



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**HOLMIUM (Ho<sup>+3</sup>) KATKILI TiO<sub>2</sub> FİLMER  
KULLANILARAK BOYA DUYARLI GÜNEŞ  
PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Mehmet GÜMÜŞ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı**

**Ağustos-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet GÜMÜŞ tarafından hazırlanan “Holmium (Ho<sup>+3</sup>) Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmler Kullanılarak Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 29/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan/Danışman

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

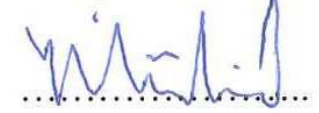
#### Üye

Doç. Dr. Şule ATEŞ

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi BAP tarafından 19201026 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

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

## DECLARATION PAGE

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



Mehmet GÜMÜŞ

Tarih:29/08/2019

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

## HOLMIUM ( $\text{Ho}^{+3}$ ) KATKILI $\text{TiO}_2$ FİLMLER KULLANILARAK BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet GÜMÜŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

2019, 65 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

Doç. Dr. Şule ATEŞ

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Bu çalışmada, boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) üretmek için saf ve holmium ( $\text{Ho}^{+3}$ ) katkılı  $\text{TiO}_2$  pastalar kullanılmıştır. Fotovoltaik performanslar saf ve katkılı pillerin birbirleriyle karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı sentezler sol-jel metoduyla hazırlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan sentezler  $\text{TiO}_2$  nano tozla karıştırılarak pastalar elde edilmiştir. Elde edilen pastalar doktor-blade yöntemiyle FTO camlara uygulanmıştır. Üretilen saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto anotların morfolojik, yapısal ve optik karakterizasyon parametreleri, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X-Işını Kırınımı), EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını) ve UV-VIS spektroskopisi analizleri ile tespit edilmiştir. Daha sonra, N-719 boya ile duyarlılaştırılan saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto anotlar Pt kaplı FTO ince filmlerle sandviç gibi birleştirilerek BDGP'ler üretilmiştir. Üretilen BDGP'lerin performansı, Akım Yoğunluğu (J) - Voltaj (V) analizi ile tespit edilmiştir. Katkılama ile  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değerlerinde belirli bir artış olmuştur. Bununla birlikte sonuçlar,  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı pillerin verim değerinin saf  $\text{TiO}_2$  foto-anotların kullanıldığı pil değerinin % 28,81 üzerinde olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Boya duyarlı güneş pili, Holmiyum,  $\text{Ho}^{+3}$ , Foto-anot, Sol-jel,  $\text{TiO}_2$

## ABSTRACT

## MS THESIS

# PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS USING HOLMIUM ( $\text{Ho}^{+3}$ ) DOPED $\text{TiO}_2$ FILMS

Mehmet GÜMÜŞ

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL SCIENCE, DEPARTMENT OF  
NANOTECHNOLOGY AND ADVANCED MATERIALS OF SELCUK  
UNIVERSITY

Advisor: Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

2019, 65 Pages

Jury

Prof. Dr. Berna GÜLVEREN

Assoc. Prof. Dr. Şule ATEŞ

Asst. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

In this study, pure and holmium ( $\text{Ho}^{+3}$ ) doped  $\text{TiO}_2$  pastes were used to produce dye sensitized solar cells (DSSC). Photovoltaic performances pure and doped cells were determined by comparing each other. For this purpose, firstly pure and  $\text{Ho}^{+3}$  doped syntheses were prepared by sol-gel method. Subsequently, the syntheses were mixed with  $\text{TiO}_2$  nanopowder to obtain pastes. The obtained pastes were applied to the FTO glasses by doctor-blade method. The morphological, structural and optical characterization parameters of the pure and  $\text{Ho}^{+3}$  doped  $\text{TiO}_2$  photo anodes were determined by SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-Ray Diffraction), EDX (Energy Diffuse X-Ray) and UV-Vis spectroscopy analyzes. And than, pure and  $\text{Ho}^{+3}$  doped  $\text{TiO}_2$  photoanodes sensitized with N-719 dye and DSSCs were produced by combining with Pt coated FTO thin films like a sandwich. The performance of the produced DSSCs was determined by the Current Density (J) - Voltage (V) analysis. There was a specific increase in  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  values. Moreover results showed that the efficiency of  $\text{Ho}^{+3}$  doped cell is about 28.81% higher than the one which is produce by using pure  $\text{TiO}_2$  photo-anode.

**Keywords:** Dye sensitized solar cell, Holmium,  $\text{Ho}^{+3}$ , Photoanode, Sol-gel,  $\text{TiO}_2$

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimiyle destek veren ve çalışmalarım boyunca yanımda durduğunu hissettiğim danışman hocam Prof. Dr. Berna GÜLVEREN'e teşekkür ederim.

Laboratuvar ve donanım kullanımında yardımcı ve olan Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım, güneş pili yapımında ve karakterizasyonunda yardımcı olan, yüksek lisans eğitimim aşamalarında yanımda duran Arş. Gör. Dr. Teoman ÖZTÜRK'e ve Arş. Gör. Dr. Ahmet Emre KAVRUK'a teşekkürler ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her türlü şekilde destek veren, sabreden, manevi şekilde yardımcı olan eşim Suzan GÜMÜŞ'e ve yaşına rağmen büyük bir olgunlukla çalışmalarım sırasında bana anlayış gösteren oğlum Ali Berke GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Mehmet GÜMÜŞ  
KONYA-2019

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GÜNEŞ PİLLERİ</b> .....	<b>7</b>
2.1. Güneş Pili Parametreleri .....	9
2.1.1. Fotoakım-Voltaj (I-V) Ölçümü.....	9
2.1.2. Mevcut Dönüşüm Verimliliğine Yönelik Gelen Foton (IPCE) .....	14
2.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) .....	15
<b>3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ (BDGP)</b> .....	<b>16</b>
3.1. BDGP'lerin Bileşenleri.....	16
3.1.1. Foto-Anot (Çalışma Elektrotu) .....	17
3.1.2. Elektrolit .....	24
3.1.3. Karşı Elektrot (Foto-Katot).....	25
3.2. BDGP'nin Çalışma Mekanizması Ve Avantajları .....	26
3.3. Katkılamalar ve Parametre Etkileri.....	27
3.3.1. Metalik Katyonlarla Katkılamalar .....	27
3.3.2. Metalik Olmayan Anyonlarla Katkılamalar .....	29
3.3.3. Lantanitler (Nadir Toprak Elementleri) Ve Lantanit İyonlarıyla Katkılamalar .....	30
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>35</b>
4.1. Saf ve Ho <sup>+3</sup> Katkılı BDGP Üretiminde Kullanılan Malzemeler .....	37
4.2. FTO Cam Alt Tabakaların Hazırlanması.....	37
4.3. Foto-Anot (Çalışan Elektrot) Üretimi .....	37
4.3.1. Saf ve Ho <sup>+3</sup> Katkılı TiO <sub>2</sub> Sentezlerin Hazırlanması.....	37
4.3.2. Saf ve Ho <sup>+3</sup> Katkılı TiO <sub>2</sub> Pastaların Hazırlanması .....	38
4.3.3. Üretilen Foto-Anotların Boya İle Duyarlılaştırılması.....	39
4.4. Foto-Katod (Karşı Elektrot) Üretimi .....	40
4.5. Elektrolit Çözeltisinin Oluşturulması .....	41
4.6. Boya Duyarlı Güneş Pili Üretimi .....	42
<b>5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>43</b>
5.1. Saf ve Ho <sup>+3</sup> Katkılı TiO <sub>2</sub> filmlerin Morfolojik, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	43

5.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin İncelenmesi.....	43
5.1.2. Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Analizi .....	44
5.1.3. X - Işını Kırınımı (XRD) Analizi .....	46
5.1.4. UV Görünür Spektroskopi Ölçümleri ve Optiksel Analiz.....	47
5.2. Üretilen Pillerin Açık Devre Gerilimi (Voc), Kısa Devre Akım Yoğunluğu (Jsc), Dolum Faktörü (FF), Elektriksel Dönüşüm Verimliliği ( $\eta$ ) Gibi Fotovoltaik Parametrelerinin Hesaplanması .....	50
<b>6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>52</b>
6.1. Sonuçlar .....	52
6.2. Öneriler .....	54
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>65</b>





## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
gr	Gram
M	Molar
MA	Moleküler ağırlık
L	Litre
Mg	Miligram
ml	Mililitre
dk	Dakika
sn	Saniye
nm	Nanometre
$\mu\text{m}$	Mikrometre
V	Volt
mV	Milivolt
A	Amper
mA	Miliamper
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ppm	Milyonda bir parça
rpm	Dakikadaki devir sayısı
$\lambda$	Dalga boyu
AM	Hava kütlesi

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
BDGP	Boya duyarlı güneş pili
FTO	Flor katkılanmış kalay oksit
ITO	İndiyum katkılanmış kalay oksit
TCO	Saydam iletken oksit
N-719	Rutenyum katkılı boya
$I_{sc}$	Kısa devre akımı
$J_{sc}$	Kısa devre akım yoğunluğu
$V_{oc}$	Açık devre voltajı
FF	Dolum faktörü
H	Verimlilik
IPCE	Gelen fotonu akıma dönüştürme verimi
UV	Ultraviyole
IR	Kızıl ötesi
XRD	X-ışınları kırınımı
$\text{TiO}_2$	Titanyum dioksit
Ho	Holmiyum
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HOMO	En yüksek işgal edilen moleküler orbital
LUMO	En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital

## 1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bilimin ilerlemesi ile birlikte insanların ihtiyaçlarına yönelik teknolojik gelişmeler olmakta ve buna bağlı olarak önüne geçilmez bir enerji ihtiyacı sorunu ortaya çıkmaktadır. Sanayinin gelişmesi ve dünya nüfusundaki artış bu ihtiyacın daha fazla artmasına neden olmaktadır (Smalley, 2003). Enerji ihtiyacının karşılanması için büyük oranda fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Önümüzdeki otuz yılda enerji ihtiyacının bugüne göre iki katına çıkacağı ve doğada sınırlı bulunan fosil yakıtların ise bu ihtiyacı karşılayamayacağı öngörülmektedir (Khan, 2013). Bunun yanı sıra fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar, karbon salınımının artması ve küresel ısınmaya bağlı ekolojik dengenin bozulması bu kaynağın popülerliğini azaltmaktadır. Bu küresel zorluklar; düşük maliyetli, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları teknolojilerinin ortaya çıkarılmasıyla azaltılabilmektedir (Nazeeruddin ve ark., 2011). Bu sebeple enerji ihtiyacını karşılamak için yenilenebilir ve çevreci kaynaklar ilgi çekmektedir. Bunların başında rüzgâr, su, güneş ve jeotermal vb. gibi kaynaklar yer almaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, bolluğu ve temizliği nedeniyle dikkat çekmektedir (Panwar ve ark., 2011). Zehirli atıklar ve sera gazı bulunmayan en temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağı olması, güneşin en önemli özelliğidir. (Rekioua, 2012).

Güneş ışınları ısı ve ışık şeklinde dünyaya gelirken bunların bir kısmı yeryüzü tarafından emilmekte ve dönüştürülmektedir. Bilim insanları güneş ışınlarını elektrik enerjisine dönüştürmek üzere fotovoltaik hücreler yapmaktadır. Bu fotovoltaik cihazlar güneş ışınlarını yakalayıp elektrik enerjisine dönüştürebilen birincil güneş enerjisi dönüşüm sistemleridir (Panwar ve ark., 2011). İstatistikler, küresel enerji ihtiyacının, Dünya kabuğunun % 0,1'ini kaplayarak % 10'luk bir verime sahip olan güneş pillerinden karşılanabileceğini belirtmektedir (Lewis NS, 2005). Az miktardaki güneş ışınlarının enerji ihtiyacını fazlasıyla karşılaması, yenilenebilir ve çevreci olması güneş pilinin önemini ortaya koymaktadır. Ülkemizin dünya üzerindeki konumu, güneş enerjisinden yararlanılarak enerji üretme konusunda başarılı olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, güneş ışığının elektrik enerjisine etkili ve verimli dönüştürülmesinde hala zorlanılmaktadır (Bagher, 2014).

1954 yılında, bilim adamları p-n eklemlili güneş pilini tanıtarak ve maksimum % 6 verim elde etmişlerdir (Chapin ve ark., 1954). p-n eklemlili güneş hücreleri tek kristalli ve çok kristalli silisyum (Si) olarak sınıflandırılmıştır (Ludin ve ark., 2014). Bu konvansiyonel güneş pilleri (silisyum tabanlı) uzay programı tarafından da

desteklenmiştir ve uzaydaki operasyonlar sırasında uydular için tercih edilen bir güç kaynağı haline gelmiştir (Li ve ark., 2006). Bu güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği % 15 ile % 20 arasında bulunmaktadır (Tulloch, 2004). Son çalışmalarda, Silisyum (Si) tabanlı, kristalli güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği %25,6'ya kadar ulaşmaktadır (Green ve ark., 2015). Bununla birlikte güneş pillerinin yüksek üretim maliyeti, ağırlığı ve yüksek arazi kullanım alanı sorunları dünya çapında yaygın olarak kullanılmasını engellemektedir. Bu dezavantajlardan dolayı araştırmacılar daha hafif ve kurulum için daha az alan tüketen, geleneksel güneş pillerinden çok daha ucuz alternatifler bulmak için çalışmalar yapmaktadır.

