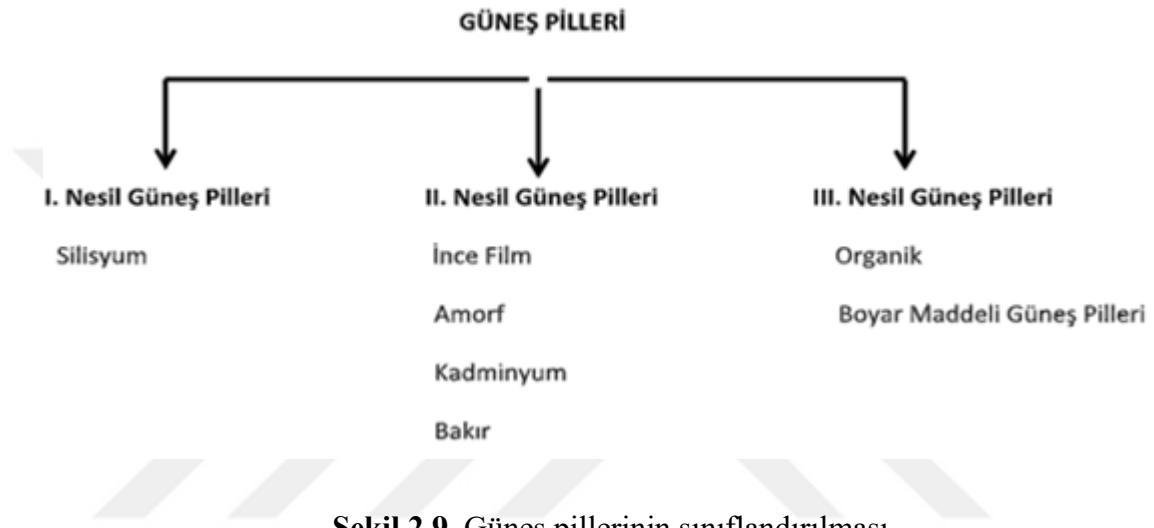
Güneş pilleri, yüzeylerine gelen ışığı doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken maddelerdir. Güneş pillerinin üzerlerine ışık düşmesiyle uçlarında elektrik gerilimi meydana gelir bu da fotovoltaik ilke olarak adlandırılır. Güneş pillerinin yapısına bağlı olarak Güneş enerjisi, %5 ile %30 arasında bir verimle elektrik enerjisine dönüşebilir. Güneş pillerinin yüzeyleri dikdörtgen, daire veya kare şeklinde biçimlendirilen; yüzey alanları ise 100 cm² civarında olan yapılardır. En yaygın olan silisyum güneş pillerinde kalınlıklar 0,2-0,4 mm arasında değişmektedir (Karamanav, 2007; Kudret, 2011).

Bulutsuz aydınlık bir günde, deniz seviyesinde, ışınım şiddeti maksimum 1000 W/m² civarındadır. Bölgeye bağlı olarak yılda 1 m²' ye düşen güneş enerjisi miktarı güneş pilinin yapısına bağlı olarak 800 - 2600 KWh olarak %5 - %70 bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir (Karamanav, 2007; Kudret, 2011).

Günümüz elektronik cihazlarda kullanılan taransistörler, doğrultucu diyotlar gibi güneş pilleri de % 95'i silikon yarıiletken malzemeden yapılmaktadır. En sık rastlanılan güneş pillerinden silisyumlu güneş pilinin çalışması, pozitif ve negatif bileşimli bir diyotun çalışmasına benzemektedir. Yarıiletken malzemenin güneş pili olarak kullanılabilmesi için n ya da p-tipi katkıları gerekir. Güneş piline gelen güneş ışığının fotonları yarıiletken atomlar tarafından soğrulur ve serbest kalan elektronlar güneş pilinin n

bölgesinden p bölgesine doğru hareket ederler. Benzer şekilde p bölgesinden n bölgesine doğru da hareket gerçekleşir. Her iki kısımdaki yük hareketi sonucu akım oluşur ve enerji dönüşümü gerçekleştirilmesi sağlanır (Altaş, 1999; Tekerek, 2009).

Fotovoltaik teknolojiler aşağıda gösterildiği gibi birinci nesil güneş pilleri, ikinci nesil güneş pilleri ve üçüncü nesil güneş pilleri olarak sınıflandırılır (Şekil 2. 9).



Şekil 2.9. Güneş pillerinin sınıflandırılması

2.6.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

2.6.3.1. Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP)

Boya duyarlı güneş pilleri fotosentez benzeri bir yapıyla çalışmaktadır. Klorofille absorbe edilen güneş ışınları bitki yapraklarında su ve karbondioksiti kullanarak karbonhidrat ve oksijene çevirir. Bu fotosentez olayı baz alınarak boyar maddeli güneş pili sistemleri geliştirilmiştir. Güneş ışığını absorbe eden pil sistemleri boyar maddeler yardımıyla enerji üretimini gerçekleştirir. Yüzeysel fotosentez de güneş ışığını absorbe eden boya molekülleri geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde değerlik bandından iletkenlik bandına elektron akışı sağlarlar. Bunun sonucunda içeride bir elektron akışı meydana gelir. Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte organik elektronik malzemelerin en önemli uygulamalarından biri olan güneş pilleri geniş yüzeylere kaplanabilme, kolay

üretilebilme, düşük maliyetli olma, pillerin transparan olması gelecek yıllarda kullanımını yaygınlaştıracaktır (Tekerek, 2009; Kudret, 2011; Dou, 2016).

Verimliliğinin yüksek olması istenilen güneş pillerinde görünür bölgede saydamlık sağlamak için seçilecek olan yarıiletken malzemenin bant genişliğinin de yüksek olması istenir. Boya duyarlı güneş pilleri yapımında TiO_2 dışında ZnO , CdS , SnO_2 , F_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , TaO_5 , yarıiletkenleri de kullanılabilir fakat içlerinde en yaygın kullanılanları TiO_2 ve ZnO yarıiletkenleridir.

BDGP yapımında kullanılan karşıt elektrot TiO_2 ile kaplı çalışma elektrotu kadar önemlidir. Bu karşıt elektrot dış devreden gelen elektronların tekrar redoks işleminin sağlanması için elektrolit sıvısına iletilmesiyle görevlidir. Platin (Pt) bu karşıt elektrot üzerine çok ince bir şekilde kaplanan ve katalizör görevini yapan maddeler arasında en çok tercih edilenidir fakat iyot içeren elektrolit sıvısı ile Pt zamanla etkileşerek yapısının bozulması pil verimliliğini düşürmektedir. Ayrıca Pt oldukça pahalı bir maddedir. Tüm bu yapılar düşünüldüğünde, iki elektrotun maliyeti pilin toplam maliyetinin %60'a yakınına oluşturmaktadır. Bu yüzden maliyeti düşürmek amacıyla yapılan çalışmalar karşıt elektrotta platin yerine paslanmaz çelik, karbon bazı polimerler, nikel, alüminyum, bakır gibi bazı metallerin ince filmleri kullanılmıştır. Fakat bu elektrotlarla elde edilen pil verimliliği platinle elde edilen kadar yüksek değildir (Smestad vd., 1994; Greijer vd., 2001; Suziki vd., 2003; Ma vd., 2004; Tekerek, 2009).

Boya molekülleri iletken bir yüzeyde verimli bir enjeksiyon ile %90 enerji dönüşümü sağlar. Boya ortamının tek katmanlı olması ışık yakalama şansını %1 in altına kadar düşürdüğünden TiO_2 elektrotlarının gözenekli, çok delikli süngerimsi bir yapı ile güçlendirilmesiyle bin kat fazla verimliliğini arttırmıştır. O'Regan ve Gratzel 1990 senesinin başlarında verimliliği arttırmak amacıyla yaptığı çalışmaların ardından yüksek alanlı ve düşük maliyetli güneş pillerini hedefleyen çalışmalar yapmıştır (Oregon, 1991; Gratzel, 2000; Tekerek, 2009; Liu, 2012).

BDGP'de kullanılmak amacıyla çok çeşitli boyar madde sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunların en yaygın olanları polipridinler, porfirinler, kumarinler, ftalosiyoninler, indolinler, perilenler, konjügapolimerlerdir. Bunların arasında TiO_2 , BDGD'de kullanılan N3, N719 Rutenyum kompleksi ve türleri yüksek verimliliğinden dolayı en yaygın kullanılanlarıdır. Fakat bunlar sadece görünür ışığı emilebilir ve ışımaları 450-

500 nm dalga boyları arasında sınırlıdır (O'Regan vd., 1991; Kay, 1993; Cherian vd., 2000; Gebeyehu vd., 2002; Ferrere vd., 2002; Tamotsu vd., 2003; Komori vd., 2013; Hara vd., 2013; Dou, 2016).

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan boyar maddeler organik ve inorganik boyar maddeler olarak iki grup altında toplanabilir. Organik boya maddeleri doğal veya sentetik boyar maddeleri, inorganik boyar maddeleri ise Rutenyum ve Osmiyum'un polipiridil kompleks gibi metal komplekslerini içerir. Organik boyalarla inorganik kompleks boyalar karşılaştırıldığında inorganik kompleks boyalarda kimyasal ve yüksek kararlılık göze çarpmaktadır. BDGP'de polipiridil Rutenyum kompleksi en çok kullanılan boyar maddedir (Polo, 2004).

Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Avantajları

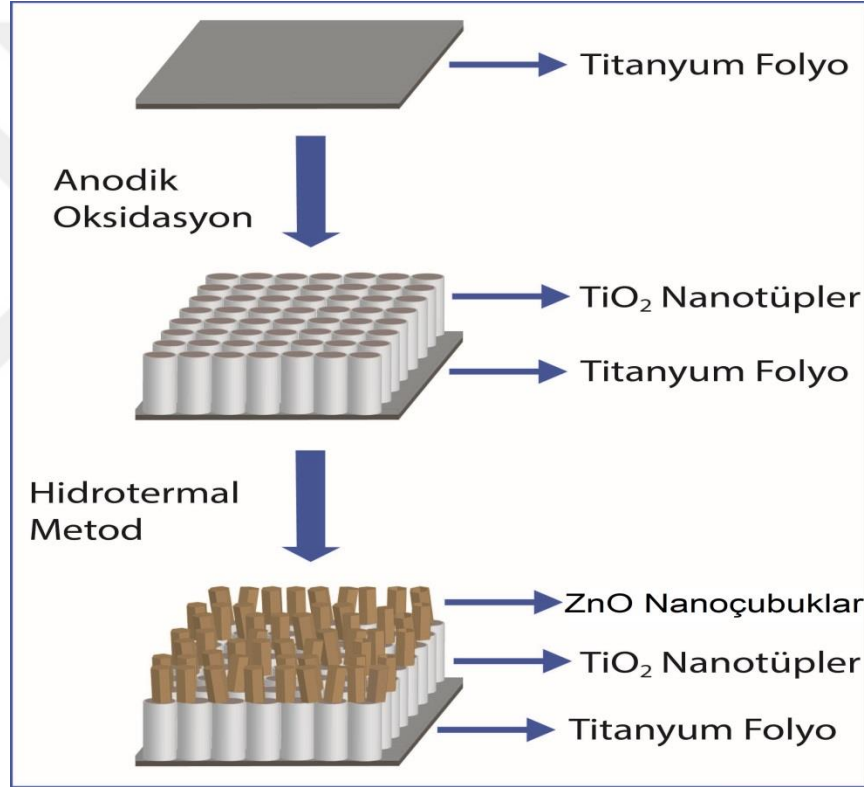
- ✓ Isı ve diğer çevre şartlarına duyarlı olmaması,
- ✓ Zaman içerisinde duyarlılık göstermesi,
- ✓ Düşük maliyetlerle elde edilebiliyor olması,
- ✓ Çok ince bir yapıya sahip olmasından dolayı kullanım alanlarının oldukça fazla olması

Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Dezavantajları

- ✓ Boya duyarlı güneş pillerinde uzun süre ışık altında kaldığında sıvı elektrolitin bozulması,
- ✓ Isı ve nem faktörlerinin pilin verimliliğini etkilemesi,
- ✓ Boyar maddenin yapısal ve fiziksel özelliğine bağlı olarak verimliliğin etkilenmesi
- ✓ Zamana bağlı olarak güç kaybının azalması (Kölemen, 2010).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, ilk olarak kullanacağımız altlık olan Ti plakaların hazırlanması, elektrokimyasal yöntem ile bu plaka üzerine TiO_2 nanotüplerin büyütülmesi ve üretilen bu nanotüpler üzerine hidrotermal yöntem kullanılarak ZnO nanoçubuklar büyütülmüştür. Elde edilen TiO_2/ZnO nanokompozit yapı, boya duyarlı güneş pili haline getirilmiş ve performansları incelenmiştir. Bu kompozit yapının üretim aşamaları Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.