BDGP, silisyum (Si) tabanlı güneş pillerine bir alternatif olarak önerilmiş, foto-elektro-kimya fikri ile çalışan düşük maliyetli, çevre dostu, kolay üretim teknikleri ile dikkat çeken bir pil türüdür. Aslında foto-elektro-kimya fikri çok daha eskidir ve çalışmalar 19. yüzyıldan önce başlamaktadır (Mohiuddin ve ark., 2018). 1873 yılında Vogel, gümüş halojenür (halojen tuz) emülsiyonunun kırmızı ışığa karşı hassasiyetini sağlayan boya fikrini vermiştir (Marszalek ve ark., 2013). 1968 yılında elektrotta fotoakımın boya duyarlılığı için n-tipi çinko oksit ve p-tipi perilen teorik olarak sunulmuştur. (Gerischer ve ark., 1968). 1972 yılında klorofil ile duyarlı hale getirilmiş çinko oksit, foto-anot olarak kullanılarak tasarlanmıştır (Tributsch, 1972). Boyanın emiliminin maksimum dalga boyunda spektral duyarlılaştırma ile yüksek yüzey alanlı polikristalli TiO<sub>2</sub> filmi kullanılarak görünür bölge üzerinde bir araştırma yapıp % 73'lük akım-dönüşüm verimliliğinde bir olay foton 1988 yılında elde edilmiştir (Vlachopoulos ve ark., 1988). BDGP'nin ilk önemli atılımı ise 1991 yılında Michael Grätzel ve Brian O'Regan'ın foto-anot olarak rutenyum boya ile tek tabaka halinde kaplanmış titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) filminin % 7,1 - % 7,9 hücre verimini sağlayabildiğini göstermesiyle ortaya çıkmaktadır. İlk üretilen güneş pili hücreleri, gözenekli bir yapıya sahip TiO<sub>2</sub>'nin optik olarak şeffaf ince film elektrot nanokristallerine ve bir foton duyarlılaştırıcı (boya) olarak rutenyum (II) - bipyridil kompleksine dayanmakta olup sonuç olarak bu da büyük bir kararlılıkla % 7,9'a kadar ışık-elektrik enerjisi dönüşüm verimi sergilemiştir (Oregon ve Gratzel, 1991). O zamandan beri, BDGP'nin verimliliği, etkinliği ve kararlılığı, deneysel araştırmalardaki yoğun çaba sayesinde sürekli iyileştirilmektedir. Duyarlılaştırıcı olarak pankromatik siyah boya kullanılarak % 10,4 oranında BDGP verimliliği bildirilmiştir (Nazeeruddin ve ark., 2001). Daha sonra Chiba ve ark. (2006) yüksek puslu TiO<sub>2</sub> filminin foto-anot olarak kullanımını araştırmıştır ve %11,1'lik yüksek BDGP verimliliğine yol açtığını söylemişlerdir. Bir başka çalışmada çinko porfirin boyası (YD2-0-C8) ve kobalt

tabanlı redoks elektrolitli BDGP'nin % 12,3'lük dönüşüm verimliliği sağlayabildiğini göstermişlerdir (Yella ve ark., 2011). 2014 yılında yapılan araştırmada ise moleküler olarak tasarlanmış porfirin boyası ile duyarlılaştırılmış  $TiO_2$  tabanlı BDGP için % 13'e varan verim elde edilmiştir (Mathew ve ark., 2014). Fakat bugüne kadar, elde edilen en yüksek BDGP verimliliği perovskit duyarlılaştırıcısına bağlı olarak % 15 çıkmıştır (Burschka ve ark., 2013).

BDGP genel olarak foto-anot (çalışma elektrotu), redoks elektrolit, foto-katottan (karşı elektrot) oluşmaktadır ve geniş bant aralıklı yarı iletkenin organik boyalarla veya doğal pigmentlerle duyarlaştırılmasıyla güneş enerjisinden elektrik üretmektedir (Roslan ve ark., 2018). Tek kristalli Silisyum (Si), çok kristalli Silisyum (Si), GaAs, CdS ve InP dâhil olmak üzere birçok yarı iletken malzeme foto-anot olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu malzemeler BDGP'de elektrolitle reaksiyona girerek hücre ömrünün önemli ölçüde azalmasına neden olan foto bozulma durumunu ortaya çıkarmaktadır (Ali ve ark., 2016; Raj ve Prasanth, 2016).  $TiO_2$  ve ZnO, BDGP'de foto-anotlar olarak en umut verici yarı iletken materyallerdir. ZnO ve  $TiO_2$ 'nin yanı sıra, kalay dioksit ( $SnO_2$ ), niyobyum pentoksit ( $Nb_2O_5$ ) ve çinko stanat ( $Zn_2SnO_4$ ) gibi diğer metal oksitler de BDGP uygulaması için foto-anot malzemeleri olarak çalışılmaktadır (Yeoh ve Chan, 2017).  $TiO_2$  dünya genelinde bol miktarda bulunan doğal olarak oluşan bir mineraldir.  $TiO_2$  boya duyarlı güneş pilleri için yaygın olarak kullanılan yarı iletkenidir.  $TiO_2$  toksik değildir, yüksek kararlılığa sahiptir, kolay erişilebilir ve ekonomiktir (Ellis, 2014). BDGP'de duyarlaştırıcı (boya) genellikle metal oksit yüzeyine sabitlenmektedir. Boya, ışığın soğurulması ve fotonlanmış elektronların üretilmesinden sorumlu olduğundan, BDGP'nin temel bileşenlerinden biridir. 1993 yılında N3 boyası olarak bilinen  $RuL_2(NCS)_2$  (L=2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilik asit) sentezlenmiştir ve % 10'luk foto-dönüşüm verimi ile uzun süreli bir istikrar gösterebilmiştir. N3 boyası, BDGP uygulamalarında nanokristal  $TiO_2$  filmi için heterojen yük taşıyıcı duyarlılaştırıcısı olarak ideal hale gelmiştir (Nazeeruddin ve ark., 1993). N3 boyası, siyah boya sentezinin (N-749) yayınlandığı 1997 yılına kadar eşsiz bir duyarlılaştırıcı olmuştur. Nazeeruddin ve ark. (1997) siyah boya olarak bilinen N-749 boyasını geliştirerek daha etkili bir duyarlılaştırıcı olduğunu belirtmektedirler. BDGP'de elektrolit, çalışan elektrot ile karşı elektrot arasında elektronik yük taşıyan ve oksitlenmiş boyanın yenilenmesine izin veren elektriksel olarak iletken bir ortam görevi görmektedir. BDGP'de en popüler kullanılan elektrolit, organik çözücü içinde normalde asetonitril olan iyodür/triiyodür ( $I^-/I_3^-$ ) redoks çiftidir (Wang ve ark., 2012b). Karşı elektrot, plastik veya cam bir malzeme üzerine kaplanmış iletken bir

katmandan oluşmaktadır. Bunlar normal olarak redoks çiftinin etkili yenilenme hızını arttırmak amacıyla platin veya karbon tabanlı malzeme katmanları ile kaplanmaktadır. Platin, yüksek akım-gerilim özelliğinden ve düşük karşı elektrot direncinden dolayı yaygın olarak kullanılan BDGP katalizörüdür (Hauch ve Georg, 2001). Dolayısı ile BDGP'nin güç dönüşüm verimliliği, BDGP'yi oluşturan bütün parçalar tarafından etkilenmektedir ve verimliliğin artırılması amacıyla kullanılan malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Ne yazık ki, gerçek sistemlerde kayıplara neden olan istenmeyen bazı elektron transfer yolları vardır. Uyarılmış boya molekülleri, boya molekülü temel durumunu oluşturmak için doğrudan birleşebilmektedir ve emilen enerji genellikle ısı olarak yayılmaktadır. BDGP'de istenmeyen bir başka işlem, yarı iletken iletim bandına enjekte edilen elektronun, boyanın oksitlenmiş formu ile yeniden birleşmesidir. Kayıpların ana nedeni, yarı iletken nano parçacıklar ile elektrolit içindeki redoks araçları arasındaki etkileşimlerdir. Yukarıda açıklanan işlemler hücre performansında önemli bir azalmaya neden olmaktadır ve bu olumsuzlukların giderilmesi önem arz etmektedir (Li ve ark., 2006; Gratzel, 2009; Hagfeldt ve ark., 2010).  $TiO_2$ 'nin çeşitli iyonlarla katkılanması, görünür bölgede ışık emilimini arttırarak fotokatalitik etkinliği artırabilir ve yapı, yüzey alanı ve morfolojiyi değiştirebilir. Ayrıca,  $TiO_2$ 'ye optik olarak aktif iyonlar takviye edilerek, yukarı dönüşümlü (up conversion) veya aşağı dönüşümlü (down conversion) ışılda yoluyla görünür ışık üretilebilir (Đorđević ve ark., 2017). Bugüne kadar, yüksek verimli ışık dönüştürme cihazlarında bir katkı olarak yaygın bir şekilde kullanılan nadir toprak elementleri (NTE) grubunda bulunan lantanit elementleri BDGP'lerde nadiren uygulanmaktadır (Xu ve ark., 2002; Wang ve ark., 2011). Lantanitlerin yukarı-dönüşüm ve aşağı-dönüşüm olayları BDGP'lerde soğulamayan UV ve IR bölgelerin kullanılmasına imkân vermektedir (Chen ve ark., 2011; Zalas ve Klein, 2012).

Holmiyum katkılı  $TiO_2$  malzemeler üzerine yapılan çalışmalar literatürde oldukça ilgi çekicidir. Zhou ve ark. (2012) yaptığı çalışmada, bir hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak  $TiO_2$  nano tellerini modifiye etmek için holmiyum iyonlarını kullanmışlardır. Bireysel nano tellerin mikro yapılarını ve morfolojisini belirlemişler,  $TiO_2$  nano tellerin fotokatalitik aktivitesi üzerine holmiyum iyonları katkılı konsantrasyon ve sentetik sıcaklığın etkilerini detaylı olarak araştırmışlardır. Holmiyum katkılı  $TiO_2$  nano tellerini, hidrotermal yöntemle başarıyla üretmişler ve TEM, XRD, FTIR ve UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, yaklaşık 500 nm uzunluğa ve yaklaşık 15 nm çapa sahip homojen Ho/ $TiO_2$  nano tellerinin üretildiğini göstermiştir.

Holmiyumun kristal boyutunun büyüyeceğini ve anataz fazdan rutil faza dönüşümünü engelleyeceğini ifade etmişlerdir. Yaptıkları fotokatalitik testler ile  $\text{TiO}_2$  nano tellerinin % 0,75 Ho ile katkılı olduğu, küçük kristalit büyüklüğünün, geniş yüzey alanının ve Ho/ $\text{TiO}_2$  nano tellerinin yük dengesizliğinin sinerjik etkileri için maksimum fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermişlerdir. Dordevic ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada nanokristalin anataz  $\text{TiO}_2$  tozlarına katılan tüm  $\text{RE}^{+3}$  iyonları arasında, holmiyumun ( $\text{Ho}^{+3}$ ) görünür bölgede en belirgin emilimlere sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte holmiyum katkılı  $\text{TiO}_2$  nano tozların yansıtma, emisyon ve uyarılma spektrumlarını incelemişlerdir. Bunun sonucunda yansıtma spektrumunda 420, 456, 490, 542 ve 645 nm'de yoğun pikler, 890, 1150 ve 1200 nm'de ise küçük yoğun pikler gözlemlenmiştir. 554 nm'lik sabit emisyon dalga boyundaki uyarılma spektrumunda, 422, 452, 468 ve 493 nm civarındaki çeşitli olası birçok emisyon gözlemlenmiştir. Emisyon spektrumunda ise, katkılı toz 452 nm ile uyarıldığında, 545, 554 ve 559 nm'lerde  $5F_4/5S_2 \rightarrow 5I_8$  geçişi için,  $5F_5 \rightarrow 5I_8$  geçişi için ise 665 nm'de soğurma gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Shia ve ark. (2009) yaptığı çalışmalarda ise Holmium katkılı  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerini sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Kristal fazı, kristalit boyutu, yüzey alanı ve münferit parçacığın morfolojisi gibi mikro yapılarını ölçmüşler. UV ışınımı altında fotokatalitik indirgeyici metil turuncu ile holmiyum iyonları katkılı miktar ve kalsine sıcaklığın  $\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkilerini de araştırmışlardır. Yine Shia ve ark. (2007) yaptığı çalışmada sol-jel yöntemi ile  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Ho}^{+3}$  birlikte katkılı  $\text{TiO}_2$  hazırlamışlardır. Fotokatalitik aktiviteyi, çözelti içindeki metil portakalın fotodegradasyonu ile değerlendirmişlerdir.  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Ho}^{+3}$ 'nun birlikte katkısının, katkısız  $\text{TiO}_2$  ve tek katkılı ile karşılaştırıldığında UV ışınması altında metil turuncu bozunması için fotokatalitik aktiviteyi artırabildiğini bulmuşlardır. Fotodegradasyonun önemli ölçüde artmasına yol açan eş katkının sinerjik etkisi de tartışılmıştır.

Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan foto-anotların üretiminde sol-jel, solvotermal, hidrotermal ve sprej piroliz vb. yöntemler kullanılmaktadır (Y. Zhang ve ark., 2007; Forissier ve ark., 2012; Ye ve ark., 2013; Carlucci ve ark., 2014). Bu uygulamalardan sol-jel; ortam etkilerini içermeyecek saflıkta ve homojenlikte filmlerin elde edilebilmesine, kontrollü bir biçimde katkı oranlarının değiştirilmesine olanak sağlayan ayrıca çevreye zarar vermeyen yaygın bir sentezleme yöntemidir (Brinker ve Scherer, 1990; O'Brien ve ark., 2008; Hassanien ve ark., 2018).

Bu çalışmada, lantanit ( $\text{Ho}^{+3}$ ) katkılı  $\text{TiO}_2$  foto elektrotlar boya duyarlı güneş pillerinin (BDGP) fotovoltaiik verimliliğini arttırmak için kullanılacaktır. Literatürde,  $\text{TiO}_2$ 'nin çeşitli lantanit iyonları ile katkılanmasının, görünür bölgede ışık emilimini artırarak fotokatalitik etkinliği artırabileceği ve yapı, yüzey alanı ve morfolojiyi değiştirebileceğine dair çalışmalar mevcuttur. Ancak  $\text{Ho}^{+3}$  katkılanması ile üretilen foto elektrotların kullanıldığı boya duyarlı güneş pili ve parametreleri üzerine detaylı bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu amaçla öncelikle, saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$ 'nin sol-jel yöntemi ile sentezlenerek, FTO alttaşlar üzerine büyütülecek, daha sonra filmlerin morfolojik, yapısal ve optiksel karakteristik parametreleri belirlenecek foto-anotta katkılama ile meydana gelen değişimin üretilen boya duyarlı güneş pillerinin foto dönüşüm verimliliği üzerindeki etkisi analiz edilecektir.