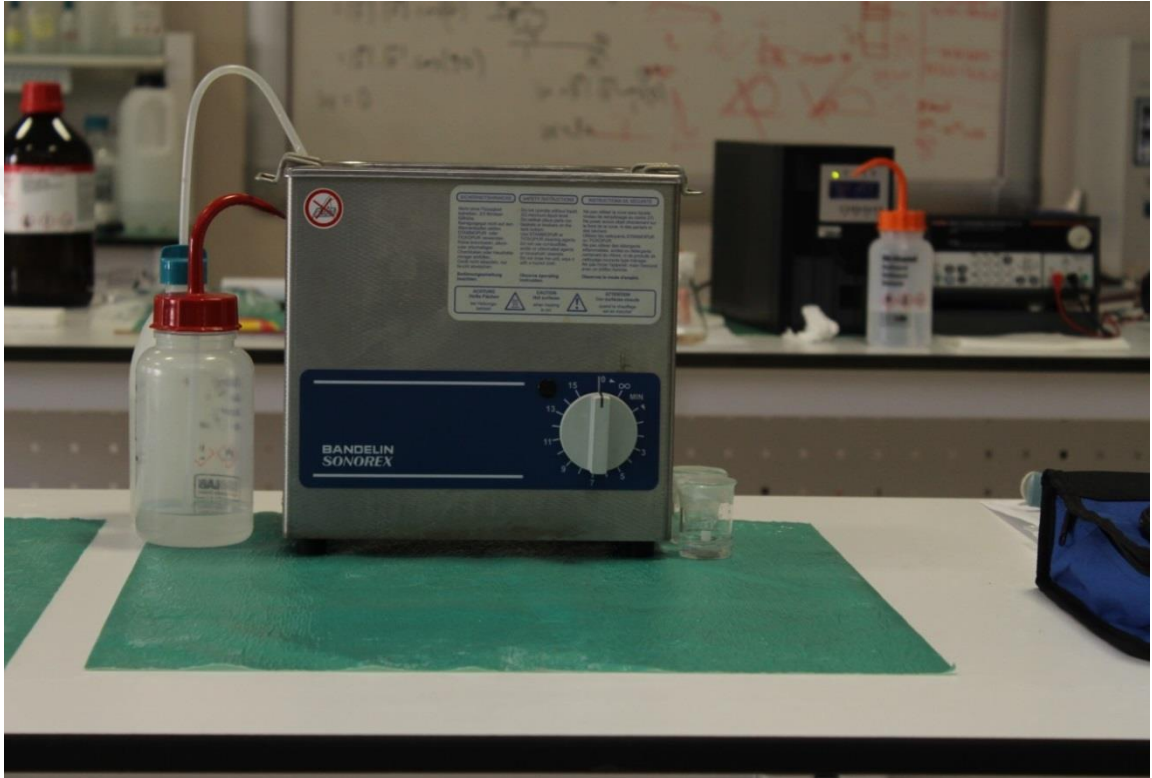


Şekil 3.1. ZTN fotoanotlarının üretim aşamaları

3.1. TiO_2 Nanotüplerin Büyütülmesi

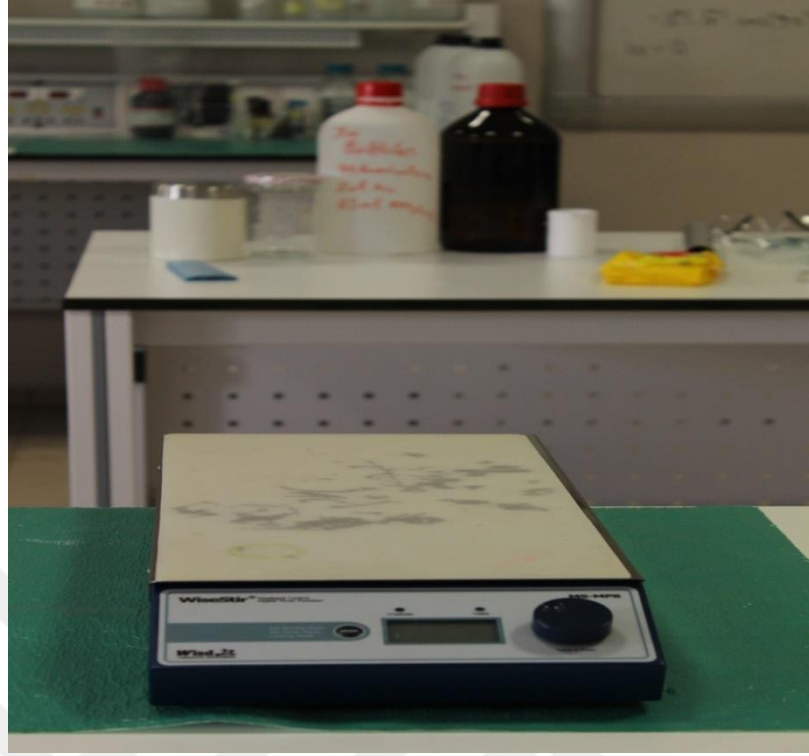
Tez çalışmasının ilk aşamasını TiO_2 nanotüplerin sentezi oluşturmaktadır. Elektrokimyasal yöntem ile anodik oksidasyon sonucu titanyum plakalar üzerine nanotüpler oluşturulmuştur. Nanotüp oluşturmak için altlık olarak Sigma-Aldrich markasının %99,7 saflıkta, 0,25 mm kalınlıktaki Ti plakası kullanılmıştır. 15x15 cm olan bu plakadan 1,3x2,5 cm ebatlarında eş plakalar çıkarılıp; nanotüplerin kalitesi için

büyük önem taşıyan temizlik prosedürleri uygulanmıştır. Bu aşamada Merck markasına ait Aseton (CH_3COCH_3) ve 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) kullanılmıştır. Kesilen numuneler ve deneyin tüm aşamalarında kullanılacak malzemeler (teflon kap, Pt tel manyetik balık) sırasıyla aseton-izopropanol-saf su içerisinde 30'ar dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Temizleme işlemi sırasında sıkça kullanılan ultrasonik banyo Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Temizleme işlemi sırasında kullanılan ultrasonik banyo

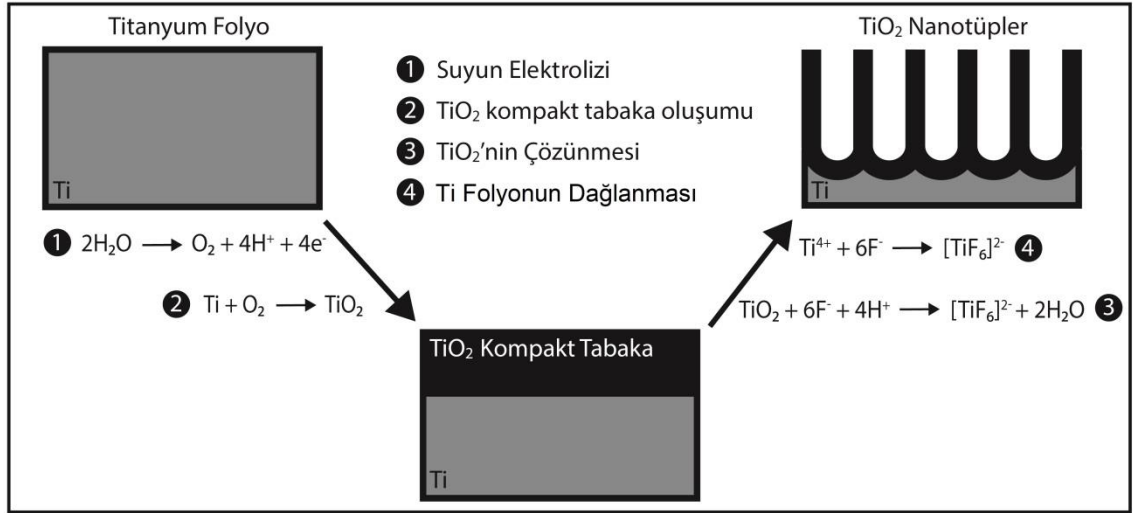
Kütlece % 0,4 Amonium Floride (NH_4F , % 98 saflık, Sigma Aldrich), % 94,6 Ethylen Glycol (% 99.8 saflık, Sigma Aldrich), % 5 Deiyonize suyu (DI)' dan oluşan elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit çözeltisi teflondan imal edilmiş elektrokimyasal hücre içerisine yerleştirilerek Şekil 3.3'te gösterilen manyetik karıştırıcıda 500 rpm (Revolutions per Minute)'de 20 dakika karışıma bırakılmıştır.



Şekil 3.3. Çözelti homojenizasyonunda kullanılan manyetik karıştırıcı

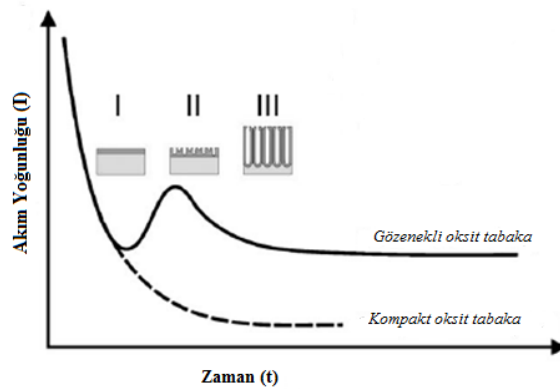
Bu süreç sonunda deney düzeneği kurulup Ti Plaka anot (+), Pt katot (-) 'a bağlanarak aralarındaki mesafe 2,5 cm olacak şekilde ayarlanıp; manyetik karıştırıcının hızı 1200 rpm olarak ayarlanmıştır (Şekil 3.6). Böylece deney sırasında flor iyon dağılımının eşitliği sağlanmıştır. Oda sıcaklığında 3 saat boyunca devam ettirilecek olan anodizasyon işlemi; güç kaynağı gerilimi saniyede 2 V artacak şekilde 30 V 'a kadar çıkartılarak, TiO_2 nanotüp dizilerinin (TNA) oluşumu sağlanmıştır.

Anodizasyon sürecinde TNA' ların oluşum mekanizmasındaki adımlar Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

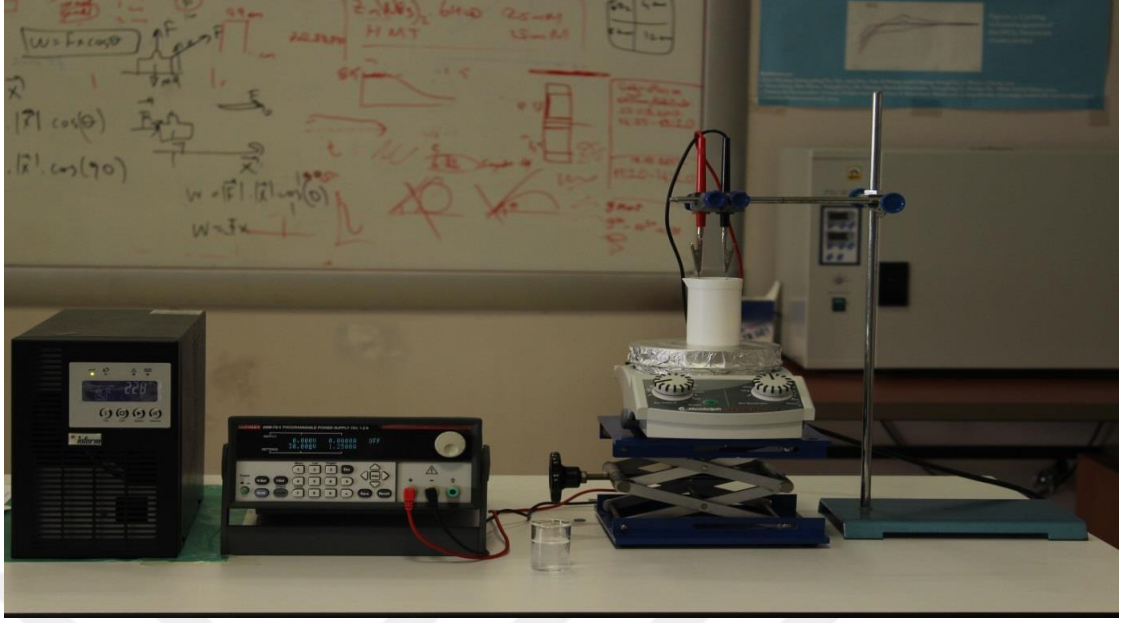


Şekil 3.4. TiO₂ nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması

Şekil 3.4'te gösterilen TNA'ların oluşum mekanizmasında ki birinci aşamada gerilim uygulanmaya başladığı anda suyun elektrolizi olayı gerçekleşmektedir. Sonraki aşama O₂ iyonları titanyum plaka üzerinde tutunarak TiO₂ kompakt tabaka oluşturmuştur. Çözelti içerisindeki F⁻ iyonları TiO₂'i çözmeye başlıyor ve gözenekler oluşuyor. Kompakt tabaka bittikten sonra 4. aşamada F⁻ iyonları plakadan titanyum koparmaya başlıyor ve bu aşamada nanotüp formunda TiO₂'ler oluşmuştur. Bu sürecin akım yoğunluğu-zaman grafiği Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. TiO₂ nanotüp dizilerinin Akım Yoğunluğu -Zaman grafiği (Roy, 2011)



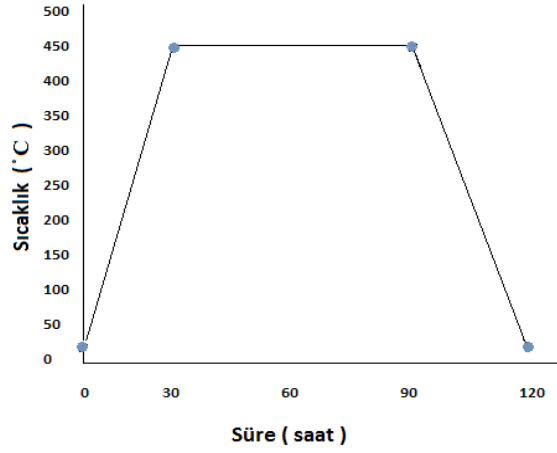
Şekil 3.6. TiO₂ nanotüplerin büyütülmesinde kullanılan anodizasyon düzeneği

Anodizasyon işlemi sonunda elektrolit sıvı içerisinde çıkarılan nanotüp kaplı Ti plaka, yüzeyindeki kalıntıların giderilmesi amacıyla 2 dakika boyunca Metanol (CH₄O, %99,8 saflıkta, Sigma-Aldrich) içerisinde ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Temizleme işleminin ardından nanotüp kaplı yüzey Azot gazı ile kurutulmuştur.

Yukarıda anlatılan işlemlerin sonunda büyütülen TNA'lar Anataz forma hava ortamında 1 saat boyunca 450 C 'de Şekil 3.7'de gösterilen kül fırınında tavlansak dönüşürülmüştür. Tavlama işlemi sonunda oluşturulan nanotüplerin XRD ve SEM incelemeleri yapılarak bir sonraki işleme kadar desikatörde saklanmıştır. Şekil 3.8'de TNA'ların tavlama süresince sıcaklığın zamana göre değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 3.7. Tavlama işleminin gerçekleştirildiği kül fırını



Şekil 3.8. TiO_2 nanotüp dizilerinin tavlama süresince sıcaklığın zamana göre değişim grafiği

3.2. ZnO Nanoçubukların Büyütülmesi

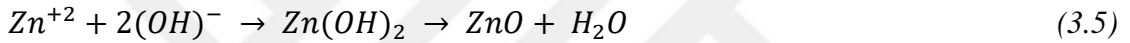
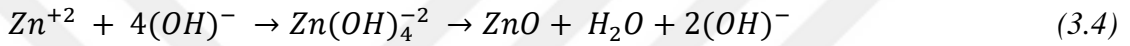
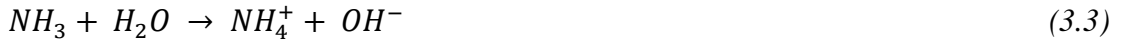
Bu bölümde oluşturulan TiO₂ nanotüp dizileri, hidrotermal yöntem ile büyütülecek olan ZnO nanoçubuklar için altlık görevi görerek TiO₂ hibrit nanotüp/ZnO nanoçubuk nanokompozit (ZTN) yapısı oluşturacaktır.

ZnO nano yapıları büyütmek için çinko kaynağı olarak Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi ArGe laboratuvarında bulunan Sigma-Aldrich marka çinko nitrat heksahidrat (Zn(NO₃)₂·6H₂O) ve hidroksil (OH)⁻ kaynağı olarak heksametiltetramin (C₆H₁₂N₄, HMT) kullanılmıştır. İlk olarak 20'şer ml deiyonize su içerisinde her iki kimyasalı Şekil 3.3'teki manyetik karıştırıcıda 1000 rpm de 10'ar dakika homojenize edilmiştir. TNA'lar içerisinde teflon kap olan paslanmaz çelik hidrotermal reaktöre (DAB-2, Berghof GmbH) yerleştirilmiş ve hazırlanmış olan prekürsör üzerine dökülmüştür. ArGe laboratuvarında bulunan Şekil 3.9'daki sıcaklığı 90 C ye ayarlanmış olan hidrotermal düzeneğinde dört saat sürecek olan deney başlatılmıştır. Deney süresi sonunda, ZnO nanorod / TiO₂ nanotüp hibrit nanokompozitler (ZTN) deiyonize su ile yıkanarak ve azot gazı ile kurutulmuştur.



Şekil 3.9. ZnO nanoçubukların oluşturulduğu hidrotermal düzeneği

Reaktör içerisinde ZnO nanoyapıların büyüme reaksiyon aşamaları aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.



Büyümenin gerçekleşmeye başladığı sırada çinko nitrat çözünerek çinko ve nitrate (Denklem 3.1); HMT ise gerekli olan hidroksil iyonlarını sağlayan amonyak (NH₃) ve formaldehit (CHOH)'e dönüşerek büyümeyi gerçekleştirmiştir. (Denklem 3.2 ve 3.3). Böylece HMT'nin, amonyağı çözmesi ile açığa çıkan hidroksil iyonlarına sebep olduğundan pH tamponu olarak reaksiyonun gerçekleşmesine katkı sağladığı söylenebilir. Zn⁺² iyonları OH⁻ iyonları ile reaksiyona girerek Zn(OH)⁺_(aq), Zn(OH)_{2(aq)}, Zn(OH)₃⁻_(aq), Zn(OH)₄²⁻_(aq) ve Zn(OH)_{2(s)} gibi çeşitli monomerik hidroksil türlerini oluştururlar. (Denklem 3.4 ve 3.5). (Tian vd., 2011). Bu hidroksil türlerinin dehidrasyonu sonucu katı ZnO çekirdeği oluşmuş olur. (Denklem 3.4 ve 3.5). Böylelikle ZnO kristali yüzey hidroksil grubu ile çinko hidroksil komplekslerinin yoğunlaşmasıyla büyümeyi gerçekleştirmeye devam eder (Yamabi ve Imai, 2002; Greene vd, 2006). Tüm bu kimyasal reaksiyonların dengesi; reaktant konsantrasyonu, büyüme sıcaklığı, çözelti yüzey basıncı ve büyüme zamanı gibi parametrelerin etkisiyle çift yönde kontrol edilebilmektedir.

ZTN fotoanotları, etkiyi araştırmak için eşmolar 20 mM (ZTN20), 40 M (ZTN40), 60 mM (ZTN60), 80 mM (ZTN80) ve 100 mM (ZTN100) Çinko nitrat heksahidrat ve

heksametilenetramin öncü konsantrasyonlarıyla prekürsörler hazırlanarak aynı deney şartları altında tekrarlanmış ve uygun çalışma konsantrasyonları belirlemek amacıyla XRD, SEM, EDX, XPS ve AFM ile karakterizasyonu yapılarak numuneler güneş pili yapılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Bu prekürsörlerin molaritelere bağlı kütle değişimi Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. ZnO prekürsör konsantrasyonları

Kimyasallar	20 mM	40 mM	60 mM	80 mM	100 mM
Zn(NO₃)₂	0,119 gr	0,238 gr	0,357 gr	0,476 gr	0,595 gr
C₆H₁₂N₄	0,056 gr	0,112 gr	0,168 gr	0,224 gr	0,28 gr
DI	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml	20 ml

3.3. Boya Duyarlı Güneş Pili yapımı

Üç kısımdan oluşan boya duyarlı güneş pili; çalışma elektrodu (TiO₂/ZnO nanokompozit yapı + boyar madde), karşıt elektrot (FTO + Pt), sıvı elektrolit (I⁻/I₃⁻) şeklindedir. Ayrıca çalışma elektrodu, TiO₂/ZnO nanokompozit yapının Ru bazlı N719 boya ile görünür bölgeye duyarlaştırılmasıyla oluşturulmuştur.

3.3.1. Boyar maddenin hazırlanması

Güneş pilini yaparken boya olarak Ru bazlı ticari N719 (Sigma-Aldrich)’u kullanılmıştır. 0,1487 g boyanın 250 ml Etenol içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Bu noktada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta çözelti içerisinde çözünmeyen boya kalmamasını sağlamaktır.

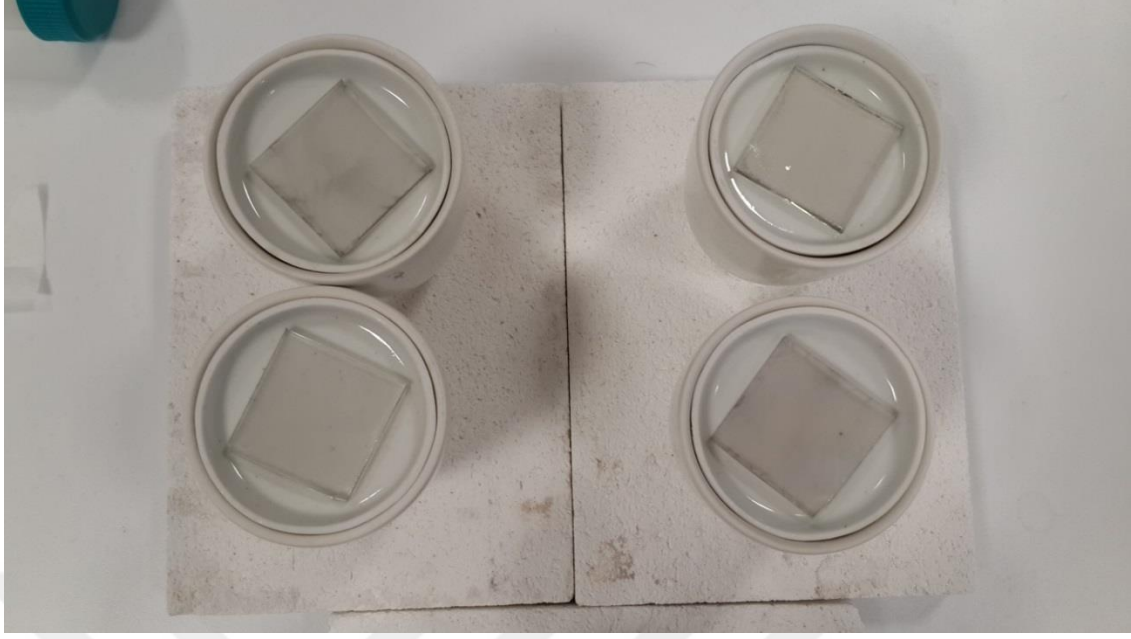
3.3.2. Çalışma elektrodunun yapılması

Bu bölümde TiO_2/ZnO nanokompozit yapı 80 C ayarlanmış olan etüvde 10 dakika boyunca ısıtılmış ve ardından 20 ml'lik beherlere hazırlanmış olan boyadan 10 ml eklenmiştir. Isıtılmış olan TiO_2/ZnO kompozit yapı hazırlanan boya içerisine yerleştirilmiş ve beherlerin ağzı parafilmle kapatılarak 12 saat boyunca kapalı ve karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda numuneler boya içerisinden çıkarılarak adsorbe olmayan boya moleküllerini uzaklaştırmak amacıyla etanol ile yıkanmış ve güneş pili yapımında kullanılmak üzere bekletilmiştir.

3.3.3. Karşit elektrotun hazırlanması

Boya duyarlı güneş pilinin çalışmasının sürekliliği için elektrot, elektrolitten boyar maddeye elektrolit transferinin sürekliliğinin sağlanması gerekmektedir. Bu elektrolit transferi I/I_3 transferi ile gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm hızı FTO yüzeyine göre Pt yüzeyinde çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu hız Pt 'nin iyi bir katalizör olmasından kaynaklanmaktadır.

Karşit elektrotun yapımında ilk olarak 2,5 x 2,5 cm ebatında FTO (flor katkılanmış kalay oksit cam, Sigma-Aldrich, $\sim 13\Omega/sq$) camlar kesilerek yapılacak olan güneş pilinin kalitesini etkilememesi amacıyla sırasıyla aseton, izopropanal ve saf su içerisinde 30'ar dakika ultrasonik banyoda yıkanarak etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurumuş olan FTO camlar üzerine mikro pipet yardımıyla laboratuvarında bulunan Platisol T(Solaronix)'den damlatılarak fırça yardımı ile yüzeyi pürüzsüz hale getirilmiştir. Bir süre beklemeye bırakılan FTO'lar 15 C / dakika hızıyla 450 C'ye ısıtılmış Şekil 3.7'deki kül fırınında 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Böylelikle FTO üzerindeki platisol, Pt 'ye dönüştürülmüştür. Pt kaplı olan FTO camlar Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

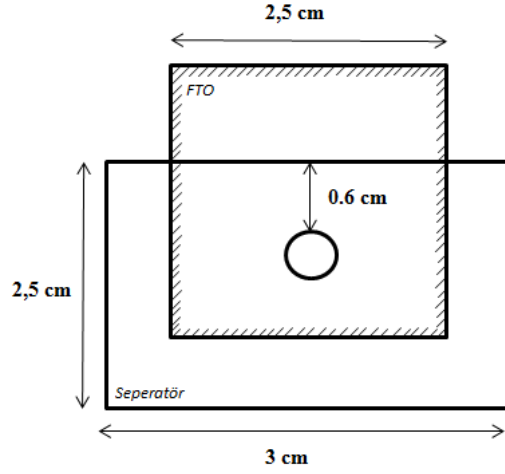


Şekil 3.10. Yüzeyi Pt kaplanmış FTO

Elektron döngüsünün gerçekleşmesini sağlayan redoks tepkimesinin olduğu sıvı tabaka olarak laboratuvarda bulun I^-/I_3^- electrolyte (Hi-30, Solaronix) kullanılmıştır. Bu tabaka karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasında redoks tepkimelerinin gerçekleştirildiği tabaka olacaktır.