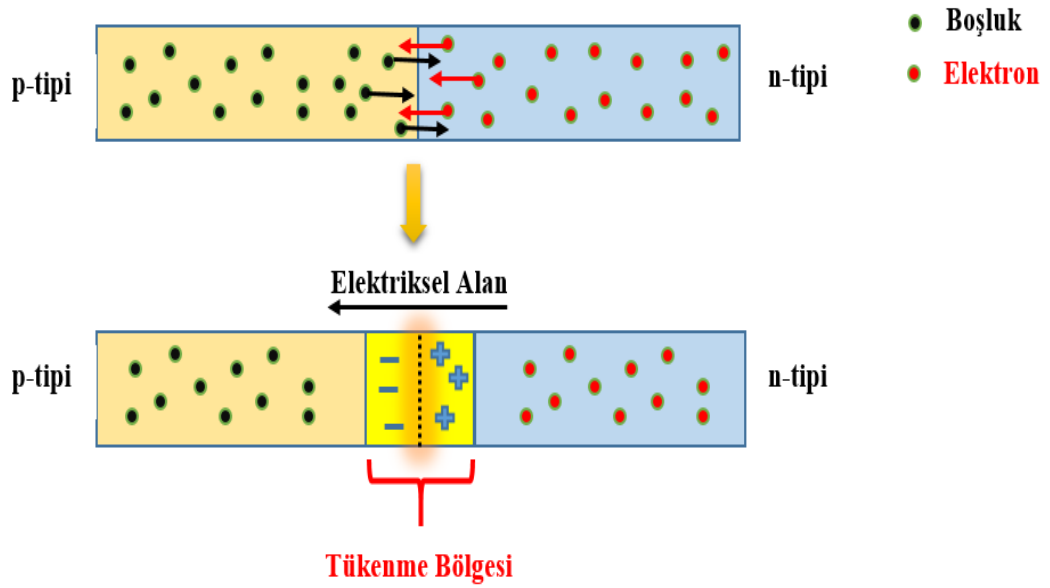


## 2. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri yarı iletken malzemeleri kullanarak fiziksel ve kimyasal etkilerle foton enerjisini doğrudan elektriğe dönüştüren fotovoltaik cihazlardır (Askari ve ark., 2015). Üç nesil olarak sınıflandırılmaktadır. Birinci nesil, konvansiyonel veya geleneksel olarak da adlandırılan silisyum tabanlı hücrelerdir. Tek kristalli ve çok kristalli silisyumdan üretilen birinci nesil fotovoltaik teknoloji ticari pazarı da elinde bulundurmaktadır. Buna rağmen karmaşık üretim aşamaları, üretim maliyeti ve pratik kullanımlar için uygun olmaması gibi sorunları farklı fotovoltaik cihaz arayışlarına yol açarak ikinci nesil güneş pillerini ortaya çıkarmıştır. İkinci nesil güneş pilleri amorf silisyum içeren, CdTe ve CuInGaSe tabanlı ince film teknolojisi kullanan fotovoltaik hücrelerdir. Faydalı ve küçük ölçekli bu fotovoltaik ticari olarak elektrik santrallerinde ve küçük bağımsız güç sistemlerinde önemli bir paya sahiptir (Askari ve ark., 2015). Üçüncü nesil güneş pilleri, araştırma veya geliştirme aşamasında olan ve bir dizi ince film teknolojisini içeren fotovoltaik cihazlar olarak ortaya çıkmaktadır. Birçoğunda organik malzemeler kullanılmaktadır. Verimliliğinin düşük olması ve soğurma yapan malzemenin kararlılığı ticari uygulamalar için genellikle çok kısa olmasına rağmen düşük maliyetli ve yüksek verimli güneş pilleri üretme hedefine ulaşmak için bu teknolojilere yönelik çok fazla araştırma yapılmaktadır (Khan, 2013). Bu araştırmalar sonucu ortaya çıkan ve üçüncü nesil fotovoltaik hücreler olarak sınıflandırılan kuantum nokta, bakır çinko kalay sülfür, nanokristal, mikromorf ve perovskit güneş hücreleri yanı sıra organik, polimer ve boya duyarlı güneş pilleri bulunmaktadır.

Güneş pillerinde ışığı soğuran sadece bir tek malzeme katmanı (tek-eklemlili) veya çeşitli soğurma ve yük ayırma mekanizmalarından yararlanmak için çok sayıda katman (çok-eklemlili) kullanılmaktadır. Birinci ve ikinci nesil fotovoltaik cihazlar, bir bağlantı oluşturmak için temas halinde yerleştirilmiş p-tipi yarı iletken ve n-tipi yarı iletken oluşur. Tek-bağlantılı güneş pillerinde, p-tipi ve n-tipi yarı-iletkenlerin her ikisi de aynı malzemedan oluşmaktadır. Si güneş pilleri tek bağlantılı güneş pilleridir. Her ikisi de farklı malzemelerden oluşuyor ise çok-bağlantılı (örneğin CdTe ince film, BDGP) güneş pilleri denilmektedir. Güneş pillerinde p-n bağlantısı oluşturulurken p-tipi malzeme ile n-tipi malzeme bir araya getirilir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi bir araya getirilen n-tipi ve p-tipi malzemelerin Fermi seviyeleri valans ve iletim bantlarında bükülmeye sebep olur. Bu bükülme ile oluşan bölge de bir elektriksel alan oluşur ve bu bölgenin adına tükenme

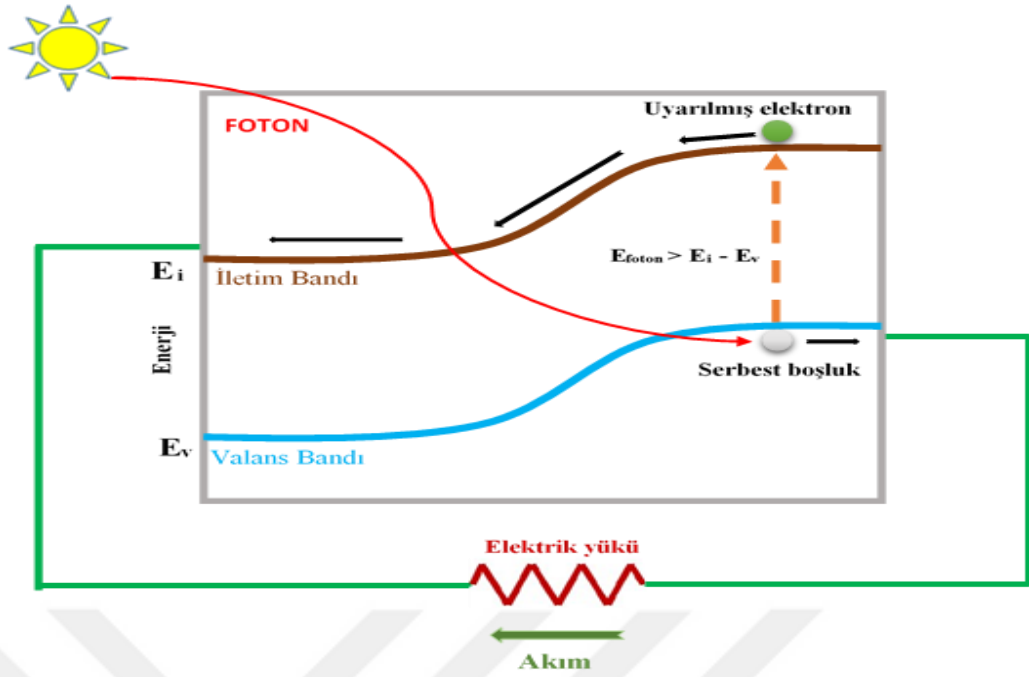




Şekil 2.1. p-n bağlantısı

bölgesi denir. Bir güneş hücresindeki foton soğurum olayını, yarı iletken bant aralığı belirlemektedir. Yarı-iletken bant aralığına eşit veya daha büyük enerjili foton güneş pili üzerine geldiği zaman soğrulma olayı gerçekleşir. Güneş ışığından foton soğurma işlemi tükenme bölgesinde gerçekleşmektedir. Tükenme bölgesinde güneş ışığından soğurulan foton, elektriksel alanda yerleşik olarak ayrılan, elektron-boşluk çiftini üretir (Khan, 2013).

Fotovoltaik olay, iki aşamada meydana gelir. Bunlar, birer taşıyıcı yük çifti olan elektron-boşluk çiftinin oluşturulması, ardından da bu yük çiftlerinin birbirinden ayrılmasıdır. Daha sonra azınlık yük taşıyıcılar, elektriksel alan tarafından sürüklenerek tükenme bölgesine yayılırlar. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi yeniden birleşme öncesinde elektron-boşluk çiftleri ayrılarak elektriksel alan vasıtasıyla elektron verici ve elektron alıcı malzemelere taşınırlar. Buradan, bu yükler, metal kontaklar aracılığıyla harici devreye aktarılarak sürüklenmesi sağlanır. Bu olaylar bütünü güneş pillerinin foto-akım oluşturmasını sağlayan temel çalışma prensibidir.



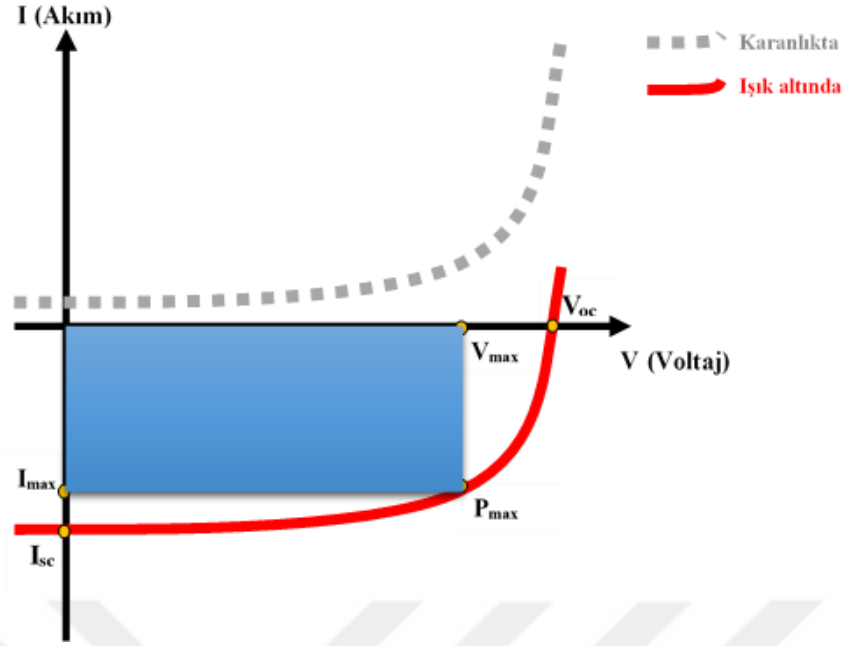
Şekil 2.2. Güneş pillerinin çalışma prensibi

## 2.1. Güneş Pili Parametreleri

Güneş pillerinin elektriksel performansı fotoakım-voltaj (I-V) ölçümü, mevcut dönüşüm verimliliğine yönelik gelen foton spektroskopisi (IPCE) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi yöntemlerle belirlenebilir (Yeoh ve Chan, 2017).

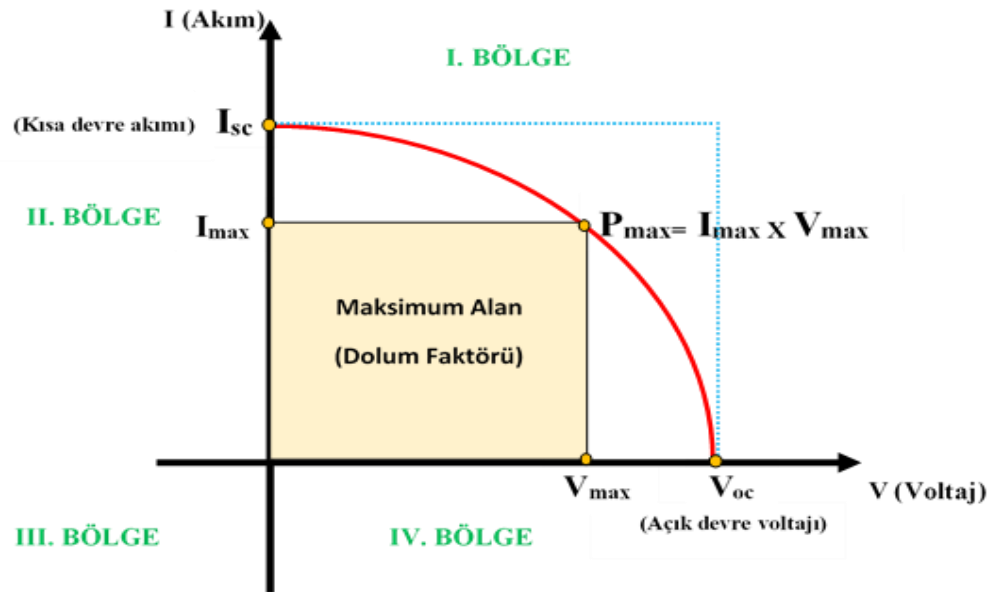
### 2.1.1. Fotoakım-Voltaj (I-V) Ölçümü

Fotovoltaik hücreler güneş ışığını soğurmaya başladıkları anda elektrik üretmeye başlarlar. Üretim sonucundaki akım, ışığın şiddeti ve diğer etkenlere bağlı olmakla birlikte hücrenin gerilimine de bağlıdır. Akım (I) ile gerilim (V) arasındaki ilişki I-V grafiklerindeki eğrilerle hesaplanmaktadır. Şekil 2.3’de karanlık ortamda ve giderek şiddetinin arttığı ışıklı ortamdaki akım- gerilim ilişkisi gösterilmiştir. Güneş pilleri karanlık ortamda akım üretmezler, ışığın şiddeti arttıkça akımda artar. Akım, gerilimin düşük seviyelerde olduğu durumlarda neredeyse sabittir ama yükseldikçe düşmektedir. Gerilim sıfır olunca akım maksimuma ulaşmaktadır. Akımın değeri açık devre geriliminde ( $V_{OC}$ ) ise Şekil 2.3’deki grafikten de anlaşılacağı gibi sıfır olmaktadır.



Şekil 2.3. Güneş pilinin karanlık ortamdaki ve ışık altındaki akım- gerilim eğrisi

Güneş pillerinin performansları akım-gerilim grafiğinden de yararlanarak elde edilen bazı parametrelerle ölçülebilir. Bu parametreler I-V grafiğinde 4. bölgede bulunan akım değerlerinin “-1” ile çarpılarak 1. bölgeye taşınması yoluyla elde edilmektedir. Şekil 2.4’de de görüldüğü gibi bu parametreler kısa devre akımı (I<sub>sc</sub>), açık devre gerilimi (V<sub>oc</sub>), güç (P), dolum faktörü (FF) ve verimlilik (η) gibi parametrelerdir (Mohiuddin ve ark., 2018).



Şekil 2.4. Güneş pillerinin akım-gerilim eğrisi kullanılarak elde edilen parametreleri

Standart şartlar altında  $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$  ve FF parametreleri cihaz verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için optimize edilebilir. Örneğin FF, daha iyi verimlilik için optimize edilmesi gereken önemli parametredir.

### 2.1.1.1 Kısa Devre Akımı ( $I_{SC}$ )

Kısa devre akımı, sıfır gerilim de ve güneş ışınımı altında güneş pillerinin ulaşabileceği en yüksek akımdır. Gerilim sıfır olduğundan üretilen güç de sıfırdır.  $I_{SC}$ , güneş hücresi alanı, gelen ışık spektrumu, foton sayısı, optik özellik, malzeme özellikleri ve çalışma koşullarını içeren çeşitli faktörlere bağlıdır (Peter, 2007; Halme ve ark., 2010). Görünür ve IR bölgesinde soğurma spektrumuna sahip olan renklere hassas duyarlaştırıcılar,  $I_{SC}$ 'nin artmasını sağlamaktadır (Gong ve ark., 2017).  $I_{SC}$  şu şekilde hesaplanabilir:

$$I_{SC} = q \cdot G \cdot (L_n + L_p) . \quad (2.1)$$

Burada  $L_n$  elektron yayılma uzunluğu,  $L_p$  boşluk yayılma uzunluğu ve  $G$  ise üretim hızıdır (Al-Alwani ve ark., 2016).