3.4. Boya Duyarlı Güneş Pili Montajı

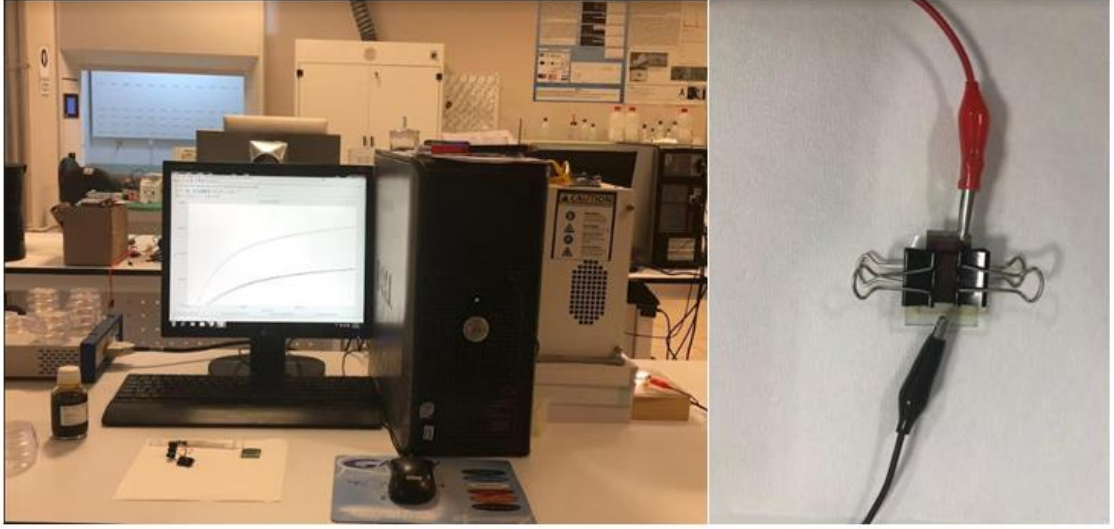
Boya duyarlı güneş pili; TiO_2/ZnO nanokompozit yapı ve boyadan oluşan çalışma elektrodu, Pt kaplı FTO karşıt elektrot ve aralarında I^-/I_3^- elektrolit bulunacak şekilde üst üste konularak elde edilen yapıdır. Çalışma elektrodu ile karşıt elektrotun temas etmesini engellemek amacıyla 60 μm kalınlığında, 2,5 x 3 cm ebatında Surlyn film (Solaronix) kesilerek merkezi 3 cm, kenara uzaklığı 1 cm olacak şekilde delik açılmıştır (Şekil 3.11). Nanokompozit yapının orta kısımları belirlenerek FTO ve nanokompozit yapı ofis mandalı ile tutturularak çok ince uçlu enjektör yardımı ile elektrolit enjekte edilmiştir. BGDÖ ölçümlerini elde etmek için Şekil 3.12’de deney düzeneği kurulmuş ve şematik gösterimi Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. BDGP' nin şematik gösterimi

3.5. BDGP'lerinin Karakterizasyonu ve Performans Testleri

BDGP 'nin performans incelemesi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi ArGe laboratuvarındaki test cihazları ile Akım/Gerilim (I/V) karakteristiği ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12'da BDGP testlerinin yapıldığı düzenek ve montajı bitmiş güneş pili gösterilmektedir. Test aşamasında ışık kaynağı olarak kullanılan solar simülatör (ABET 10500), Akım/Gerilim ölçüm cihazı (Keithley 2400) ve EIS ölçümleri için potansiyostat/galvanostat (Gamry-Interface 1000) kullanılmıştır.



Şekil 3.12. BDGP' nin elde edileceği deney düzeneği ve montajlanmış TiO₂/ZnO nanokompozit BDGP örneği

I/V eğrisi TiO₂/ZnO nanokompozit yapıların BDGP 'de fotoanot olarak nasıl performansı olduğunu göstermektedir. Elde edilen güneş pillerinin I/V eğrileri, AM 1.5 G standartlarında filtre kullanılarak 100 mW/cm² aydınlatma şartlarında solar simülatör kullanılarak yapılmıştır. Solar simülatörün aydınlatma şartları ölçümler alınmaya başlamadan önce referans olarak kullanılan silikondan üretilmiş güneş pili ve pyranometre ile ayarlanmıştır. Güneş piline uygulanan gerilim, belirlenmiş bir aralıkta Keithley 2400 cihazı ile yapılarak akım değerleri kaydedilmiştir. Kaydedilen değerler kullanılarak I/V eğrileri elde edilip, güneş pilinin ürettiği gücün maksimum değeri (P_{max}), açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), doldurma faktörü (FF) ve verimi (η) hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken kullanılan formüller;

$$FF = P_{max} / (J_{sc} \times V_{oc}) \quad (3.6)$$

$$\eta (\%) = P_{max} \times 100 / (P_{in} \times A) \quad (3.7)$$

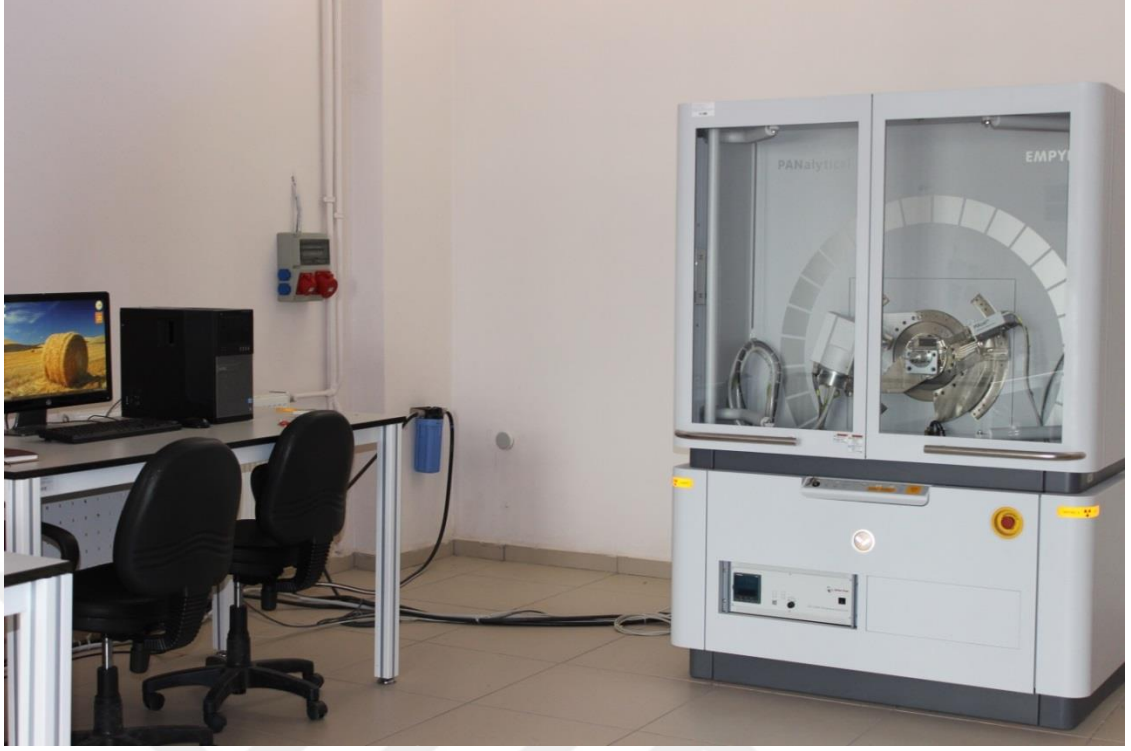
Buradaki P_{in} gelen ışığın gücü (100 mW/cm²), A çalışılacak olan bölgenin yüzey alanıdır. I/ V verileri alındıktan sonra hücreyi hareket ettirmeden Gamry-Interface 1000

potansiyostata bağlanarak EIS ölçümleri elde edilmiştir. EIS ölçümleri, 10^{-2} - 10^5 Hz frekans aralığında 10 mV AC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında en önemli faktörlerden biri ölçüm süresidir. Bunun sebebi ölçüm süresinin frekans aralığını etkilemesidir. Elde edilen güneş hücresinin solar simülatör altında uzun süre bekletilmesi hücrenin ısınmasına sebep olacaktır. EIS ölçümleri, fiziksel model ve eşdeğer devreler yardımı ile test edilerek, BDGP'deki yük taşınımını ve rekombinasyon süreçlerinin araştırılmasını sağlamaktadır. Deneysel süreç sonunda elde edilen spektroskopik veriler kullanılarak, güneş pili hücresinin Nyquist grafiklerinin elde edilmesi sağlanacaktır. Bu grafikler potansiyostat cihazının sahip olduğu yazılım sayesinde fit edilecek ve güneş pilinin eşdeğer devresi modellenecektir. Bu modelleme BDGP içindeki Şönt (RSH) ve seri (RS) direnç devresinin modellenmesini sağlayacaktır.

3.6. Karakterizasyon

3.6.1. X-ışını kırınım cihazı (XRD: X-ray diffraction)

Oluşturulan TiO_2 nanotüp dizilerinin, TiO_2/ZnO nanokompozitlerin kristal yapılarının ve faz tespitinin yapılmasında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Şekil 3.13'te ki X-Ray difraktometresiyle (PANalytical, Empyrean) analiz edilmiştir.

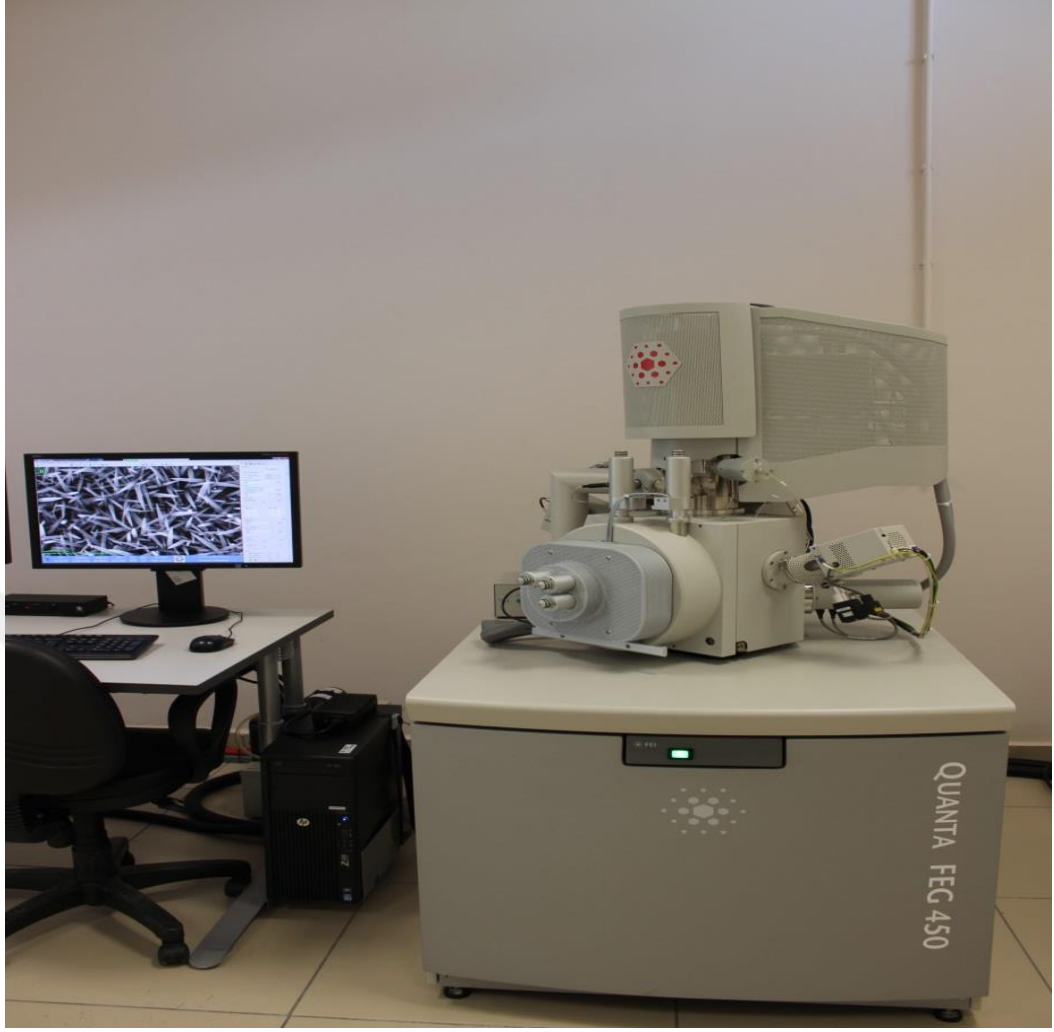


Şekil 3.13. Kristal yapının belirlenmesinde kullanılan XRD difraktometresi

Ölçümler dakikada 2° dönme hızıyla $10^\circ - 90^\circ$ açıları arasında yapılmıştır.