Güneş pili akımı normalde akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ) olarak belirtilir. Çünkü uygulamalarda güneş pilinin alanı da önemlidir.  $J_{SC}$  şu şekilde hesaplanır:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{A} \cdot \left( \frac{mA}{cm^2} \right) . \quad (2.2)$$

Burada  $A$ , güneş pilinin etkin alanıdır ve akımı bölmesi ile akım yoğunluğu elde edilir (Khan, 2013).

### 2.1.1.2. Açık Devre Voltajı ( $V_{OC}$ )

Açık devre gerilimi ( $V_{OC}$ ), bir güneş hücresinin elektron-boşluk yarı-Fermi seviyelerinin ayrılmasından elde edilerek harici devrelere sağlayabildiği maksimum gerilim olarak tanımlanır (Al-Alwani ve ark., 2016).  $V_{OC}$  hücre alanından bağımsızdır ve hücre alanı ne olursa olsun aynı aydınlatma koşulunda daima sabittir (Yeoh ve Chan, 2017).  $V_{OC}$ , foto-anot Fermi seviyesi ile redoks çiftinin elektrokimyasal potansiyeli

arasındaki farkla orantılıdır (Jose ve ark., 2009). Ayrıca elektrolit olarak Co(II/III) redoks çifti (yüksek redoks potansiyeli) kullanılması,  $V_{OC}$ 'i arttırmaktadır (Gong ve ark., 2017).  $V_{OC}$  şu şekilde hesaplanabilir:

$$V_{OC} = V_T \cdot \ln\left(1 + \frac{I_{SC}}{I_0}\right). \quad (2.3)$$

Burada  $I_0$  akımın ters doyum akımı ve  $V_T$  ise termal gerilimdir.

### 2.1.1.3. Güç (P)

İdeal bir güneş pili hücresinde üretilen güç, harici devrede dâhili kayıp olmadan dağıtılmaktadır. Bununla birlikte pratik uygulamada bir güneş hücresindeki güç temas direnci, yük taşıma ve kaçak akım gibi yollarla tüketilmektedir (Hagfeldt ve ark., 2010). Güneş pillerinin gücü, hücre boyunca akım ve gerilimin ürünüdür. Güneş pili tarafından üretilen güç (P), aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$P = V \cdot I. \quad (2.4)$$

$I_{SC}$  noktasında güç sıfırdır, çünkü gerilim sıfırdır ve akımın sıfır olmasından dolayı  $V_{OC}$  noktasında da güç sıfırdır. I-V eğrisinin bükülme noktasına maksimum elektrik gücünün üretildiği maksimum güç noktası ( $P_{max}$ ) denir (Mohiuddin ve ark., 2018). Güneş pilleri tarafından üretilen maksimum güç ise Şekil 2.4'de görüldüğü gibi  $I_{max}$  ile  $V_{max}$  değerlerinin çarpımıyla elde edilmektedir.

### 2.1.1.4. Dolum Faktörü (FF)

Dolum faktörü (FF), bir güneş pilinden elde edilen maksimum güç çıktısının bir ölçüsüdür ve güneş pilinin idealliğinin göstergesidir. Dolum faktörü maksimum güç ( $P_{max}$ ) çıktısının teorik güce ( $V_{OC} \times I_{SC}$ ) oranı olarak tanımlanır (Guo ve ark., 2013; Qi ve Wang, 2013). Dolum faktörü şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}. \quad (2.5)$$

FF değeri “0” ile “1” değerleri arasında değişmektedir ve “1” değerine yakın olması tercih edilir. Bu da şekil 2.4’de görülen dikdörtgenin kareye dönüşmesi anlamına gelmektedir (Yeoh ve Chan, 2017). Ayrıca FF, Şekil 2.4’deki oluşan eğrinin iç bölgesinde oluşan küçük dikdörtgenin, dış bölgede oluşan büyük dikdörtgene oranı olarak da söylenebilir. Hesaplanması sırasında aynı fiziksel parametrelerin bir birine oranlanması sebebi ile bir birimi yoktur (Khan, 2013).

Dolum faktörü, güneş pilinin seri ve şönt direncinin bir fonksiyonudur. Güneş pilleri için, hücre çalışması sırasındaki elektriksel ve elektrokimyasal kayıpların boyutunu yansıtır. Seri direncin azaltılması ve şönt direncinin artırılması, FF’nin yükselmesine neden olmaktadır ve sonuç olarak güneş pillerinin güç çıkışını teorik olarak maksimum değerine yakınlıştırmaktadır (Gong ve ark., 2017). Seri direnç ( $R_s$ ), yarı iletken malzemede temas direnci ve yük aktarma direncinin sonucudur. Seri direncin yaklaşık değeri, açık devre voltaj noktasındaki I-V eğrisinin eğiminden belirlenmektedir. Şönt direncinin yaklaşık değeri ise kısa devre akım noktasındaki I-V eğrisinin eğiminden hesaplanmaktadır (Khan, 2013).

#### 2.1.1.5. Verimlilik ( $\eta$ )

Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimliliği ( $\eta$ ), maksimum üretilen gücün ( $P_{max}$ ) gelen güce ( $P_{in}$ ) oranıdır. Daha özel açıklamak gerekirse, standart hava kütlesi 1,5 AM aydınlatma koşulları altında ve  $25^\circ C$  sıcaklıkta tipik hücre alanına gelen gücün güneş pili tarafından üretilen güce bölünmesi olarak tanımlanır (Yeoh ve Chan, 2017). Verimlilik aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.6)$$

$V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  ve FF’nin daha yüksek değerleri güneş pillerindeki verimliliğin artmasını sağladığı görülmektedir. Gözenekli foto-anot ağı, bu parametreleri doğrudan etkiler ve dolayısıyla güneş pillerinin daha yüksek  $\eta$  ile üretilmesi için gözenekli ağıdaki kaybın azaltılması gerekmektedir (Jose ve ark., 2009).

### 2.1.2. Mevcut Dönüşüm Verimliliğine Yönelik Gelen Foton (IPCE)

Kuantum verimliliği veya harici kuantum verimliliği olarak da bilinen IPCE gelen fotonun akıma dönüşüm verimidir. Güneş pili üzerine düşürülen ışık fotonların ne kadarının elektrik yüküne dönüştüğünün bir ölçütüdür IPCE, güneş pilindeki dış devreden akan elektron ( $N_{elektron}$ ) sayısının belirli bir dalga boyunda meydana gelen foton sayısına ( $N_{foton}$ ) oranı olarak tanımlanır (Yeoh ve Chan, 2017). Teorik olarak şu şekilde hesaplanır:

$$IPCE(\lambda) = \frac{N_{elektron}(\lambda)}{N_{foton}(\lambda)} . \quad (2.7)$$

IPCE monokromatik ışık kullanarak güneş pilinin spektral tepkisini ölçer. Hücrenin fotonlarının belirli bir dalga boyunda elektronlara ne kadar verimli bir şekilde dönüştürüldüğü hakkında bilgi edinmek için önemlidir. IPCE ayrıca üç verimlilik parametresinin bir fonksiyonu olarak da şu şekilde ifade edilebilir:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \cdot \Phi_{inj} \cdot \eta_{coll} . \quad (2.8)$$

Burada LHE ( $\lambda$ ),  $\lambda$  dalga boyunda fotonlar için gelen ışık verimliliği,  $\Phi_{inj}$  uyarılmış boya moleküllerinden yarı-iletken oksidin iletim bandında elektron enjeksiyonu için kuantum verimliliği ve  $\eta_{coll}$  yük toplama verimidir (Gratzel, 2009).

Yüksek verimli bir güneş pili, geniş bir güneş spektrumunda yüksek IPCE elde edebilir. Bu durum cam alttaşın ara yüzündeki yansıma kaybını hesaba kattıktan sonra, elektron enjeksiyonunun ve yük toplama verimliliğinin % 100'e yakın olduğu anlamına gelmektedir (Guo ve ark., 2012).

Gözenekli foto-anot ağı, geniş bir yüzey alanı sağlayarak yüksek değerlerde IPCE elde etmek için bir önkoşuldur. BDGP açısından tek kristal  $TiO_2$  ile gözenekli  $TiO_2$ 'nin IPCE değerleri arasındaki fark Grätzel (2001) tarafından rapor edilmiştir. Tek kristalli  $TiO_2$  foto-anodun IPCE değeri, 530 nm civarında sadece % 0,13 iken, gözenekli  $TiO_2$ 'nin IPCE değeri, % 88 olarak tespit edilmiştir ve bu da 600 kattan fazladır (Gratzel, 2001). Kayda değer bu fark, tek kristalli elektrotla karşılaştırıldığında çok daha iyi olan gözenekli LHE filmine atfedilir ve gözenekli filmin dokusu, foto-dönüşüm ve yük toplama için daha elverişlidir (Kavan ve ark., 1996).

### 2.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Güneş pillerinde I-V ölçümü, yalnızca elektron taşınımını ve rekombinasyon oranları hakkında sınırlı bilgi sağlamaktadır. Güneş pillerinde yük transfer kinetiğini anlamak için dinamik bir teknik olan EIS'e ihtiyaç duyulmaktadır.



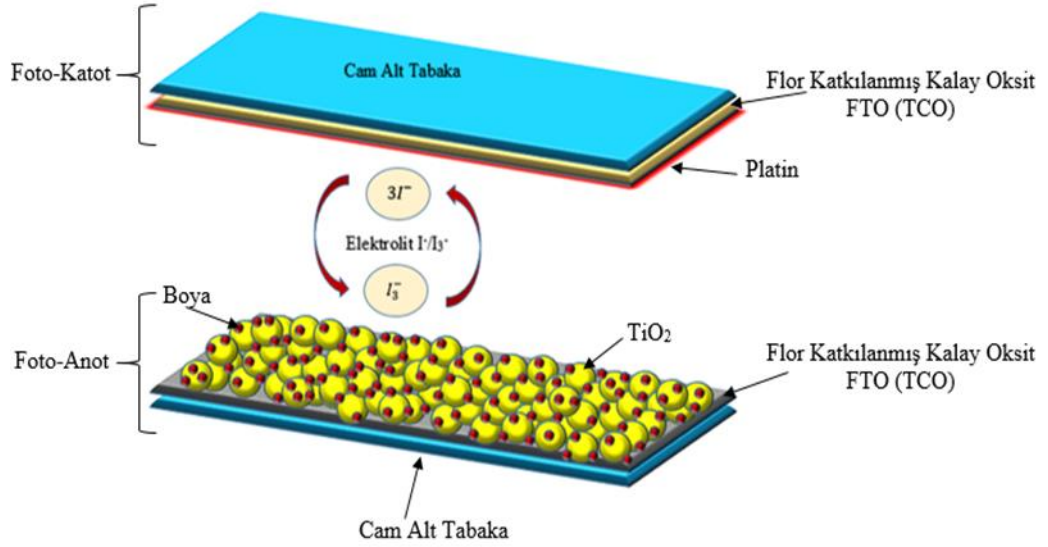


### 3. BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİ (BDGP)

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) düşük maliyet özelliğinden dolayı geleneksel silisyum tabanlı güneş pillerine alternatif olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir. BDGP'lerin ana avantajı, silisyum tabanlı güneş pillerinin üretimi için gerekli olan yüksek temiz teknolojilere gerek kalmadan standart bir laboratuvar koşullarında hazırlanan düşük veya orta saflıktaki malzemeleri sentezlerinde kullanabilmesidir (Li ve ark., 2006). Foto-dönüşüm verimliliğinin yüksek stabilite güneş ışığı etkisi altında küçük hücreler için % 12'ye ve modüller için yaklaşık % 9'a ulaşması ile BDGP teknolojisi yenilenebilir kaynaklar arasında enerji üretimi için umut vadetmektedir (Hagfeldt ve ark., 2010). BDGP'lerin ortaya çıkışı çok eski tarihlere dayanmaktadır ve çalışmalara bakılırsa 1972 yılına kadar, klorofil ile duyarlı hale getirilmiş çinko oksit foto-anot olarak kullanılmaktadır (Tributsch, 1972). Bu çalışmalarda yetersiz yüzey alanından dolayı ışık soğurumu azalmakta dolayısı ile verimlilik düşük olmaktadır (Yeoh ve Chan, 2017). 1976 yılında ise sıvı elektrolit ve çeşitli elektrotlardan oluşan boya duyarlı güneş hücrelerinin fotoakımı incelenmiştir ve fotoakım  $10^{-6} - 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$  aralığında ve kuantum verimi  $\leq 10^{-2}$ 'den küçük çıkmıştır (Tsubomura ve ark., 1976). 1984 yılına gelindiğinde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  ile  $\text{SrTiO}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  gibi kromoforların kombinasyonu üzerine araştırma yapılmıştır (Desilvestro ve ark., 1985). BDGP adına en önemli buluş olarak O'Regan ve Gratzel'in 1991'de güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için % 7,1 - % 7,9 verimli yarı iletken bir yapıyı oluşturdukları çalışma gösterilmektedir (Oregan ve Gratzel, 1991). Onlar foto-anot olarak rutenyum boya ile tek tabaka halinde kaplanmış titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) filmini kullandılar. Yaptıkları çalışma BDGP'nin ışık emilimini ve verimliliğini önemli ölçüde arttırmıştır ve bu da BDGP'nin mevcut diğer güneş pili teknolojilerine güçlü bir rakip olarak görülmesini sağlamıştır (Green ve ark., 2017). Daha sonraki yıllardan günümüze kadar da farklı yaklaşımlarla çalışmalar yapılmıştır ve bu güne kadar en yüksek verim % 15 olarak elde edilmiştir (Burschka ve ark., 2013).

#### 3.1. BDGP'lerin Bileşenleri

BDGP'lerin arkasındaki elektrokimya, fizik, malzeme bilimi ve teknoloji bu alanda çalışan önde gelen profesörler tarafından yoğun bir şekilde incelenmiştir. Şekil 3.1'de doğal fotosentez olayını taklit eden bir BDGP'nin bileşenlerini gösteren şematik



Şekil 3.1. BDGP'nin bileşenleri

yapısı görülmektedir. BDGP'ler sandviç gibi iki cam arasına sıkıştırılmış üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar;

- 1) Foto-anot (Transparan İletken Oksit cam (TCO, FTO, ITO gibi), yarı-iletken oksit tabaka ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  gibi), Işığa Duyarlı Boya (Polipiridil Ru kompleksleri gibi)),
- 2) Elektrolit (organik çözücü içerisinde bir indirgenme-yükseltgenme (redoks) elektroliti (örneğin  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  redoks çifti) veya katı elektrolit,
- 3) Foto-katot (Saydam bir cam alt tabaka üzerine kaplanmış ITO veya flor katkılı kalay oksit (FTO) genellikle anot olarak kullanılırken, platin (Pt) kaplı FTO camı BDGP'ler için karşı elektrot olarak kullanılmaktadır) (Singh ve Nalwa, 2015).

### 3.1.1. Foto-Anot (Çalışma Elektrotu)

Foto-anot, boya absorpsiyonu için matris görevi gördüğü ve boya moleküllerinden TCO (saydam iletken oksit) alt tabakasına yük taşıma ortamı olarak görev yaptığı için BDGP'nin önemli bir bileşenidir. Foto anot BDGP'de çalışma elektrotu olarak da bilinmektedir. En iyi boya absorpsiyonunu ve rekombinasyona gerek kalmadan elektronların düzgün taşınmasını sağlamak için bir foto anot literatürde de tanımlandığı gibi çeşitli özelliklere sahip olmalıdır. Bunlar; maksimum ışık Emilimi ve maksimum boya absorpsiyonu için yüksek yüzey alanı, olay foton kaybını azaltmak için yüksek şeffaflık, elektron taşınmasını kolaylaştırmak için yüksek elektron hareketliliği gibi özelliklerdir. Ayrıca rekombinasyon oranını en aza indirmek için redoks elektroliti ile

tepkimeye girmemesi ve boya moleküllerinin yüzeyine bağlanması için hidroksil grubu içermesi gerekir (Raj ve Prasanth, 2016; Sengupta ve ark., 2016; Yeoh ve Chan, 2017).

Foto-anot genellikle, tipik bir FTO camı olan TCO alt tabakasının yüzeyinde biriken yarı iletken geniş bant aralıklı metal oksitten oluşur. TCO alt tabakasının BDGP'deki görevleri yarı iletken katmanı desteklemek ve akımı toplamaktır. İdeal bir TCO alt tabakası yüksek optik şeffaflığa ve düşük elektriksel dirence sahip olmalıdır (Yeoh ve Chan, 2017). FTO, elektriksel iletkenliğinin mükemmelliği ve optik şeffaflığı nedeniyle BDGP'lerde yaygın olarak kullanılan oksittir. Yapılan çalışmalarda FTO alt tabakasının yüksek sıcaklıklarda istikrarlı bir öz dirence sahip olduğu bildirilmiştir (Sima ve ark., 2010; Kwak ve ark., 2011). Foto-anot hazırlama süreci genellikle elektrik iletkenliğini geliştirmek için yaklaşık 450°C gibi yüksek sıcaklıkta TCO alt tabakası üzerine TiO<sub>2</sub> pastasının biriktirilmesini ve top top katılaşmasını içermektedir (Oregon ve Gratzel, 1991). Fakat ITO alt tabakasının direnci yaklaşık 300 °C'de çok fazla artacaktır, bu da daha düşük verimlilik oluşmasına neden olacaktır (Sima ve ark., 2010). Bundan dolayı FTO alt tabakası ITO'nun yerine daha fazla tercih edilmektedir.

### 3.1.1.1. Yarı İletken Oksit Film

Nano yapıları yarı iletken oksitler foto-elektro-kimya bant boşluğunda optik uyarma üzerine foto-bozulma durumuna karşı mükemmel kararlılıkları sayesinde foto anotları üretmek için kullanılan en iyi malzemelerdir (Agrell ve ark., 2004). Uyarılmış boya molekülünden gelen elektronu alarak dış devreye aktarma görevini üstlenmektedirler. BDGP'lerde yarı iletken elektrotun güneş spektrumunun büyük bir kısmına sahip olabilmesi için şeffaflığı önemlidir ve bu yarı iletken oksitin bant aralığının 3 eV'den büyük olması gerektiği anlamına gelmektedir (Pugliese, 2014). TiO<sub>2</sub> ve ZnO, BDGP'de foto-anot olarak en umut verici yarı iletken materyaller olarak bulunmuştur. ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin yanı sıra, kalay dioksit (SnO<sub>2</sub>), niyobyum pentoksit (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve çinko stanat (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) gibi diğer metal oksitler de boya duyarlı güneş hücrelerinde foto-anot malzemeler olarak kullanılmıştır (Yeoh ve Chan, 2017).

Geniş bant aralığına (3.37 eV) ve nispeten yüksek elektron hareketliliğine (1-5 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) sahip olan ZnO'nun iletim bant seviyesi yaklaşık olarak TiO<sub>2</sub>'nin seviyesindedir (Hagfeldt ve Gratzel, 1995; Law ve ark., 2005). Bununla birlikte ZnO tabanlı BDGP'lerin dönüşüm verimliliği nispeten düşüktür. N3 duyarlılaştırıcı ile 30 µm kalınlıktaki ZnO ile % 2 güç-dönüşüm verimliliğine ve 540 nm'de IPCE % 50-60

dönüşüm verimliliğine ulaşılmıştır ve halen ZnO tabanlı BDGP'lerin foto-dönüşüm verimlilikleri % 8'in altındadır (Keis ve ark., 2002; Gonzalez-Valls ve Lira-Cantu, 2009; Memarian ve ark., 2011). Düşük dönüşüm verimliliğinin nedenleri, ZnO yüzeyinin çözünmesi ve asidik N3 çözeltisinde Zn<sup>+2</sup> boya kümeleşmelerin oluşmasıdır. Bu sorunlar asidik yüklenme çözeltisine baz (KOH) eklenerek azaltılmıştır (Keis ve ark., 2002). Yüksek elektron hareketliliği ve geniş bant aralığı gibi TiO<sub>2</sub>'ye göre daha iyi seviyelerde olan bir diğer yarı iletken metal oksit SnO<sub>2</sub>'dir. Normal sıcaklık koşullarında (300 K) elektron hareketliliği, 100-200 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> olup TiO<sub>2</sub>'den (0,1-1 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) daha büyüktür (Breckenridge ve Hosler, 1953; Qian ve ark., 2009). SnO<sub>2</sub>'nin bant aralığı 3.8 eV'dir. Fakat tahmin edilemeyen bir şekilde SnO<sub>2</sub> tabanlı BDGP'lerin performansı, TiO<sub>2</sub> tabanlı hücrelere göre çok daha düşüktür (Fukai ve ark., 2007). Boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan ilk üç elementli oksit olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> de büyük bir bant aralığına (3.6 eV) sahiptir. Hidrotermal yöntemle elde edilen nanopartiküllerle 1,5 AM altında % 3,8'lik elektrik dönüşüm verimliliği performansı sergilenmiştir (Tan ve ark., 2007). BDGP'de kullanılan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün performansını etkileyen faktörler arasında kısa elektron difüzyon uzunluğu yer almaktadır (Mohiuddin ve ark., 2018). Sonuç olarak şu ana kadar hiçbir yarı iletken şu anda ideal yarı iletken olarak kabul edilen TiO<sub>2</sub>'nin yerini alamamıştır. TiO<sub>2</sub> halen araştırma ve ticari uygulamalarda lider rol oynamaktadır (Gong ve ark., 2012).

Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), yüksek kimyasal kararlılık, mezo gözenekli yapısı, toksik olmaması, doğada bol bulunması, düşük maliyetli olması ve bio uyumlu olması gibi sayısız üstün özellikleri nedeniyle BDGP'ler için en popüler foto anot materyalidir (Das ve ark., 2015; Liu ve ark., 2016). Ayrıca diğer geçiş metali oksitlerine göre daha yüksek iletim bant kenarına, elektron ilgisine, boya yüklemesine ve yüzey alanına sahiptir ve bu da BDGP uygulamaları için foto-anot olarak en uygun seçim olarak görülmektedir (Raj ve Prasanth, 2016). TiO<sub>2</sub> anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç doğal kristal formda bulunur. Anataz form, 3,89 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip piramit benzeri kristaller olarak kendini gösterir ve Rutil, 4,26 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip iğne benzeri bir yapı olarak ortaya çıkar. Anataz düşük sıcaklıkta kararlıdır, rutil ise ağırlıklı olarak yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır (Mohiuddin ve ark., 2018). Rutilin termodinamik olarak en kararlı TiO<sub>2</sub> formu olmasına rağmen daha iyi foto-dönüşüm verimliliği ve daha iyi foto-kataliz etkinliği nedeniyle anataz formu BDGP uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir (Shen ve ark., 2008a; Serikov ve ark., 2017). Ayrıca anataz, 3 eV'ye (413 nm'de soğurma kıyısı) sahip olan rutilden daha büyük bant aralığına 3.2 eV'ye (388 nm'de soğurma kıyısı) sahiptir. Anatazın yüksek bant aralığı, boya duyarlı güneş pillerinde yüksek fermi

seviyesine ve yüksek  $V_{OC}$ 'e neden olur. Brokit kristal formunun ise üretilmesi oldukça zordur bu nedenle BDGP uygulamalarında kullanılmamaktadır (Agrell ve ark., 2004). Yapılan çalışmalarda bildirildiği gibi anataz dolaylı bant aralıklı yarı iletken sınıfına girerken, rutil ve brokit doğrudan bant aralıklı yarı iletkenlerdir. Anatazın dolaylı bant aralığı nedeniyle, uyarılmış elektronların iletim bandından (CB) değerlik bandına (VB) doğrudan geçiş yapması imkânsızdır. Bundan dolayı uyarılmış elektronların ömrü rutil ve brokite kıyasla anatazda daha uzundur. Bunun yanında, anatazın uyarılmış elektronlarının ortalama etkin kütlesi de üç form arasında en hafif olanıdır. Sonuç olarak foto-uyarılmış elektronların daha hızlı göç etmesine ve dolayısıyla rutil ve brokite kıyasla anatazda daha düşük rekombinasyon oranına izin vermektedir (Zhang ve ark., 2014). Anatazın kırılma endeksi değeri ise ( $n = 2,5$ ) uygun aralıkta olup soğurumun artmasını ve uygulanan ışığın etkili şekilde saçılmasını sağlamaktadır. Saçılma tabakasının performans üzerinde de önemli bir etkisi vardır. Saçılma katmanı olan  $TiO_2$ 'nin saçılma katmanı olmayan  $TiO_2$ 'ye kıyasla daha yüksek foto-dönüşüm verimliliği gösterdiği bulunmuştur (Chava ve ark., 2017).

Çeşitli  $TiO_2$  yapılarının sentezi için sol-jel, solvotermal, hidrotermal, sprey piroliz yöntemi gibi yöntemlerin yaygın olarak kullanıldığı rapor edilmiştir. Uygulamanın düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi, düşük maliyetli malzeme kullanılması, çevreye zarar vermemesi, saf ve homojen filmlerin elde edilebilmesi, bileşimdeki katkı oranlarının değiştirilmesine olanak sağlaması gibi birçok avantajın bulunması sol-jel yöntemini ön plana çıkarmaktadır (Brinker ve Scherer, 1990; O'Brien ve ark., 2008; Hassanien ve ark., 2018). Sol- jel yöntemi, bir solüsyonu basamak olarak kullanarak düşük sıcaklıklarda çözültiden katı bir malzeme elde etme işlemidir. Sol, boyutları 1 nm ile 1 mikron arasında değişen katı parçacıkların bir sıvı süspansiyonudur. Bir inorganik tuz veya bir metal alkoksit gibi ön maddelerin hidrolizi ve kısmi yoğunlaşması ile elde edilebilmektedir. Bir süre sonra sol, sıvı çözültideki elastik bir gerilimin desteklediği çapraz bağlı bir jel haline dönüşür. Bu süre, jel zamanı veya jelleşme süresi olarak bilinir. Görülebilir jel oluşumundan sonra, işlem, oluşturulmuş ağın yapısının ve özelliklerinin, hedef yoğunluğu veren noktaya kadar değişmeye devam ettiği yaşlanma aşamasına ilerler. Bu aşamadan sonra, sol-jel metodu daldırma veya döndürmeli (spin) kaplama gibi yöntemler kullanılarak ince film üretiminde kullanılabilir (Brinker ve Scherer, 1990; Keshmiri ve ark., 2006; Bartholomew ve Farrauto, 2011).

$TiO_2$ 'nin nano gözenekli yapısı geniş bir yüzey alanı sağlayarak boya yükleme ve ışık emilimi için olumlu bir özelliktir. Bununla birlikte rekombinasyon bölgeleri olarak

hizmet veren  $\text{TiO}_2$ /elektrolit ve FTO/elektrolit ara yüzlerinde büyük  $\text{TiO}_2$  yüzey alanı (doğrudan yol) ve FTO yüzey alanı (dolaylı yol) sunmaktadır (Yu ve ark., 2009; Noh ve ark., 2013). FTO/ $\text{TiO}_2$  arayüzünde yer alan bloke edici yoğun bir katmanın elektron rekombinasyonunu önlemede etkili olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Ayrıca engelleme katmanının yanı sıra BDGP'nin verimliliği  $\text{TiO}_2$  filmi üzerine bir ışık-saçan katmanın kaplanmasıyla geliştirilebilmektedir (Zhang ve Cao, 2011). Genel olarak, iki tabakalı yapı, alt tabaka olarak  $\text{TiO}_2$  nano parçacıktan ve ışık-saçan tabaka (üst tabaka) olarak nano tüpler, nano teller ve nano lifler gibi büyük yüzey alanlı  $\text{TiO}_2$  nano yapılardan oluşur (Nakayama ve ark., 2008; Yeoh ve Chan, 2017).  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gibi malzemeler yapılan çalışmalarda bildirildiği gibi engelleme katmanı olarak kullanılabilir (Yeoh ve Chan, 2017).

### 3.1.1.2. Boya (Duyarlaştırıcı)

Boya (duyarlaştırıcı), BDGP'lerin temel taşı olarak kabul edilmektedir ve güneş ışığının soğrulmasından, elektronun uyarılmasından ve uyarılmış elektronun iletim bandına transferinden sorumludur. Boya, ışık soğurumu ve BDGP'nin genel foto-dönüşüm verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Mohiuddin ve ark., 2018). BDGP'lerde kullanılacak ideal bir boyanın sahip olması gereken bazı özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

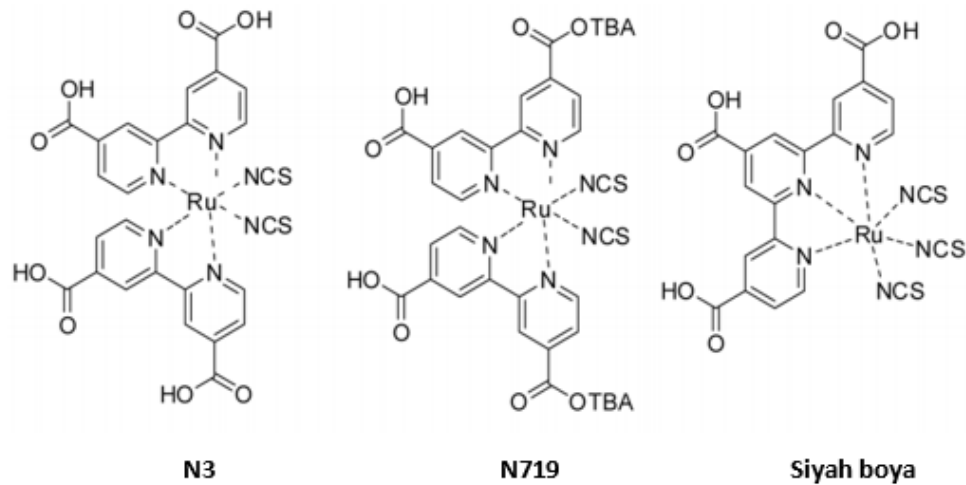
- 1) Uygun çözücü içinde çözünürlüğünün yüksek olması gerekir.
- 2) Yarı iletken kimyasal bağ yoluyla bağlanmalıdır, bu boyaya tutturma grubu eklenerek yapılabilir.
- 3) Boya LUMO enerji seviyesinin yarı iletken LUMO'dan daha büyük olması gerekmektedir.
- 4) HOMO enerji seviyesinin, elektrolit redoks potansiyelinden daha düşük olması gerekmektedir.
- 5) Boyanın soğurma spektrumunun geniş olması tercihen kızılötesi bölgeye uzanması gerekmektedir.
- 6) Güçlü ışık toplama kabiliyetine sahip olmalıdır.
- 7) Güneş ışığına maruz kaldıktan sonra yapısı uzun süre bozulmamalıdır (Marszalek ve ark., 2013; Li ve ark., 2018; Mohiuddin ve ark., 2018). Ayrıca uzun vadeli büyük ölçekli üretimler için, duyarlılaştırıcının kolay sentez, düşük toksisite ve en az 20

yıl boyunca yüksek foto-kararlılık gibi özelliklere sahip olması önemlidir (Karlsson, 2011).