3.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM: scanning electron microscope) ve enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDX)

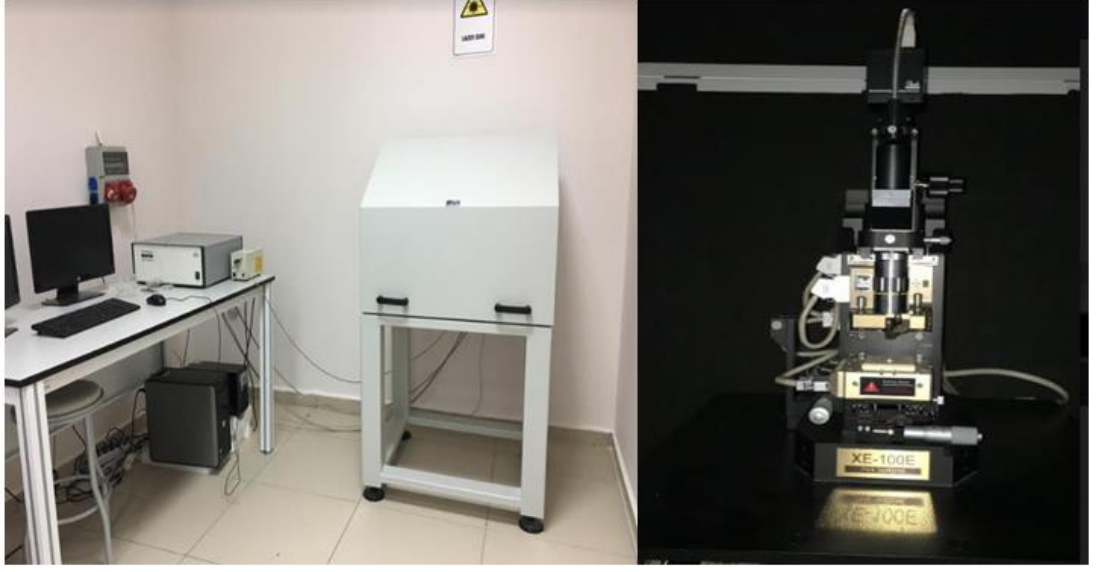
Yukarıda bahsedilen işlemler sonucunda elde edilen nanotüpler, nanoçubukların yüzey karakterizasyonunu ve elde edilen film kalınlığını ölçmek amacıyla yapılan analizlerde Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Şekil 3.14'deki taramalı elektron mikroskobu (FESEM, FEI Quanta 450) kullanılmıştır.



Şekil 3.14. Yüzey analizinin yapıldığı SEM ve EDX cihazı

3.6.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: atomic force microscope)

TiO₂/ZnO nanokonpozitlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Şekil 3.15' deki atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir.



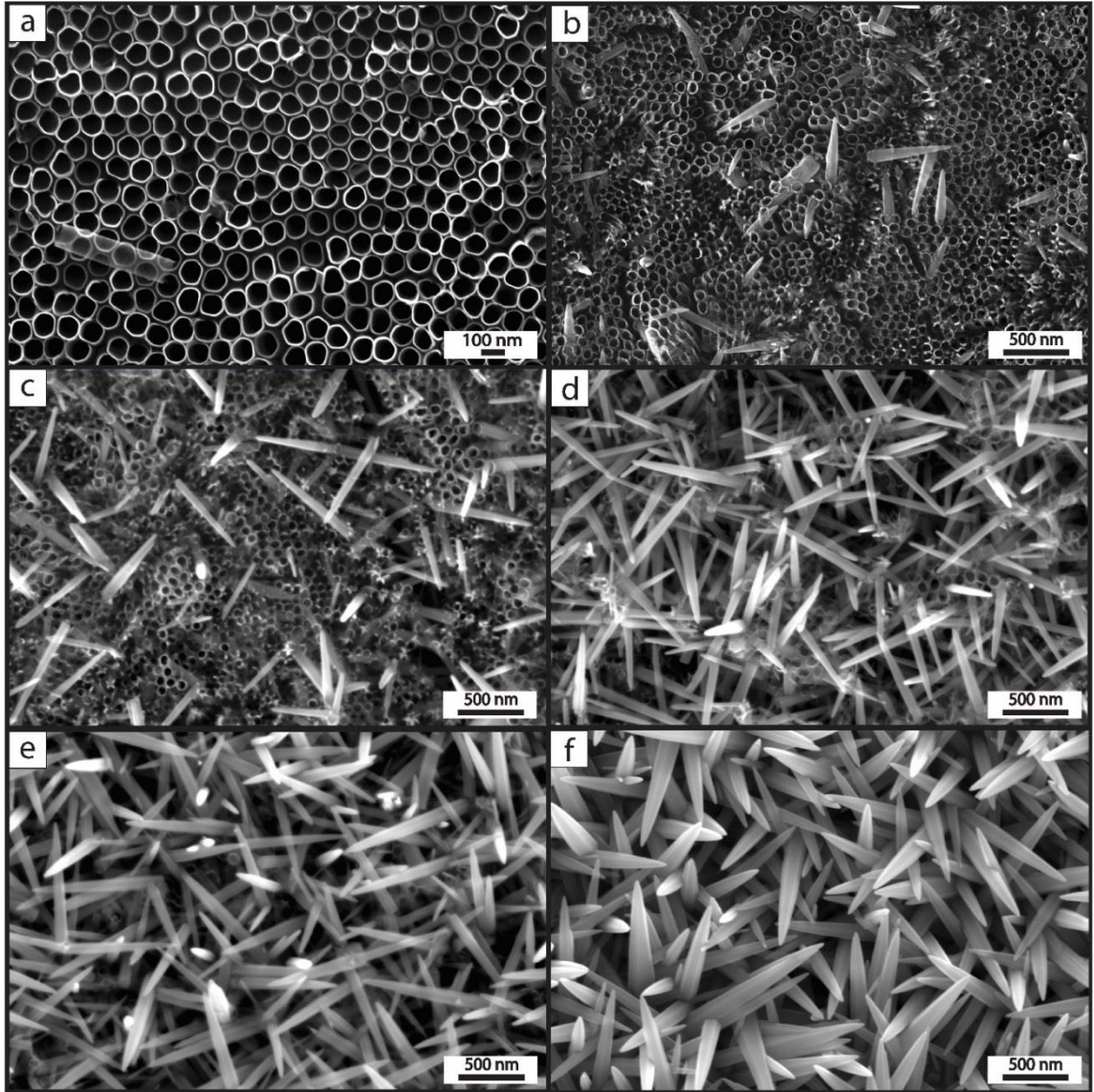
Şekil 3.15. Yüzey pürüzlülüğünün ölçüldüğü AFM cihazı

Pürüzlülük değeri temassız modda 1x1 μm AFM görüntüsü kullanılarak alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. ZnO Nanoçubuk / TiO₂ Nanotüp Hibrid Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

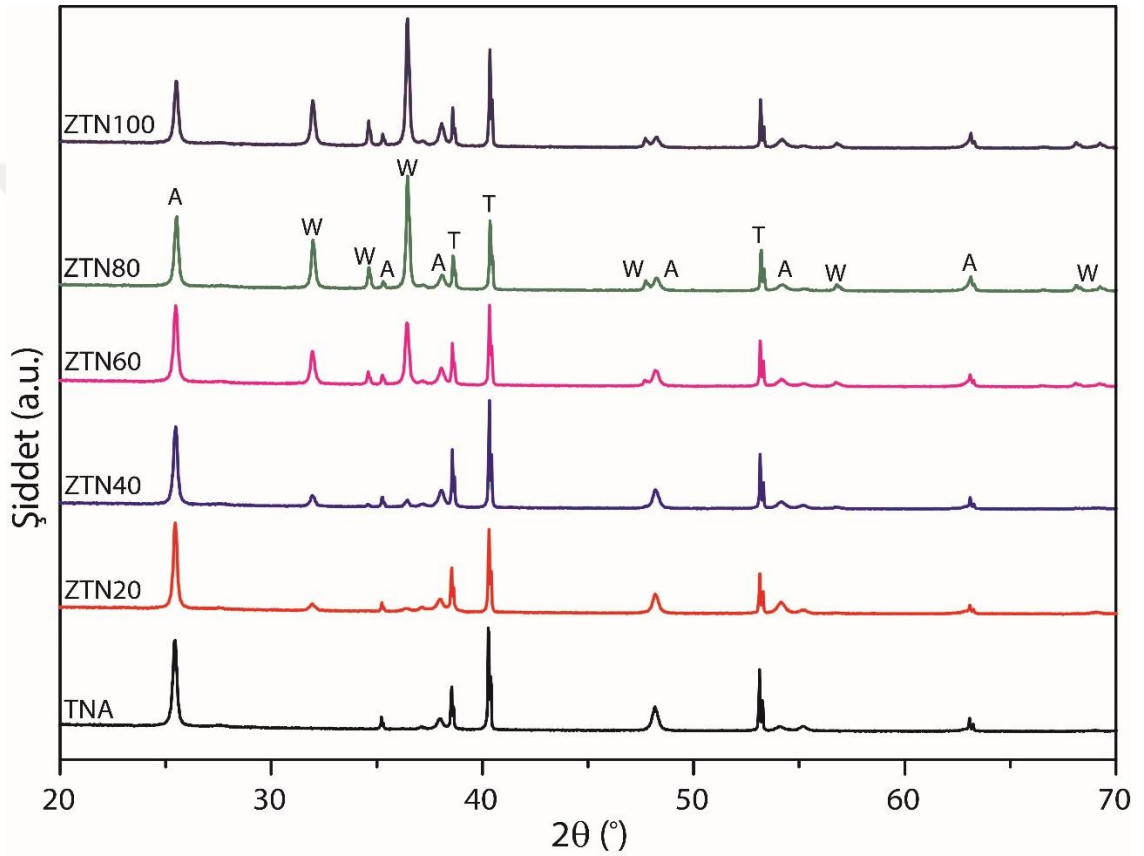
TiO₂ nanotüp dizileri ve ZnO nanoçubuk/ TiO₂ nanotüp hibrid nanokompozitlerin yüzey morfolojisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1(a) da görüldüğü gibi Ti folyo üzerine anodik oksidasyon işlemi sonrasında TiO₂ nanotüp dizileri büyütülmüştür. Nanotüplerin çap ve boyları önceki çalışmamızda olduğu gibi sırası ile ~90 nm ve ~4 µm'dir (Çırak, 2019). Şekil 4.1(b-f), eş molar çinko nitrat heksahidrat ve heksametilenetetramin çözeltileri ile elde edilen sırasıyla 20 mM, 40 mM, 60 mM, 80 mM ve 100 mM'lik konsantrasyonlara sahip ZTN fotoanotlarını göstermektedir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, ZnO'nun hidrotermal sentezi, TNA yüzeyleri üzerinde çubuk şeklindeki nanoyapıların oluşmasına neden olmuştur. ZnO nanoçubukların miktarı ve boyutu hazırlanan çözelti konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. TiO₂ nanotüpler ve ZnO nanoçubuklar, ZTN60'a kadar yüzey görüntülerinde beraber görünebilmektedirler ancak ZTN80 ve ZTN100 numunelerinde hidrotermal işleminden sonra ZnO nanoçubuklar, TNA'ların tüm yüzeyini kaplamıştır. Bu durum da ZnO nanoçubuklar ve TiO₂ nanotüpler arasındaki sinerjik etkinin azalmasına neden olan baskın bir ZnO tabakası oluşturmuştur (Çırak, 2019).



Şekil 4.1. (a) Boş TNA , (b) ZTN20, (c) ZTN40, (d) ZTN60, (e) ZTN80 ve (f) ZTN100 fotoanotlarının FESEM görüntüleri

TNA ve ZTN fotoanotlarının kristal yapısı XRD ölçümleriyle araştırılmıştır. Şekil 4.2'de, üretilen fotoanotların XRD spektrumlarını gösterilmektedir. TNA'nın XRD ölçümlerinde, $25,35^\circ$, $37,92^\circ$, $48,12^\circ$, $54,07^\circ$ ve $63,15^\circ$ (2θ) karakteristik anataz TiO_2 (A) pikleri (101), (004), (200), (105) ve (204) düzlemlerine atanmıştır (JCPDS No. 21-1272), diğer difraksiyonlar titanyum folyodan (T) kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, farklı hidrotermal prekürsör konsantrasyonları ile üretilen ZTN fotoanotlarının XRD spektrumunda, hem wurtzit ZnO (W) hem de anataz TiO_2 (A)

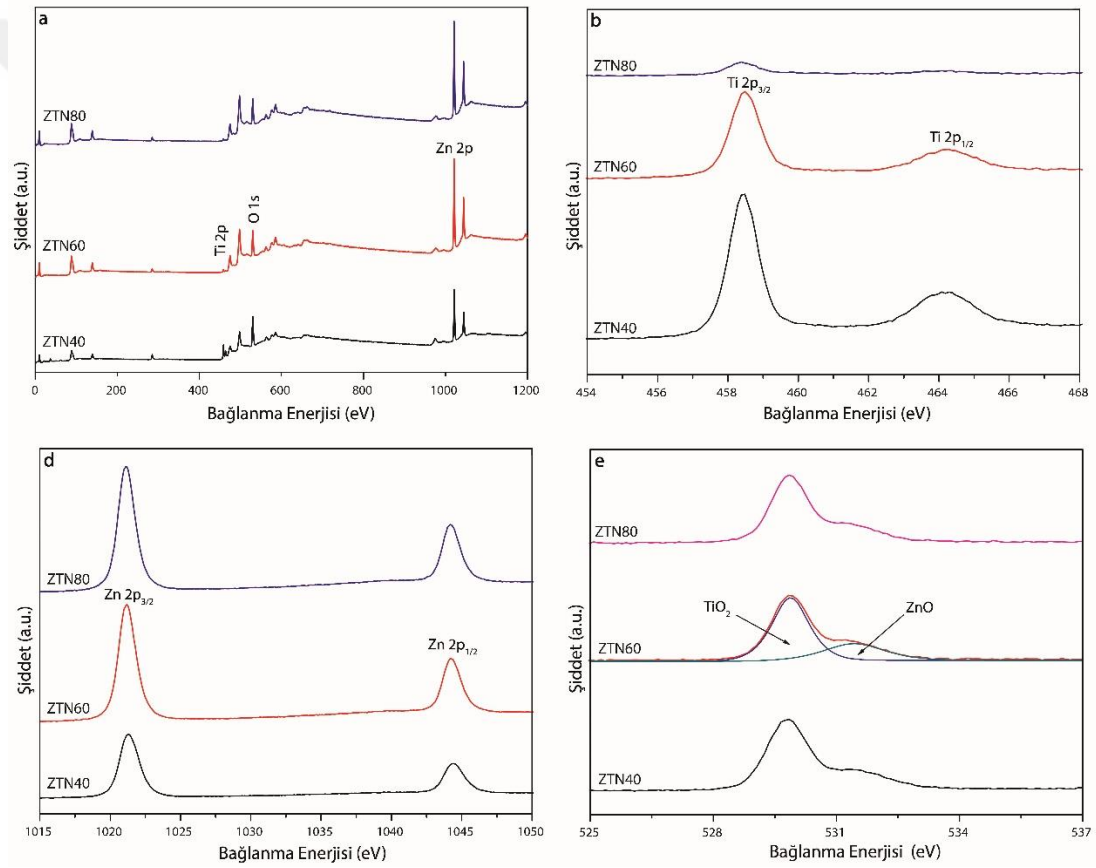
kırınım pikleri gözükmemektedir. ZTN fotoanotların kırınım desenlerinde, $31,93^\circ$, $34,48^\circ$, $36,42^\circ$, $47,24^\circ$ ve $56,81^\circ$ (2θ) 'deki kırınımalar altıgen wurtzit ZnO'nun (002), (101), (102) ve (110) düzlemlerine atanmıştır (JCPDS No. 36-1451). Ayrıca, karakteristik wurtzit piklerinin şiddetleri, prekürsör konsantrasyonunun artmasıyla artarken, TiO_2 piklerinin şiddetleri, TNA'ların yüzeyin deki daha kalın ZnO tabakası nedeniyle giderek azalmıştır.