Temel olarak, BDGP'lerin çalışma prensibi bitkilerdeki fotosentez olayının gerçekleşmesine benzetilmektedir. Bitki hücrelerinin kloroplastlarında bulunan klorofil, BDGP'lerde duyarlılaştırıcı olarak işlev gören boyaya benzer şekilde ışığın soğurulması görevini görür (Singh ve Nalwa, 2015). Rutenyum içermeyen organik boyaların yanı sıra çok sayıda rutenyum tabanlı duyarlılaştırıcıların BDGP'lerde sentezlenip araştırıldığı görülmektedir. Örneğin Kay ve Graetzel'in (1993) yaptığı çalışmada 12 µm kalınlıklı gözenekli TiO<sub>2</sub> filmi kullanılan BDGP'lerde çeşitli klorofil türevleri ve bunlara bağlı doğal porfirinler kullanılmıştır ve geleneksel rutenyum tabanlı duyarlılaştırıcılara kıyasla daha az % 2,6 foto-dönüşüm verimi elde edilmiştir. Wang ve arkadaşlarının (Wang ve ark., 2005b) yaptığı çalışmalarda kimyasal olarak modifiye edilmiş iyodür tabanlı elektrolitli karboksilik grupları içeren klorofil türevleri ile elde edilen % 3,1'lik verim bakteriyel karotenoitler eklenerek % 4,0'a yükseltilmiştir. Doğal boyalar ayrıca siyah pirinç, yosun, kırmızıbiber gibi ürünlerin özütünden elde edilerek BDGP'lerde kullanılmıştır. Bu duyarlılaştırıcılar arasında siyah pirinç özütünün 1.142 mA akım yoğunluğuna, 0.52 FF'ye, 551 mV V<sub>oc</sub>'ye ve maksimum güç (327 µW) değerine sahip en iyi duyarlılaştırıcı olarak bulunmuştur (Hao ve ark., 2006). Birçok tropik çiçek de BDGP'lerde doğal bir duyarlılaştırıcı olarak kullanılmış ve bunların arasındaki ebeğümecinden en yüksek verimlilik (% 1,14) elde edilmiştir (Fernando ve Senadeera, 2008). TiO<sub>2</sub> yarı iletken tabanlı BDGP'lerde doğal duyarlılaştırıcı olarak kırmızı şalgam, mor vahşi dikenli armut ve begonvil çiçeklerinin özünden elde edilmiştir ve kullanılmıştır. Kırmızı şalgamdan elde edilen verim 1,5 AM altında % 1,7 olmuştur ki bu ham doğal duyarlılaştırıcı için en yüksek değer olarak rapor edilmiştir (Calogero ve ark., 2010). Toksik olmaması, düşük maliyetli olması ve biyolojik olması gibi avantajlara sahip olan doğal boyalar büyük oranda bitki kaynaklarından elde edilmektedir. Fakat bu güne kadar yapılan çalışmalarda BDGP'lerde bulunan tüm doğal boyalar, sentezlenmiş boyalardan daha düşük verime sahiptir (Zhou ve ark., 2011).

Rutenyum tabanlı N3, N719 ve siyah boyalar gibi organometalik boyalar üstün ışık soğurma, dayanıklılık ve en önemlisi foto-uyarılmış yüklerin TiO<sub>2</sub> içine enjekte edilmesine izin veren metalik bağ özelliklerinden dolayı en verimli boyalardır (Ryan, 2009). Hem yük transfer süreci hem de foton-elektron dönüşümü, rutenyum boyalarında çok etkilidir (Nazeeruddin ve ark., 1993). 1993 yılında N3 boyası olarak bilinen RuL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (L=2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilik asit) sentezlenmiştir ve % 10'luk foto-

dönüşüm verimliliği ile uzun vadeli kararlılık göstermiştir. Bunun sonucunda Şekil 3.2’de kimyasal yapısı gösterilen N3 boyası BDGP’lerde kullanılan heterojen yük taşıyıcı duyarlılaştırıcı olarak en ideal duyarlılaştırıcı olmuştur (Nazeeruddin ve ark., 1993; Mohiuddin ve ark., 2018). N3 boyasının güneş soğurum spektrumu görünür ve kızıl ötesi bölgeleri kapsamaktadır. Karboksilat grupları yarı iletken film yüzeyi ile duyarlılaştırıcıların birbirine bağlanmasını ve ester bağları foto-uyarılmış elektronun yarı iletken tabakaya etkili bir şekilde taşınmasını destekler. Bipiridil kısmındaki bağlantı ise ligand  $\pi^*$  yörünge enerji seviyesini düşürmek için kullanılır (Mohiuddin ve ark., 2018). N3 boyası iki protonunu tetra-n-butilamonyum (TBA) kation grubu ile değiştirerek sönme katsayısı  $14 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  olan N719  $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2] \cdot 2 \text{ TBA}$ , sentezlenmiştir (Wang ve ark., 2005a). N3 boyası, Şekil3.2’de kimyasal yapısı gösterilen siyah boya sentezinin (N749) yayınlandığı 1997 yılına kadar eşsiz bir hassaslaştırıcıydı. Siyah boya soğurma spektrumunu IR bölgesine doğru yaklaşık 100 nm kaydırmıştır (Nazeeruddin ve ark., 1997). İsviçre'nin Lozan kentindeki teknoloji enstitüsü siyah boya verimini % 10,4 olarak söylerken 2006 yılında ise araştırmacılar siyah boya kullanarak % 11,1 verim bildirmişlerdir. Rutenyum (II) tabanlı duyarlılaştırıcılar nispeten yüksek verimliliğe olanak sağlamış olsa da, (Ru) gibi soy metallerin yüksek maliyetli olması ve bu soy metallerin arıtılması gibi bazı önemli dezavantajları da vardır. Sonuç olarak ise soğurma spektrumları açısından, siyah boya artık tüm diğer yük transfer duyarlılaştırıcılardan üstündür (Nazeeruddin ve ark., 2001; Chiba ve ark., 2006; Gratzel, 2009; Gong ve ark., 2012; Mohiuddin ve ark., 2018).



Şekil 3.2. Rutenyum (II) tabanlı boyaların kimyasal yapıları



### 3.1.2. Elektrolit

BDGP’de elektrolit, çalışan elektrot ve karşı elektrot arasında elektronik yük taşıyan ve oksitlenmiş boyanın yenilenmesine imkân sağlayan elektriksel olarak iletken bir ortam görevi görmektedir (Yeoh ve Chan, 2017). Elektrolit, BDGP’de kullanılan diğer bileşenlerin özelliklerine ek olarak fotovoltajik parametreleri etkilemektedir. BDGP’lerde daha iyi performans elde etmek amacıyla seçilen elektrolitin önemli özelliklere sahip olması gerekmektedir.

1) Elektrolit, duyarlılaştırıcının bozulmasını önlemek amacıyla uzun vadeli kimyasal, termal, optik ve elektrokimyasal kararlılık göstermelidir.

2) İstenilen redoks potansiyeline sahip olmalı ve boyayı verimli bir şekilde yenileyebilmelidir.

3) Yük taşıyıcıların cihaza hızlı bir şekilde yayılmasını sağlamalı ve karşı elektrotun oksit tabakası ile iyi bir etkileşime girmelidir.

4) Sıvı elektrolitin buharlaşma kaybı olmaması için kaynama noktasının yüksek olması gerekmektedir (Pugliese, 2014; Mohiuddin ve ark., 2018).

BDGP’lerde kullanılan en yaygın ve ünlü elektrolit olan iyodür/triiyodür ( $I^-/I_3^-$ ) çifti, genellikle iyodür tuzlarının  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  gibi farklı katyonlarla sıvı çözücü içinde çözülmesiyle sentezlenir (Shen ve ark., 2008b).  $I^-/I_3^-$  redoks çifti normalde organik bir çözücüde asetonitrildir ve  $I^-/I_3^-$  tabanlı sıvı elektrolitin mükemmel performansının düşük rekombinasyon kaybı, aşırı hızlı boya yenilenmesi ve yarı iletken metal oksit filme yavaş nüfuz etmesi gibi birkaç özelliğinden kaynaklandığı söylenmektedir (Wang ve ark., 2012b; Sengupta ve ark., 2016). Fakat yük taşıyıcı yoğunluğunu azaltacak ve böylece hücre bozulmasına yol açacak olan uçucu iyodür iyonlarının buharlaşması bir dezavantaj olarak görülmektedir. Ayrıca, toksik organik çözücünün sızıntısı da çevre kirliliğine neden olacaktır (Gong ve ark., 2012). Sıvı iyodür gibi aşındırıcı ve uçucu elektroliti içeren bir sistemin sızdırmazlığı oldukça önemlidir. Sızdırmazlık uygun şekilde yapıldığında BDGP’nin uzun vadeli sağlamlığını ve dolayısı ile ömrünü artırabilmektedir. Kullanılan malzemenin sahip olması gereken bazı kıstaslar vardır. (1) BDGP’nin tüm bileşenleri ile kimyasal etkileşime girmemesi gerekir. (2) Cam alt tabakaya ve TCO kaplamaya iyi yapışması gerekir. (3) Ortamdaki oksijene ve su buharına dayanıklı olması gerekir (Mohiuddin ve ark., 2018).

BDGP’de uyarılmış elektron formu LUMO’nun yarı iletkene enjekte edilme süresi femtosaniye zaman aralığında olup bu da  $I_3^-$  ile elektron rekombinasyonundan daha

hızlıdır. Oksitlenmiş boya enjekte edilen elektronlarla birleşmekten ziyade  $I^-$  ile tepkimeye girer. Elektrolitin içeriğindeki  $I_3^-$  elektronları toplamak için katoda yayılır ve daha sonra duyarlılaştırıcıyı yeniden üretmek için ters yönde  $TiO_2$  elektroduna doğru yayılarak  $I^-$  üretir. Gözenekli  $TiO_2$  yapısında  $I_3^-$  iyonunun difüzyon katsayısı  $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  olarak bulunmuştur. İyodür/triiyodür ( $I^-/I_3^-$ ) çiftinde ayarlanması gereken en önemli parametre yoğunluktur. Düşük iyot yoğunluğu, yeterli elektrolit iletkenliğini ve hızlı redoks reaksiyonunu zorlaştırır. İyot yoğunluğunun yüksek olması ise yarı iletken ara yüzdeki elektron rekombinasyonu kötüleştir ve buna bağlı olarak  $V_{OC}$  etkilenir. Bu bilgiler ışığında yoğunluğuna dikkat edilirse  $I^-/I_3^-$  tabanlı sıvı elektrolit, boya duyarlı güneş pilleri için önemli bir bileşendir. Diğer elektrolitlerde  $I^-/I_3^-$  redoks çiftine göre düşük difüzyon katsayıları nedeniyle daha düşük foto-dönüşüm verimi sergilemişlerdir (Boschloo ve Hagfeldt, 2009).

### 3.1.3. Karşı Elektrot (Foto-Katot)

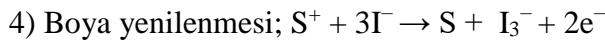
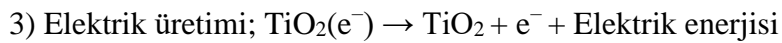
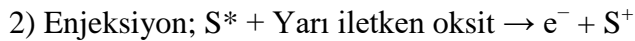
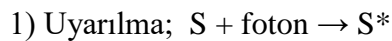
Karşı elektrot plastik veya cam bir alt tabaka üzerine kaplanmış iletken bir katmandan oluşmaktadır. Karşı elektrotun elektro-katalitik özelliği, BDGP'nin fotovoltaj performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Katalitik katman olmaz ise TCO alt tabakası iyodür/triiyodür elektrolitte  $10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 'den yüksek bir yük transfer direncine sahip olur bu da onu çok zayıf bir foto-katot yapar (Hauch ve Georg, 2001). Ayrıca, alt tabakanın bir katalizör ile kaplanması karşı elektrotun hızlı indirgeme kinetiğini hızlandırır (Hagfeldt ve ark., 2010). Bu sebeplerle alt tabaka normal olarak redoks çiftinin rejenerasyon hızını etkili şekilde arttırmak amacıyla platin veya karbon tabanlı malzeme katmanları ile kaplanmaktadır. Platin yüksek katalitik aktivite, redoks reaksiyonu için aşırı gerilimi azaltma kabiliyeti ve elektrolite karşı bozulmalarda yüksek direnç göstermesi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan katalizördür (Lan ve ark., 2010; Kim ve Park, 2013). TCO alt tabakası üzerine platin çökeltme, sprej piroliz, püskürtme, döndürerek kaplama ve doktor blading tekniği gibi çok çeşitli yöntemler kullanılarak uygulanabilmektedir (Hagfeldt ve ark., 2010). Platinin katalitik özelliklerindeki avantajların yanı sıra pahalı olması gibi bir dezavantajı da vardır. Platinin yüksek maliyeti karşı elektrot olarak grafit benzeri düşük maliyetli bir katalizörlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur (Kay ve Gratzel, 1996).

Polimer malzemeler, karbon siyahı ve metal levhaları gibi alternatifler platin içermeyen BDGP'leri için karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Ayrıca altın/amorf indiyum

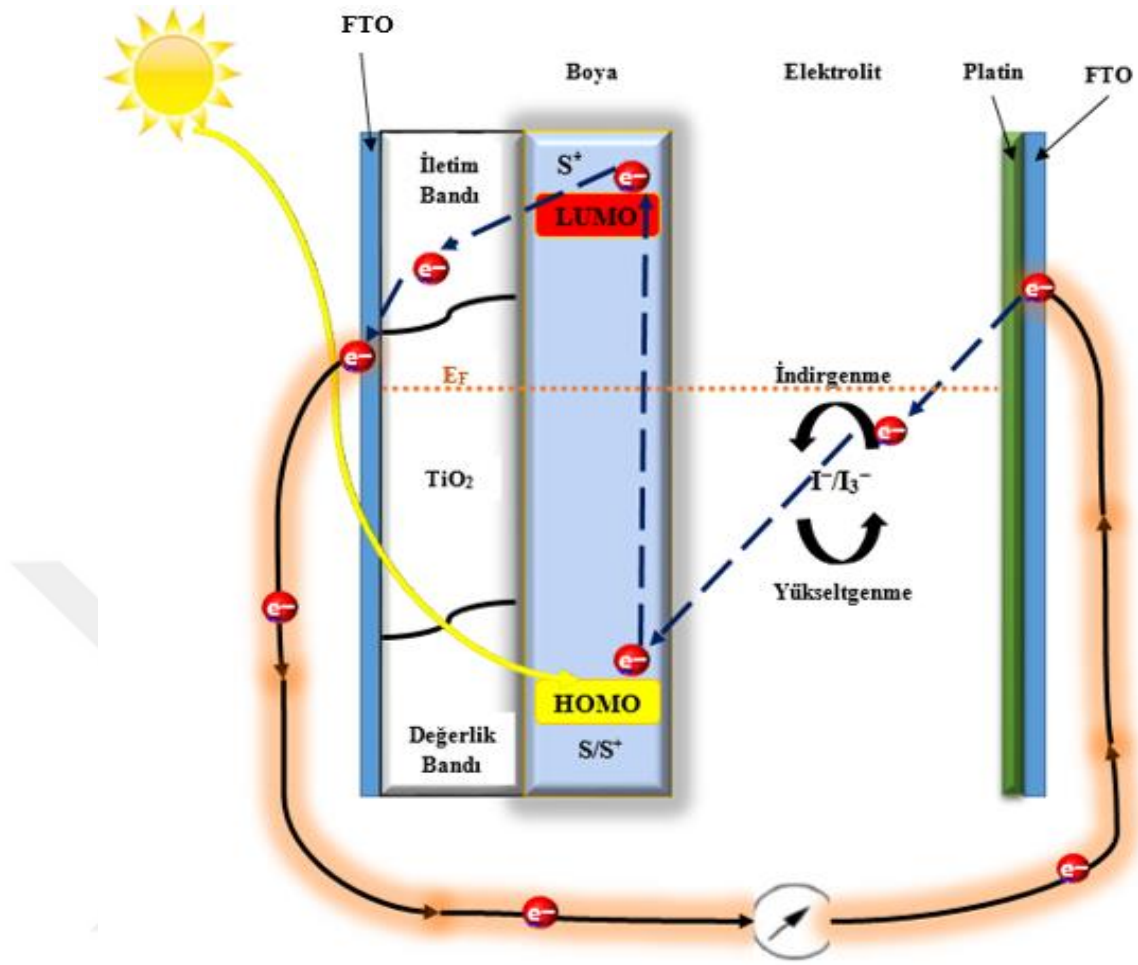
çinko oksit, titanyum/rutenyum, alüminyum/rutenyum, altın/platin ve bakır/platin gibi çift katmanlı sentezlemeler de karşı elektrot olarak kullanılmıştır (Saito ve ark., 2002; Bay ve ark., 2006; Pettersson ve ark., 2007; Wu ve ark., 2017; Miettunen ve ark., 2018).

### 3.2. BDGP'nin Çalışma Mekanizması Ve Avantajları

BDGP'lerin çalışmasını tetikleyen güneş ışığındaki küçük paketlere foton adı verilir. Bu fotonların foto-anottan içeri girerek boya moleküllerine ulaşmasıyla boya molekülleri tarafından soğurma olayı gerçekleşerek (1) boya molekülündeki elektron (S) uyarılır ve uyarılmış elektron HOMO (en yüksek işgal edilen moleküler orbital) seviyesinden LUMO (en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital) seviyesine ulaşmaktadır. (2) Uyarılmış elektron ( $S^*$ ) LUMO'dan yarı iletkenin ( $TiO_2$ ) iletim bandına enjekte edilir ve bu sayede duyarlılaştırıcı yükseltgenerek kararsız duruma geçer, oksitlenir ( $S^+$ ). Verimli elektron enjeksiyonu için boyanın en düşük boş moleküler orbitalinin (LUMO) gerilimi  $TiO_2$ 'nin iletim bandının üstünde yaklaşık 0,3 eV olması gerekmektedir (3) Enjekte edilen elektronlar  $TiO_2$  mezo-gözenekli nanoparçacıklar arasında taşınarak şeffaf iletken oksit (TCO) yönünde harici devreye aktarılıp elektrik enerjisine dönüşür, daha sonra harici yükleme yoluyla Pt karşı elektroduna ulaşır. (4) Oksitlenmiş boya molekülü ( $I^-/I_3^-$ ) redoks çiftindeki iyodürden elektron kabul ettikten sonra indirgenir ve bunun sonucunda iyodür ( $I^-$ ) ise triiyodür ( $I_3^-$ ) iyonlarına yükseltgenir. (5) Oksitlenmiş (yükseltgenmiş) triiyodür ( $I_3^-$ ) iyonları Pt karşı elektroduna doğru akar ve dış devreden karşıt elektrot üzerine gelen elektronu alarak iyodür ( $I^-$ ) iyonlarına indirgenir. Şekil 3.3'de de şematik olarak gösterildiği bu aşamalar;



olarak özetlenebilmektedir. Bu elektrokimyasal süreçte kalıcı kimyasal dönüşüm olmadan elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilmektedir (Khan, 2013; Singh ve Nalwa, 2015; Yeoh ve Chan, 2017; Mohiuddin ve ark., 2018). BDGP'lerde verimliliği artırmak amacıyla her bir bileşenin ayrı bir bölmede çalışmasına izin veren özel bir avantajı vardır. Ayrıca her bir adım farklı bir zaman ölçeğine sahiptir (Gratzel, 2005). Tüm bu adımların birleşimi güneş pillerinin genel verimliliğine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 3.3. BDGP'nin çalışma mekanizması

### 3.3. Katkılamalar ve Parametre Etkileri

#### 3.3.1. Metalik Katyonlarla Katkılamalar

Metalik katyonlarla katkılı  $\text{TiO}_2$ 'lerle ilgili literatür çalışmalarına örnek verilecek olursa Zr (Zirkonyum) katkılı  $\text{TiO}_2$  çalışmasında Zr katkı miktarının artırılmasının BDGP'lerin  $V_{OC}$  değerinin artmasına yol açtığı ve buna bağlı olarak iletim bant sınırının daha yüksek enerji seviyesine kaydığı bildirilmiştir. Daha yüksek iletim bant seviyesi doğal olarak elektron enjeksiyonunu azaltarak daha düşük foto-dönüşüm verimliliği ile sonuçlanmıştır. En iyi katkı yoğunluğunun % 1 Zr içeriği olduğu bulunmuş olup bu da % 7 verimliliğe sahip saf  $\text{TiO}_2$  ile karşılaştırıldığında % 8,1'lik verimlilik elde edilmiştir (Durr ve ark., 2006; Yeoh ve Chan, 2017). Zhang ve ark. (2011), % 0,2 yoğunluklu W (volfram) katkılama ile % 9,1'lik en yüksek güç-dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Bir

başka çalışmada ise Tong ve ark. (2014) W katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot rolü hakkında farklı bir açıklama yapmıştır. W katkılama iletim bant kenarını değiştirmek yerine TiO<sub>2</sub>'de değerlik bant ile iletim bant arasında bir ara bant oluşturmuştur. Bu ara bant kızılötesi ışık gibi düşük enerjili fotonların değerlik banttandır iletim bandına doğru elektronları uyarması için bir ortam görevi görmüştür. Bu nedenle sadece yüksek enerjili fotonlara ihtiyaç olmadan kızılötesi ışık altında da foto-dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca ara bant elektron ömrünü ve elektron taşınımını iyileştirerek J<sub>SC</sub> ve verimliliğin artmasını sağlamıştır (Yeoh ve Chan, 2017). Ozturk ve ark. (2017), saf ve mangan (Mn) katkılı TiO<sub>2</sub> nano tozları çözelti esaslı kimyasal işlemlerle sentezleyerek bilyeli öğütme ve ultra sonikasyon işlemlerine tabi tutarak BDGP'lerde foto-anot malzeme olarak kullanmışlardır. Mn<sup>+4</sup> iyonlarının TiO<sub>2</sub>'ye katkılanmasıyla spesifik yüzey alanını artırarak boya yükleme kapasitesini önemli ölçüde arttırmayı ve bant içinde ayrı çatlak durumları oluşturarak elektron-delik çiftlerinin rekombinasyonunu geciktirmeyi başarmışlardır. Bunların sonucunda da daha iyi fotovoltajik performansa yol açmıştır. Yine Chandiran ve ark. (2010) TiO<sub>2</sub> foto-anotunun Nb (Niyobyum) ile katkılanması ise malzemenin bant boşluğunu arttırdığını ve bu da verimliliğin % 7,4'den % 8,1'e yükselmesini sağladığını yaptıkları çalışmada ifade etmişlerdir. Lu ve ark. (2010) tarafından yüksek oranda Nb katkılı (% 2,5 - % 7,5 mol) TiO<sub>2</sub> kullanılarak yüksek düzeyde elektron enjeksiyonu ve transferi gözlenmiştir. Fakat Lu ve ark. (2010) sonuçlarına aykırı olarak Nikolay ve ark. (2011) göre yüksek yoğunlukta Nb ( $\geq$  % 2,5 mol) V<sub>OC</sub> parametresini düşürerek verimliliği olumsuz etkilemiştir. En yüksek foto-dönüşüm verimliliği elde etmek için Nb katkı oranının % 1,5 - % 2,5 mol aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

**Tablo 3.1.** Farklı metalik katyon tipleriyle katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot tabanlı BDGP'nin foto-dönüşüm performansı (Yeoh ve Chan, 2017).

Katkı Malzemesi	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>OC</sub> (mV)	FF	η (%)
Zirkonyum	16.50	715	0,69	8,10
Volfram	19.31	610	0.77	9.10
Volfram	15.10	730	0.67	7.42
Niyobyum	16.30	735	0.72	8.70
Niyobyum	17.67	700	0.63	7.80
Niyobyum	16.32	730	0.68	8.00
Krom	15.20	780	0,71	8,40
Skandiyum	19.10	752	0.68	9.60
Seryum	13.50	781	0.73	7.66
Kalay	16.01	722	0.71	8.31
Antimon	18.72	635	0.68	8.13
İndiyum	16.97	716	0,61	7,48
Galyum	13.40	755	0.79	8.10
İtriyum	15.90	739	0.77	9.00

Ayrıca Tablo 3.1’de gösterildiği gibi  $Ce^{+4}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $In^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  ve  $Y^{+3}$  gibi diğer metalik katyonlarla katkılı  $TiO_2$  foto-anotlarına bağlı olarak BDGP’lerin foto-dönüşüm verimlilikleri de çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (Kim ve ark., 2008; Chandiran ve ark., 2011; Duan ve ark., 2012; Wang ve ark., 2012a; Zhang ve ark., 2012; Latini ve ark., 2013; Bakhshayesh ve Farajisafiloo, 2015; Yeoh ve Chan, 2017).

### 3.3.2. Metalik Olmayan Anyonlarla Katkılamalar

Metalik katyon katkılama çalışmalarının yanı sıra azot (N), bor (B), flor (F), karbon (C) ve kükürt (S) gibi metalik olmayan elementlerle katkılı  $TiO_2$  foto-anotu da incelenmiştir. N katkılanması ile BDGP’lerde bir takım iyileşmelere bağlı olarak verimlilikte artış olduğu bildirilmiştir (Ma ve ark., 2005). Guo ve ark. (2011a) yaptığı çalışmalarda da N katkılı  $TiO_2$  foto-anotun boya absorpsiyonunda artışa, daha yüksek  $J_{SC}$ ’ye ve dolayısıyla daha yüksek hücre verimliliğine katkı sağladığı belirtilmiştir (Guo ve ark., 2011a; Guo ve ark., 2011b). B katkılı  $TiO_2$  foto-anotu Subramanian ve arkadaşları (2012) tarafından araştırılarak katkısız ( $\eta = \% 3,02$ ) ile karşılaştırıldığında B katkılı BDGP’lerde ( $\eta = \% 3,44$ ) verimlilik artışı gözlenmiştir. BDGP’lerde F katkılanması da araştırılmıştır ve verimlilik yüksek elektrolit difüzyon kabiliyetine, daha hızlı elektron taşınmasına ve  $TiO_2$ /elektrolit arayüzünde azalan rekombinasyona bağlı olarak  $\% 5,62$ ’den  $\% 6,31$ ’e yükseltilmiştir. BDGP’nin farklı metalik olmayan anyon türleriyle katkılanmış  $TiO_2$  foto-anotuna dayanan güç dönüşüm performansı Tablo 3.2’de gösterilmektedir (Ma ve ark., 2005; Guo ve ark., 2011a; Guo ve ark., 2011b; Hou ve ark., 2011; Tian ve ark., 2011; Song ve ark., 2012; Subramanian ve Wang, 2012; Sun ve ark., 2012; Tabari-Saadi ve Mohammadi, 2015; Yeoh ve Chan, 2017).

**Tablo 3.2.** Farklı metalik olmayan anyon türleri ile katkılanmış  $TiO_2$  foto-anot tabanlı BDGP’nin foto-dönüşüm performansı (Yeoh ve Chan, 2017).

Katkı Malzemesi	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	FF	$\eta$ (%)
Azot	17.90	690	0.62	8.00
Azot	19.05	778	0.68	10.10
Azot	12.65	796	0.72	7.27
Bor	7.85	660	0.66	3.44
Bor	14.10	691	0.62	6.10
Flor	11.00	754	0.76	6.31
Karbon	20,38	730	0,57	8,55
Kükürt	14.60	659	0.68	6.91
İyot	14.10	715	0.67	7.00

### 3.3.3. Lantanitler (Nadir Toprak Elementleri) Ve Lantanit İyonlarıyla Katkılamalar

Nadir toprak elementleri (NTE) periyodik tabloda  $^{57}\text{La}$ 'dan  $^{71}\text{Lu}$ 'ya kadar altıncı periyot elementleridir. İyonik +3 yükleri ve benzer iyonik yarıçap gibi birçok benzerlik nedeniyle, aynı zamanda III geçiş grubuna ait olan ve  $^{57}\text{La}$ 'nın hemen üzerinde bulunan  $^{39}\text{Y}$  (İtriyum) de sıklıkla lantanit grubunun bir parçası olarak düşünülmektedir. Grup nadir toprak elementleri olarak anılmasına rağmen nadir değildir. Maliyet açısından çok uygun olması nedeniyle birçok teknolojik ürünlerde başta aydınlatma ve görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır (Đorđević ve ark., 2017).  $^{57}\text{La}$  ve  $^{71}\text{Lu}$  olmadığında, NTE atomlarının tamamı emisyon özelliklerinden sorumlu olan xenon [ $\text{Xe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ] elektron konfigürasyonunun iç kabuğuna yerleştirilmiş 4f yörüngelerini tamamen doldurmamışlardır. Dış  $5s^2$  ve  $5p^6$  yörüngeleri tarafından korundukları için 4f yörüngelerinden gelen elektronlar bağlanma işlemine katılmazlar. Tablo 3.3'de görüldüğü üzere İyonik +3 yükler sıklıkla görülmektedir ancak bazı durumlarda +2 ve +4 yükler de görülmektedir (Đorđević ve ark., 2017).