Şekil 4.2. TNA ve ZTN fotoanotlarının XRD spektrumları (T: Titanyum, A: Anatase, W: Wurtzite)

ZTN fotoanotlarının element bileşenleri XPS ölçümleri ile araştırılmıştır. Şekil 4.3, ZTN40, ZTN60 ve ZTN80 numunelerinin genel ve yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını göstermektedir. ZTN60'ın XPS tarama spektrumları (Şekil 4.3a), ZTN fotoanotlarındaki Ti, Zn ve O elemanlarının bir kanıtıdır. Şekil 4.3b'de görüldüğü gibi, $Ti\ 2p_{3/2}$ ve $Ti\ 2p_{1/2}$ pikleri sırasıyla, $458,5\ eV$ ve $464,3\ eV$ 'de konumlanmıştır, bu da Ti^{+4}

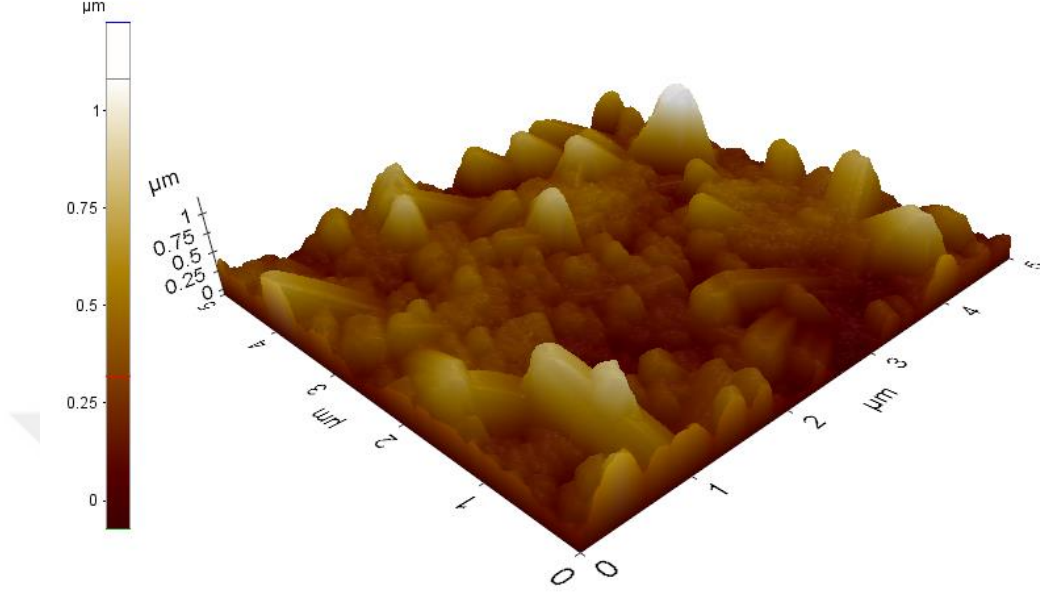
formuna işaret etmektedir (Biesinger, 2010). Ayrıca, Ti 2p pik şiddetleri ZNT fotoanotlarının yüzeyindeki kalın ZnO tabakası nedeniyle prekürsör konsantrasyonunun artmasıyla git gide azalmıştır. Zn 2p'nin yüksek çözünürlüklü spektrumlarında (Şekil 4.3d), 1021,3 eV ve 1044,2 eV bağlanma enerjileri sırası ile Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2}'ye atanmıştır. Zn 2p pikleri arasındaki ayırım 22,9 eV'dur. Bu durum da Zn'nin ZTN fotoanotlarının yüzeyinde ZnO formunda olduğu anlamına gelir (Zhang, 2007). Şekil 4.3e' deki O 1s pikleri, gauss fonksiyonları ile fit edilmiştir. 529,9 eV'deki ilk ana pik ve 531,5 eV'deki omuz piki, sırasıyla TiO₂ ve ZnO'nun oksijen atomlarına atfedilmiştir (Wang, 2008).



Şekil 4.3. (a) XPS ölçüm spektrumları ve ZTN fotoanotlarının (b) Ti 2p, (d) Zn 2P ve (e) O 1s'lerinin yüksek çözünürlüklü spektrumu

Şekil 4.4'te 60 mM prekürsör konsantrasyonunda sentezlenmiş TiO₂/ZnO nanokompozit yapıların AFM ile elde edilmiş yüzey morfolojisi verilmiştir. SEM, bu tip bir nanokompozit yapının yüzey morfolojinin tayininde AFM'ye çok etkili bir tekniktir.

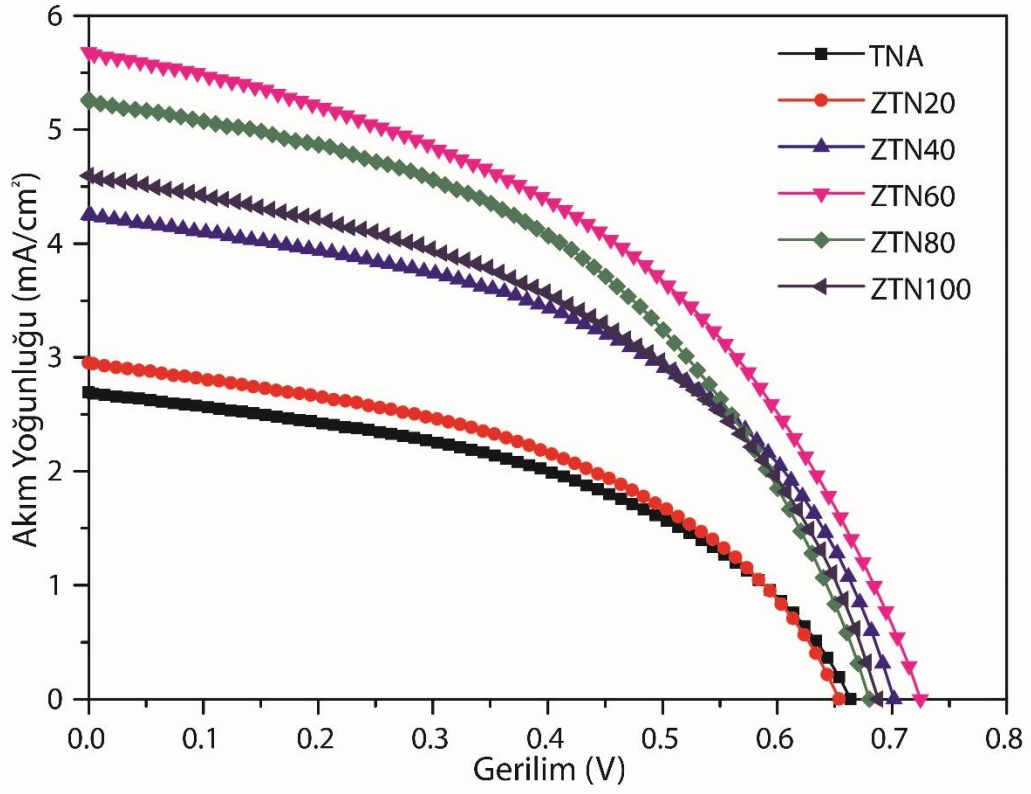
Fakat araştırma laboratuvarımızdaki AFM cihazı ile de yüzey üzerindeki nanoçubukların morfolojisi belirgin bir şekilde gözükmemektedir.



Şekil 4.4. 60 mM prekürsör konsantrasyonunda sentezlenmiş TiO₂/ZnO nanokompozit yapının AFM görüntüsü

4.2. BDGP'lerinin Güneş Pili Performansı

Büyütülen TiO₂ nanotüpler, 20, 40, 60, 80 ve 100 mM'lık konsantrasyonlarında eş molar çinko nitrat heksahidrat ve heksametilentetramin çözeltileri kullanılarak sırası ile ZTN20, ZTN40, ZTN60, ZTN80 ve ZTN100 fotoanotları şeklinde ZnO nanoçubuklar ile dekore edilmiş ve BDGP montajında kullanılmıştır. Üretilen fotoanotların akım yoğunluğuna karşı gerilim eğrileri (J-V) Şekil 4.5 'te gösterilmektedir. Ayrıca BDGP'nin kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), doldurma faktörü (FF) ve verim performansı (η) parametreleri Tablo 4.1' de verilmiştir.



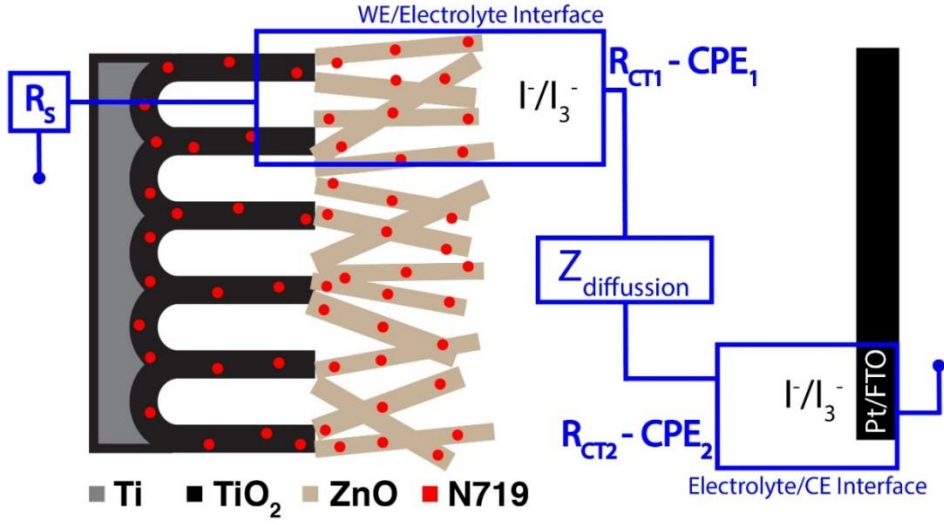
Şekil 4.5. TiO₂ nanotüp dizilerinin (TNA) ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TiO₂/ZnO nanokompozit fotoanotların J-V eğrileri

Tablo 4.1. TNA ve ZTN fotoanotlarından oluşan BDGP'lerinin performans parametreleri

	JSC (mA/cm²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
TNA	2,7	0,66	55	0,8
ZTN20	2,9	0,65	55	0,9
ZTN40	4,2	0,70	58	1,4
ZTN60	5,6	0,72	54	1,8
ZTN80	5,2	0,68	56	1,6
ZTN100	4,5	0,68	56	1,5

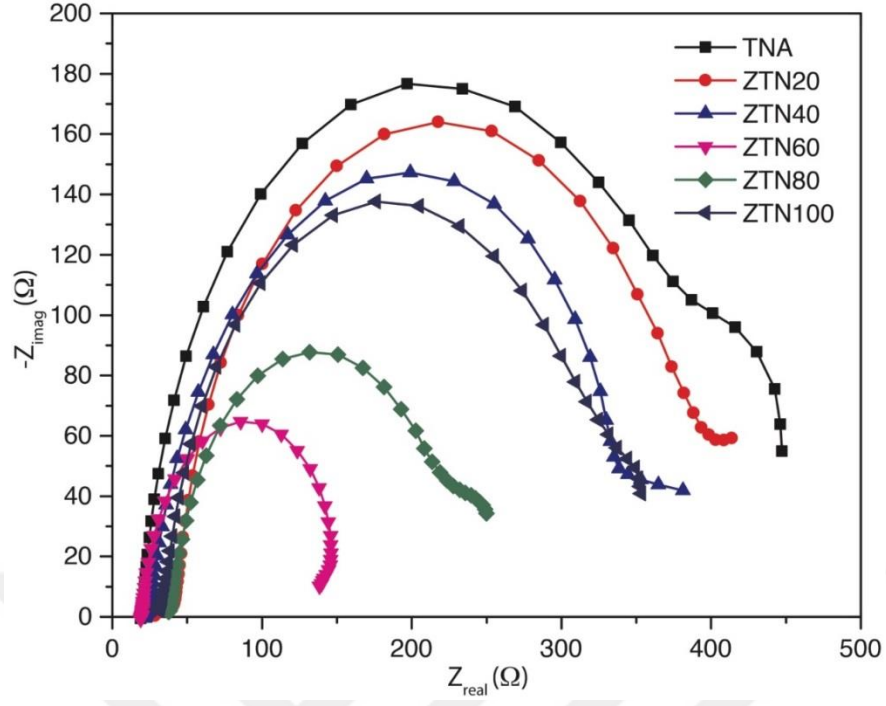
Şekil 4.5' te görüldüğü gibi hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO nanoçubukların kısa devre akım yoğunluğu 60 mM (ZTN60)'lık hazırlanan konsantrasyona kadar artmıştır. ZTN fotoanotlarının en yüksek akım yoğunluğu, açık devre gerilimi ve verim değerleri ZTN60 için; 5,6 mA/cm², 0,72 V ve % 1,8 olarak elde edilmiştir. Açıkça görülmektedir ki, J_{sc}, V_{oc} ve η (%) değerleri, TiO₂ nanotüplerin ZnO nanoçubuklar ile dekore edilmesi ile ciddi bir şekilde arttırılmıştır. Bu durum, dekorasyon sonrasında, elektron taşınımının artması ve fotoanottan elektrolite aktarılan elektronların rekombinasyon oranının azaltılmasından kaynaklanmaktadır (Liu, 2012). Böylece, ZnO nanoçubuk ve TiO₂ nanotüpler arasındaki sinerjik etki sayesinde ışık hasadı geliştirilmiştir. Ancak çinko nitrat ve heksametilentetramin ile hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonu 80 mM (ZTN80)'ı geçtiğinde TNA'lar üzerine dominant ZnO nanoçubuk tabakasının oluşması nedeniyle kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) azalmaya başladığı görülmüştür. TNA üzerindeki ZnO nanoçubukların yoğunluğundaki artış, ZnO nanoçubuk ve TiO₂ nanotüpler arasındaki sinerjik etkide bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca bu sonuç yüzeydeki baskın ZnO tabakasına bağlı olarak TNA'larda emilen boya miktarında azalmaya yol açmaktadır.

BDGP'lerinin iç elektronik yapısını incelemek için EIS ölçüm tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.6'da oluşturulan BDGP'nin şematik yapısı verilmiştir. R_s seri direnç, WE ve CE çalışma ve karşıt elektrot, R_{CT1} ve R_{CT2} sırasıyla fotoanot/elektrolit ve elektrolit/Pt arayüzeyinde yük transfer direncini temsil etmektedir. CPE elemanları, arayüzeylerde kapasitif sabit faz elemanlarıdır. Z_{diffusion} redoks çift elektrolitinde Warburg empedansıdır (Kern, 2002).



Şekil 4.6. Üretilen BDGP devresinin şematik yapısı ve temel yorumu

Şekil 4.7 TNA ve ZTN fotoanotlarından oluşan BDGP'nin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Nyquist grafiklerinde görüldüğü gibi dairelerin yarıçapları ZTN60'a kadar azalmış daha sonra ZTN80'de artmıştır. TNA ve ZTN fotoanot için R_{CT1} direnci Şekil 4.6' da ki eşdeğer devreden hesaplanmıştır. R_{CT1} değerinin prekürsör konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı bulunmuştur. TNA, ZTN20, ZTN40, ZTN60, ZTN80 ve ZTN100 için R_{CT1} değeri 336 Ω , 305 Ω , 283 Ω , 124 Ω , 170 Ω ve 263 Ω 'dur. Elektron transferi ile rekombinasyon arasındaki çekişme fotoanotun güneş pili performansında belirleyici bir faktördür ki düşük R_{CT} direnci daha hızlı elektron transferi olduğu anlamına gelir (Dou, 2016).



Şekil 4.7. Boş TNA ve ZTN fotoanotlarına dayanan BDGP'lerinin Nyquist grafikleri

5. SONUÇLAR

Özetle, TiO₂ nanotüp/ZnO nanoçubuk hibrid nanokompozitler, BDGP için fotoanot olarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. 30 V altında 3 saat boyunca anodik oksidasyon ile hazırlanan TNA altlıkları, farklı konsantrasyonlu çinko nitrat heksahidrat ve heksametilenetramin prekürsör çözeltileri ile hidrotermal metodla elde edilen ZnO nanoçubuklar, TNA'ların yüzeyinde dekore edilmiştir. Tüp şeklindeki anataz TiO₂ altlıklar ve altıgen wurtzit ZnO nano çubukları; FESEM, XRD ve XPS ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. ZnO prekürsör konsantrasyonunun, ZTN fotoanot temelli BDGP'nin fotovoltajik performansı üzerindeki etkisi, J-V ve EIS ölçümleri ile araştırılmıştır. BDGP'lerin genel verimi 60 mM prekürsör konsantrasyonuna kadar kademeli olarak artarken, yük transfer direnci değerleri azalmıştır. En yüksek akım yoğunluğu, açık devre voltajı ve verim değerleri sırasıyla ZTN60 için 5,6 mA / cm², 0,72 V ve% 1,8 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, ZnO nanoçubuk dekorasyonunun, sinerjik etki ve yük rekombinasyon oranını baskılayarak, BDGP'lerin fotovoltajik performansının, boş TNA fotoanotlarına kıyasla iki kattan fazla arttığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adams, W.G. and Day, R. E. (1876) “On The Action of Light on Selenium” *Proceedings of The Royal Society of London*, 25(171-178), 113-117.
- Alivisatos, A.P. (1996) “Perspective On The Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals”, *Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13226-13239.
- Altaş, İ.H. (1999) “ Fotovoltaj Güneş Pilleri: Uygulama Örnekleri” , Enerji, Elektrik, *Elektromekanik Dergisi*, 60, 26-29.
- Ameta, R., Benjamin, S., Sharma, S. and Trivedi, M. (2015) “Solar Energy Conversion and Storage”, *CRC Press*, 283.
- Atay, B. (2008) “Nanofilm Fotokromik Kaplamalar”, Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 76.
- Avellaneda, C.O., Gonçaves, A.D., Benedetti, J.E. and Nogueira, A.F. (2010) “Preparation and Characterization of Core-Shell Electrodes for Application In Gel Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells”, *Electrochimica Acta*, 55, 1468-1474.
- Ay, B. (2011) “Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 121.
- Baylan, S. (2011) “Tin Kaplamaların Anodik Oksidasyonu”, Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 75.
- Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C. (2010) “Resolving Surface Chemical States In XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn”, *Applied Surface Science*, 257, 887–898.
- Boro, B., Gogoi, B., Rajbongshi, B.M. and Ramchiary, A. (2018) “Nano-Structured TiO₂/ZnO Nanocomposite for Dye-Sensitized Solar Cells Application: A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2264–2270.
- Burda, C., Chen, X., Narayan, R., and El-Sayed, M. A. (2005) “ Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes” , *Chemical Reviews*, 105(4), 1025-1102.

- Cardarelli, F. (2000) "Materials Handbook: A Concise Desktop Reference", *Springer*,1180.
- Carp, O., Huisman, C. L. and Reller, A. (2004) "Photoinduced Reactivity Of Titanium Dioxide", *Progress In Solid State Chemistry*, 32(1-2),33,177.
- Chamanzadeh, Z., Noormohammadi, M. and Zahedifar, M. (2017) "Enhanced Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cell Using TiO₂ and ZnO Nanoparticles on Top of Free Standing TiO₂ Nanotube Arrays", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 61, 107–113.
- Chapin, D.M., Fuller, C.S. and Pearson, GL. (1954) "A New Silicon P-N Junction Photocell For Converting Solar Radiation Into Electrical Power", *Journal Of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- Cherian, S. and Wamser, C.C. (2000) "Adsorption and Photoactivity Of Tetra (4-Carboxyphenyl) Porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO₂", *The Journal Of Physical Chemistry*, B 104(15), 3624-3629.
- Choi, S.C., Lee, H.S., Oh, S.J. and Sohn, S.H. (2012) "Light Scattering TiO₂ Particles Surface-Modified By Al₂O₃ Coating In A Dye-Sensitized Solar Cell", *Physica Scripta*,85(2).
- Çırak, B.B., Çağlar, B., Kılınç, T., Morkoç Karadeniz, S., Erdoğan, Y., Kılıç, S., Kahveci, E., Ercan Ekinci, A. and Çırak, Ç. (2019) "Synthesis And Characterization Of ZnO Nanorice Decorated TiO₂ Nanotubes For Enhanced Photocatalytic Activity", *Materials Research Bulletin*, 109,160–167.
- Çırak, B.B., Karadeniz, S.M., 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 TiO₂ Nanotube Arrays Anodized Under Different Voltages", *Vacuum*, 183-189.
- Demir, E. (2015) "Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Polimer Nano Kaplamaların Sentezi ve Karakterizasyonu", Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya,71.
- Demirel, A. (2008) "Gözenekli Titanyum Oksinitrür Yapıların Anodik Oksidasyon

Yolu İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu” Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul,78.

Devan, R.S., Patil, R.A., Lin, J.H. and Ma, Y.R. (2012) “One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments In Synthesis, Characterization and Applications”, *Advanced Functional Materials*, 22, 3326-3370.

Djurisic, B. A. and Leung, H. Y. (2006) “Optical Properties of ZnO Nanostructures “, *Small*, 2(8-9), 944-961.

Dou, Y., Wu, F., Fang, L., Liu, G., Mao, C., Wan, K. and Zhou, M. (2016) “Enhanced Performance of Dye-Sensitized Solar Cell Using Bi₂Te₃ Nanotube/ZnO Nanoparticle Composite Photoanode By The Synergistic Effect Of Photovoltaic and Thermoelectric Conversion”, *Journal of Power Sources*, 307, 181–189.

Esen, B. (2011) “Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 83.

Ferrere, S. and Frey, B.A. (2002) “Now Perylenes For Dye Sensitization of TiO₂”, *New Journal Of Chemistry*, 26(9), 1155-1160.

Fujishima, A. and Honda, K. (1972) “ Electrochemical Photolysis of Water at A Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238, 37-8.

Gao, W. and Sammes, N.M. (1999) “An Introduction To Electronic And Ionic Materials”, *World Scientific*,384.

Gebeyehu, D., Brabec, C.J. and Sariciftci, N.S. (2002) “ Solid-State Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based On Conjugated Polymers and Dye-Sensitized TiO₂ Electrodes”, *Thin Solid Films*, 403,271-274.

Gong, J., Liang, J. and Sumathy, K. (2012) “Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Material”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Renew*, 16(8), 5848-5860.

Gratzel, M. (2000) “ Perspectives For Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells” *Progress In Photovoltaics: Research and Applications*, 8 (1) , 171-185.

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

- Grätzel, M. (2005) “Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells”, *Inorganic Chemistry*, 44, 6841–6851.
- Greene, L.E., Yuhas, B.D., Law, M., Zitoun, D. and Yang, P.D. (2006) “Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires”, *Inorganic Chemistry*, 45, 7535-7543.
- Greijer, M. (2000) “ Perspectives For Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8, 171-185.
- Grimes, C.a. and Mor, G.K. (2009) “ TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis” , *Properties, And Applications*, 2-34.
- Güneri, E. (2009) “ Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yayınlanmış Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 154.
- Hafizah, N. and Sopyan, L. (2009) “ Nanosized TiO₂ Photocatalyst Powder Via Sol-Gel method: Effect Of Hydrolysis Degree On Powder Properties” , *International Journal Of Photoenergy*, 1-8.
- Hara, K., Kurashige, M., Dan-Oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K. and Arakawa, H. (2003) “Desing Of New Coumarin Dyes Having Thiophene Moieties For Highly Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cells”, *New Journal Of Chemistry*, 27(5), 783-785.
- Jose, R., Thavasi, V. and Ramakrishna, S. (2009) “Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of The American Ceramic Society*, 92(2), 289 – 301.
- Kalyanasundram, K. and Gratzel M. (1998) “ Applications of Functionalized Transition Metal Complexes İn Photonic and Optoelectronic Devices”, *Coordination Chemistry Reviews*, 77, 347-414.
- Karamanav, M. (2007) “Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri”, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 88.
- Kay, A. (1993) “ Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization Of Titania Solar Cells With Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins”, *The Journal Of Physical Chemistry*, 97(23), 6272-6277.
- Kern, R., Sastrawan, R., Ferber, J., Stangl, R. and Luther, J. (2002) “Modeling and Interpretation Of Electrical İmpedance Spectra Of Dye Solar Cells Operated

- Under Open-Circuit Conditions”, *Electrochimica Acta*, 47, 4213–4225.
- Kim, S., Yum, J.H. and Sung, Y.E. (2003) “Improved Performance of A Dye-Sensitized Solar Cell Using A $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Eosin Y}$ Electrode”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(4), 495–505.
- Komori, T. and Amao, Y. (2003) “Dye-Sensitized Solar Cell With The Near-Infrared Sensitization of Aluminum Phthalocyanine”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(2),131-136.
- Kölemen, S., Çakmak, Y., Bozdemir, Ö.A. ve Akkaya, U.E. (2010) “Boyarmadde Uyarımlı Güneş Pilleri için Yeni Duyarlaştırıcılar”, *24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, 114.
- Kudret, A. (2011) “ ZnO Tabanlı Doğal Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı” Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 85.
- Kurudirek, S.V. (2015) “Hidrotermal Yöntemle Büyütülen ZnO Nano Çubukların Karakterizasyonu ve Radyasyon Dedektörü Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması” , Yayınlanmış Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 165.
- Kütükçü, İ. (2011) “Titanyum Dioksit Nano Tüplerin Fotoelektrokimyasal Etkilerinin İncelenmesi” , Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 119.
- Liu, R., Yang, W.-D., Qiang, L.-S. and Liu, H.-Y. (2012) “Conveniently Fabricated Heterojunction ZnO/TiO_2 Electrodes Using TiO_2 Nanotube Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Power Sources*, 220, 153–159.
- Ma, T., Fang, Xiaoming., Akıyama, M., Inoue, K., Noma, H. and Abe, E. (2004) “Properties of Several Types of Novel Ounter Electrodes For Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*,574(1), 77-83.
- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P. (2007) “ TiO_2 Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Application”, *Current Opinion In Solid State and Materials Science* ,11 (1-2), 3-18.

- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Aldabergerova, S. and Schmuki, P. (2005) “Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes”, *Angewandte Chemie International Edition*, 44(45), 7463-7465.
- Maheswari, D. and Venkatachalam, P. (2015) “Improved Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated from a Coumarin NKX-2700 Dye-Sensitized TiO₂/MgO Core-Shell Photoanode with an HfO₂ Blocking Layer and A Quasi-Solid-State Electrolyte”, *Journal of Electronic Materials*, 44, 967–976.
- Manthina, V., Correa Baena, J.P., Liu, G. and Agrios, A.G. (2012) “ZnO–TiO₂ Nanocomposite Films For High Light Harvesting Efficiency and Fast Electron Transport In Dye-Sensitized Solar Cells”, *The Journal of Physical Chemistry C.*, 116, 23864–23870.
- Marimuthu, T., Anandhan, N., Thangamuthu, R. and Surya, S. (2017) “Facile Growth of ZnO Nanowire Arrays and Nanoneedle Arrays with Flower Structure on ZnO-TiO₂ Seed Layer for DSSC Applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 1011–1019.
- Merazga, A., Al-Subai, F., Albaradi, A.M., Badawi, A., Jaber, A.Y. and Alghamdi, A.A.B. (2016) “Effect of Sol–Gel Mgo Spin-Coating on The Performance of TiO₂-Based Dye-Sensitized Solar Cells”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 114-120.
- Mor, G.K., Shankar, K. Paulose M., Varghese O.K. and Grimes, C.A. (2006) “Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays In Dye-Sensitized Solar Cell”, *Nano Letters*, 2, 215 - 218.
- Mozaffari, S.A., Ranjbar, M., Kouhestanian, E., Salar Amoli, H. and Armanmehr, M.H. (2015) “An Investigation on The Effect of Electrodeposited Nanostructured ZnO on The Electron Transfer Process Efficiency of TiO₂ Based DSSC”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 285–292.
- Ni Y.H., Wei, X.W., Hong J.M. and Ye, Y. (2005) “Hydrothermal preparation and optical properties of ZnO nanoroads”, *Material Science and Engineering*, 121, 42-47.
- Nisar, J., Topalian, A.S., Osterlund, L. and Ahuja R. (2013) “TiO₂ Based Gas Sensor: A Possible Application to SO₂”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (17), 8516–

- Norton, D. P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M.F. and Steiner, T. (2004) “ZnO: growth, doping & processing”, *Materials Today*, 7(6), 34-40.
- O'Regan et al. (1991) “A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based On Dyesensitised Colloidal TiO₂ Films”, *Nature*, 353, 737-740.
- O'Regan, B. and Grätzel, M. (1991) “A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films”, *Nature International Journal of Science*, 353, 737–740.
- Onay, G. (2014) “TiO₂ ve Boya Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi İle Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 75.
- Özdemir, R. (2010) “Elektrodepolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi”, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kilis, 139.
- Özgür, Ü., Alivow, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J. and Morkoç, H. (2005) “A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices”, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), 11.
- Palomares, E., Clifford, J.N., Haque, S.A., Lutz, T. and Durrant, J.R. Slow (2002) “Charge Recombination In Dye-Sensitised Solar Cells (DSSC) Using Al₂O₃ Coated Nanoporous TiO₂ Films”, *Chemical Communications*, 14, 1435-1553.
- Park, J.H., Seo, S.W., Kim, J.H., Choi, C.J., Kim, H., Lee, D.K., Jung, W.S. and Ahn K.S. (2011) “Improved Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell Using Graphene-Coated Al₂O₃-TiO₂ Nanocomposite Photoanode”, *Journal Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 538, 285–291.
- Park, S.K., Lee, S.W., Sung, S.J., Lee, S.H., Lee, C.H., Bae, K., Kim, H.M. and Han, Y.S. (2016) “Effects of TiO₂:MgO-Mixed Overlayer on The Performance Of Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(8), 8575–8579.
- Polo, A.S., Itokazu, M.K. and Iha, N.Y.M. (2004) “Metal Complex Sensitizers In Dye-

- Sensitized Solar Cells”, *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14) , 1343-1361.
- Prakasam, H.E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A. (2007) “A New Benchmark For TiO₂ Nanotube Array Growth By Anodization” , *The Journal Physics Chemistry*, 111(20), 7235-7241.
- Ramos-Delgado, N.A., Gracia-Pinilla, M.A., Maya-Treviño, L., Hinojosa-Reyes, L., Guzman-Mar, J.L. and Hernández-Ramírez, A. (2013) “Solar Photocatalytic Activity of TiO₂ Modified With WO₃ On The Degradation of An Organophosphorus Pesticide”, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 36–44.
- Reyes-Gil, K.R. and Robinson, D.B. (2013) “WO₃/TiO₂ Nanotube Photoanodes for Solar Water Splitting with Simultaneous Wastewater Treatment”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 12400–12410.
- Reyes-Gil, K.R., Stephens, Z.D., Stavila, V. and Robinson, D.B. (2015) “Composite WO₃/TiO₂ Nanostructures For High Electrochromic Activity”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7, 2202–2213.
- Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P. (2011) “TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications”, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 2904 - 2939.
- Sadek, A.Z., Zheng, H., Breedont, M., Bansal, V., Bhargavat, S.K., Latham, K., Zhu, J., Yu, L., Hu, Z., Spizzirri, P.G., Wlodarski, W. and Kalandar-Zatah, K. (2009) “High-Temperature Anodized WO₃ Nanoplatelet Films for Photosensitive Devices”, *ACS Publications Langmuir*, 25(16), 9545-9551.
- Sayılan, F., (2007) “ Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi” ,Yayımlanmış Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 118.
- Schindler, K.M. and Kunst, M. (1990) “ Charge-Carrier Dynamics In TiO₂, Powders”, *The Journal of Physical Chemistry*, 94(21), 8222-8226.
- Seçkin, E. (2010) “ Titanyum Anodiazasyonu Yöntemi ile Boyar Maddeli Güneş Pili Hücresi Üretimi ve Verim Karakterizasyonu”, Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 95.
- Selvaratnam, B. and Koodali, R.T. (2018) “TiO₂-MgO Mixed Oxide Nanomaterials for

- Solar Energy Conversion”, *Catalysis Today*, 300, 39-49.
- Shanmugam, M., Bills, B. and Baroughi, M.F. (2010) “Overview of atomic layer deposited metal oxides for treating nanoporous TiO₂ photoelectrode for dye sensitized solar cells”, *2010 35th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 003248–003252.
- Smestad, G., Bignozzi, C. and Argazzi, R. (1994) “ Testing of Dye Sensitized TiO₂ Solar Cells 1:Experimental Photocurrent Output and Conversions Efficiencies”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32(3),259-272.
- Somiya, S. and Roy, R. (2000) “ Hydrothermal Synthesis of Fine Oxise Powders” *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453-460.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., (2012) “ İnce Film Üretim Teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Srimuangmak, K. and Niyomwas, S. (2011) “Effects of Voltage and Addition of Water on Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotubes Prepared by Anodization Method”, *Energy Procedia*, 9, 435-439.
- Suzuki, K., Yamaguchi, M., Kumagai, M. and Yamagida, S. (2002) “Application Of Carbon Nanotubes To Counter Electrodes Of Dye-Sensitized Solar Cells”, *Chemistry Letters*, 32(1),28-29.
- Şahin, P.C (2013) “TiO₂ Katkılı ZnO İnce Filmler” Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun, 51.
- Şam, E.D. (2007) “Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri” Yayımlanmış Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 135.
- Tamotsu, H., Miura, H. and Uchida, S. (2003) “Highly-Efficient Metal-Free Organic Dyes For Dye-Sensitized Solar Cells”,*Chemical Communications*, 3036-3037.
- Tekerek, S.(2009) “ TiO₂ Tabanlı Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı” Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 70.
- Tian, J.H., Hu, J., Li, S.S., Zhang, F., Liu, J., Shi, J., Li, X., Tian, Z.Q. and Chen, Y. (2011) “Improved Seedless Hydrothermal Synthesis of Dense and Ultralong ZnO Nanowires”, *Nanotechnology* , 22, 245601

- Tsakalakos, L. (2008) “Nanostructures for Photovoltaics”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 62(6),175-189.
- Vinet, L. and Zhedanov, A. (2010) “A ‘Missing’ Family of Classical Orthogonal Polynomials”, *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 44(8).
- Wang, H., Guo, Z., Wang, W. and Liu, W. (2014) “One-Dimensional Titania Nanostructures: Synthesis And Applications In Dye-Sensitized Solar Cells”, *Thin Solid Films*, 558, 1-19.
- Wang, H., Yip, C.T., Cheng, K.Y., Djuricic, A.B., Xie, M.H. and Leung, Y.H. (2006) “Titania-Nanotube-Arrays-Based Photovoltaic Cells”, *Applied Physics Letters*, 89,023508.
- Wang, M., Huang, C., Cao, Y., Yu, Q., Guo, W., Huang, Q., Liu, Y., Huang, Z., Huang, J., Wang, H. and Deng, Z. (2009) “The Effects Of Shell Characteristics On The Current-Voltage Behaviors of Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO/TiO₂ Core/Shell Arrays”, *Applied Physics Letters*, 94, 263506.
- Wang, N., Li, X., Wang, Y., Hou, Y., Zou, X. and Chen, G. (2008) “Synthesis of ZnO/TiO₂ Nanotube Composite Film By A Two-Step Route”, *Materials Letters*, 62, 3691–3693.
- Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F. and Yan, H. (2003) “One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications”, *Advanced Materials*, 15, 353 – 389.
- Xie, Y.-L., Li, Z.-X., Xu, Z.-G. and Zhang, H.-L. (2011) “Preparation of Coaxial TiO₂/ZnO Nanotube Arrays for High-Efficiency Photo-Energy Conversion Applications”, *Electrochemistry Communications*, 13(8), 788–791.
- Yamabi, S. and Imai, H. (2002) “Growth Conditions For Wurtzite Zinc Oxide Films In Aqueous Solutions “ *Journal of Materials Chemistry*, 12(12), 3773-3778,
- Yang, R.S. and Wang, Z.L. (2007) “Growth of Self-Assembled ZnO Nanowire Arrays”, *Philosophical Magazine*, 87, 2097 - 2104.
- Zafer, C. (2006) “Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi”, Yayınlanmış Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 155.

- Zayim, E.Ö. (2002) “Tungsten Oksit ve Katkılı Tungsten Oksit İnce Filmlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu” Yayımlanmış Doktora Tezi, ***İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 174.
- Zhang, W.Z., Zhang, T. Yin, W. and Cao G. (2007) “ Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO₂ Thin Film”,***Journal of Chemical Physics***, 20(1), 95-98.
- Zhang, Q. and Cao, G. (2011) “Hierarchically Structured Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells”, ***Journal Materials Chemistry***. 19,6753-7012.
- Zhang, W., Zhu, S., Li, Y. and Wang, F. (2007) “Photocatalytic Zn-Doped TiO₂ Films Prepared By DC Reactive Magnetron Sputtering”, ***Vacuum***, 82, 328–335.
- Zhu, K., Neale, N.R., Miedaner, A. and Frank, A.J. (2007) “Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering In Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays”, ***Nano Letter***, 7, 69–74.

EKLER

EK-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Bozkurt Çirak B., Kılınç T., Morkoç Karadeniz S., Kılıç S., Kaymakçı M. ve **Demir Z.** (2017) "Nano-Gözenekli TiO₂ İnce Filmlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu", *International Conference on Advanced Engineering Technologies*, Bayburt, 1590-1590.

Demir, Z., Bozkurt Çirak B., Eden, Ç., Kılınç, T., Morkoç Karadeniz S., Ekinci, A.E. ve Çirak, Ç., (2018) "TiO₂ Nanotüp Temelli Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Karşıt Elektrotun Performansa Etkileri", *International Symposium On Multidisciplinary Studies*, Ankara, 485.

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 TiO₂ Nanotubes", *International Conference on Innovative Engineering Applications*, 19.

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 TiO₂ Nanotubes", *International Conference on Innovative Engineering Applications*, 18.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep DEMİR 24 Haziran 1990 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzincan, Bursa, Balıkesir illerindeki çeşitli okullarda tamamladı. 2014 yılında Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 2016 yılında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi'nde tezli yüksek lisans eğitimine başladı.