**Tablo 3.3.** [Xe] kabuğunun dışındaki NTE atomlarının ve iyonlarının dış elektronik konfigürasyonları,  $\text{RE}^{+3}$  ve 6 koordineli  $\text{RE}^{+3}$  yarıçapının zemin durumu (Shannon, 1976).

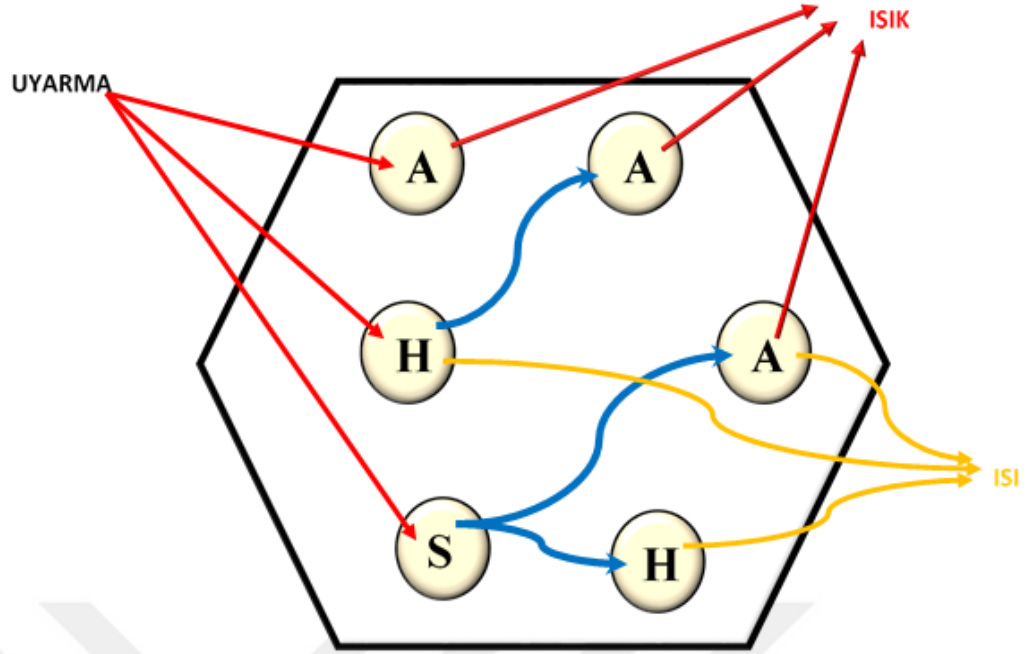
Atom numarası	İsim	NTE Sembol	Atom	$\text{NTE}^{+2}$	$\text{NTE}^{+3}$	$\text{NTE}^{+4}$	$^{2S+1}\text{L}_J$	$\text{NTE}^{+3}_{\text{VI}} (\text{Å}^0)$ Yarıçap
57	Lantan	La	$5d^1 6s^2$	–	[Xe]	–	$^1\text{S}_0$	1.032
58	Seryum	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	–	$4f^1$	[Xe]	$^2\text{F}_{5/2}$	1.020
59	Praseodim	Pr	$4f^3 6s^2$	–	$4f^2$	$4f^1$	$^3\text{H}_4$	0.990
60	Neodimyum	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	$^4\text{I}_{9/2}$	0.983
61	Prometyum	Pm	$4f^4 6s^2$	–	$4f^4$	–	$^5\text{I}_4$	0.970
62	Samaryum	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	–	$^6\text{H}_{5/2}$	0.958
63	Evropiyum	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	–	$^7\text{F}_0$	0.947
64	Gadolinyum	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	–	$4f^7$	–	$^8\text{S}_{7/2}$	0.938
65	Terbiyum	Tb	$4f^9 6s^2$	–	$4f^8$	$4f^7$	$^7\text{F}_6$	0.923
66	Disprozyum	Dy	$4f^{10} 6s^2$	–	$4f^9$	$4f^8$	$^{11}\text{H}_{15/2}$	0.912
67	Holmiyum	Ho	$4f^{11} 6s^2$	–	$4f^{10}$	–	$^5\text{I}_8$	0.901
68	Erbiyum	Er	$4f^{12} 6s^2$	–	$4f^{11}$	–	$^4\text{I}_{15/2}$	0.890
69	Tulyum	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	–	$^3\text{H}_6$	0.880
70	İterbiyum	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	–	$^2\text{F}_{7/2}$	0.868
71	Lutesyum	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	–	$4f^{14}$	–	$^1\text{S}_0$	0.861

Elektronik durumlar  $^{2S+1}\text{L}_J$  olarak not edilir; burada L orbital açısal momentum, S spin açısal momentum ve J toplam açısal momentumdur. Atom sayısında artış olan seri ve altı koordineli  $\text{NTE}^{+3}$  için değerler de Tablo 3.3'de gösterilmektedir. Laporte'nin seçim kuralı, 4f sınıfları arasındaki elektron geçişlerinin yasak olduğunu belirtmektedir

ancak NTE iyonları simetrik olmayan bölgelere dahil edildiğinde kısmen izin verilmektedir (Laporte ve F. Meggers, 1925). Bu şekilde, her bir iyon, ev sahibi malzemenin kristalimsi ortamına bağlı, birkaç  $\text{yüz cm}^{-1}$  mertebesinde dar emisyon hatları olan karakteristik 4f enerji seviyelerine sahiptir (Đorđević ve ark., 2017).

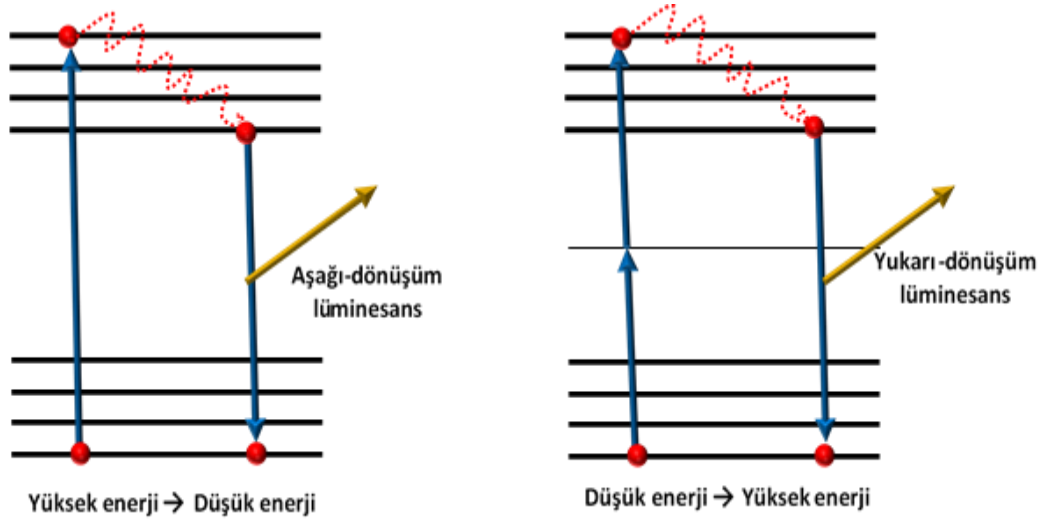
Enerjiyi ışık olarak emen ve ısı olarak yaymayan, ancak ultraviyole, görünür veya kızılötesi (IR) ışık gibi ışıldayan malzemelere fosfor materyali denilmektedir. Tipik olarak aktivatör iyonlarıyla katkılı yalıtıcı veya yarı iletken ana malzemedan oluşurlar. Aktivatör olarak NTE iyonlu fosforlar yapay ışıkta, katot ışın tüplerinde, vakumlu floresan ve saha emisyon göstergelerinde, katı hal lazerlerinde ve benzeri uygulamalarda bulunan önemli materyallerdir (Yen ve ark., 2006).  $\text{TiO}_2$ 'nin çeşitli iyonlarla katkılanması görünür bölgede ışık emilimini arttırarak fotokatalitik etkinliği arttırarak yapı, yüzey alanı ve morfolojiyi değiştirebilir. Ayrıca,  $\text{TiO}_2$ 'ye optik olarak aktif iyonlar takviye edilerek, yukarı veya aşağı dönüşümlü lüminesans yoluyla görünür ışık üretilebilmektedir. Yüksek fotokatalitik etkinlik nedeniyle anataz fazı hava ve su saflaştırma gibi birçok uygulamada lantanit iyonu ile katkılama tercih edilir. Lantanit türevli bileşikler yaygın olarak kendi 4f elektrondan kaynaklanan elektronik, optik ve kimyasal özelliklerine dayalı olarak yüksek verimli ışık dönüştürücü moleküller aygıtlar, mıknatıslar ve katalizörler olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, 4f elektron yapılarından dolayı lantanit iyonlarıyla katkılama yapmak  $\text{TiO}_2$  foto katalizörlerinde foto-indüklenmiş yük taşıyıcılarının ayrılma oranını önemli ölçüde arttırabilmekte ve  $\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesini büyük ölçüde arttırabilmektedir (Jing ve ark., 2004). Moleküler dönüştürücülerle karşılaştırıldığında, yakın kızıl ötesi bölgesini görünür bölgeye göre dönüştürme özelliğine sahip olmaları sebebi ile büyük avantaja sahiptirler (Nazeeruddin ve ark., 1993; Saif, 2009). Şekil 3.4'de ki ışık ya da ısı emisyonu ile sonuçlanan enerji aktarımıyla doğrudan ve dolaylı uyarılmaları şematik bir diyagramda da gösterilen lantanit iyonlarının fotolüminesansı, doğrudan uyarılarak (aktivatör, A), ışığın ev sahibi (ev sahibi, H) yoluyla NTE iyonuna (aktivatör, A) aktarılarak emilmesi veya matris içine dâhil edilmiş diğer iyonlardan (duyarlaştırıcı, S) gelen enerji aktarımı ile oluşabilmektedir (Đorđević ve ark., 2017).





**Şekil 3.4.** Aktivatör (A), ev sahibi (H) ve duyarlaştırıcı (S) tarafından ışık ya da ısı emisyonuna yol açan enerji aktarımı ile doğrudan ve dolaylı uyarma.

NTE iyonları fosfor materyallerinde aktivatör olarak kullanıldığında, NTE iyonundaki enerji seviyelerinin konumuna bağlı olarak ışığın yayılmasına neden olan aşağı dönüşümlü veya yukarı dönüşümlü olarak iki ana enerji dönüşüm mekanizması enerjisi transferine yol açabilmektedir (Đorđević ve ark., 2017). Şekil 3.5’de görülebileceği gibi ikisi arasındaki temel fark, uyarılan ve yayılan enerjilerdeki farktır. Şematik olarak gösterildiği gibi aşağı dönüşüm işleminde elektronlar emisyonundan elde edilen enerjiye kıyasla daha yüksek enerjili fotonlar tarafından uyarılmaktadır. Bu süreçte, fotonların yayılmasından önce geçişler ile bir miktar enerji kaybedilmektedir. Buna karşın, yukarı dönüşüm sürecinde elektronlar emisyonundan elde edilen enerjiye kıyasla düşük enerjili fotonlar tarafından uyarılmaktadır. Enerjinin korunumu kuralını korumak için ve tek iyonlu uyarılmış durum emilim işlemi için veya ikinci iyonun hassaslaştırıcı iyon olduğu enerji aktarımı dönüştürme işleminde birden fazla foton gerekli olmaktadır (Đorđević ve ark., 2017).



Şekil 3.5. Aşağı ve yukarı dönüşüm luminesans mekanizmaları

Vesna Dordevic ve arkadaşları (2017) tarafından yapılan çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş NTE (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er ve Tm) katkılı  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklarının yapısal, yüzeysel ve morfolojik karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada birçok katkılı malzemenin XRD sonuçları incelendiğinde kalsine edilmiş  $\text{TiO}_2$  tozlarının morfolojik yapısı çoğunlukla anataz faz için  $500^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklara kadar kararlılık gösterdiği sonucuna varılmıştır. Anatazdan rutil kristal faza dönüşüm, bu sıcaklığın üstünde gerçekleşmiştir. NTE iyonu katkılanması ile faz dönüşümleri katkısız malzeme ile karşılaştırıldığında daha yüksek değerlerde gerçekleşmiştir. Bu da anataz fazının istikrarının daha yüksek sıcaklıklarda da devam ettiğini göstermiştir. NTE iyonları ile katkılama  $\text{TiO}_2$  malzemede kristal boyutunda ağırlıklı olarak azalmaya neden olmuştur. XRD sonuçları, tüm NTE katkılı  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıkların anataz fazda olduğunu ve yönelimlerinin  $\text{TiO}_2$  için 101, 004, 200, 105, 211 ve 204 düzlemlerine ait olduğunu göstermiştir. İlgili yapısal parametrelerin analizi yapıldığında katkısız  $\text{TiO}_2$ 'nin ortalama kristalit boyutu  $149,6 \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir ve katkılı olanlardan çok daha yüksek bir değerdir. Bu durum,  $\text{TiO}_2$  nanoparçalarda NTE-O-Ti bağlarının sonucunda NTE ile katkılı malzemelerde kristal boyutunda azalma olduğunu düşündürmüştür (Đorđević ve ark., 2017).

Sonuç olarak,  $\text{TiO}_2$  nano parçacıkların yapısı, morfolojisi ve optik özellikleri küçük miktarlarda  $\text{NTE}^{+3}$  iyonlarının eklenmesiyle büyük oranda etkilenebilir. Bu gibi nano yapılar, önemli  $\text{TiO}_2$  kullanımlarının zaten geniş yelpazesine yeni seçenekler sunar. NTE iyonu katkılı  $\text{TiO}_2$ 'de, anataz faz orta sıcaklıklarda dengelenir, çünkü faz dönüşümlerinin sıcaklığı daha yüksek değerlere kayar. Kristalit boyutunun azalması

kolaylıkla gözlemlenir ve katkılama, saf anataz TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında büyütülmüş spesifik yüzey ile mezo yapıya neden olur. Bu nedenle, Pr<sup>+3</sup> ve Tb<sup>+3</sup> hariç nanoparçacıkların fotokatalitik performansı, küçük yoğunluklarda bile NTE<sup>+3</sup> eklenerek geliştirilebilir.

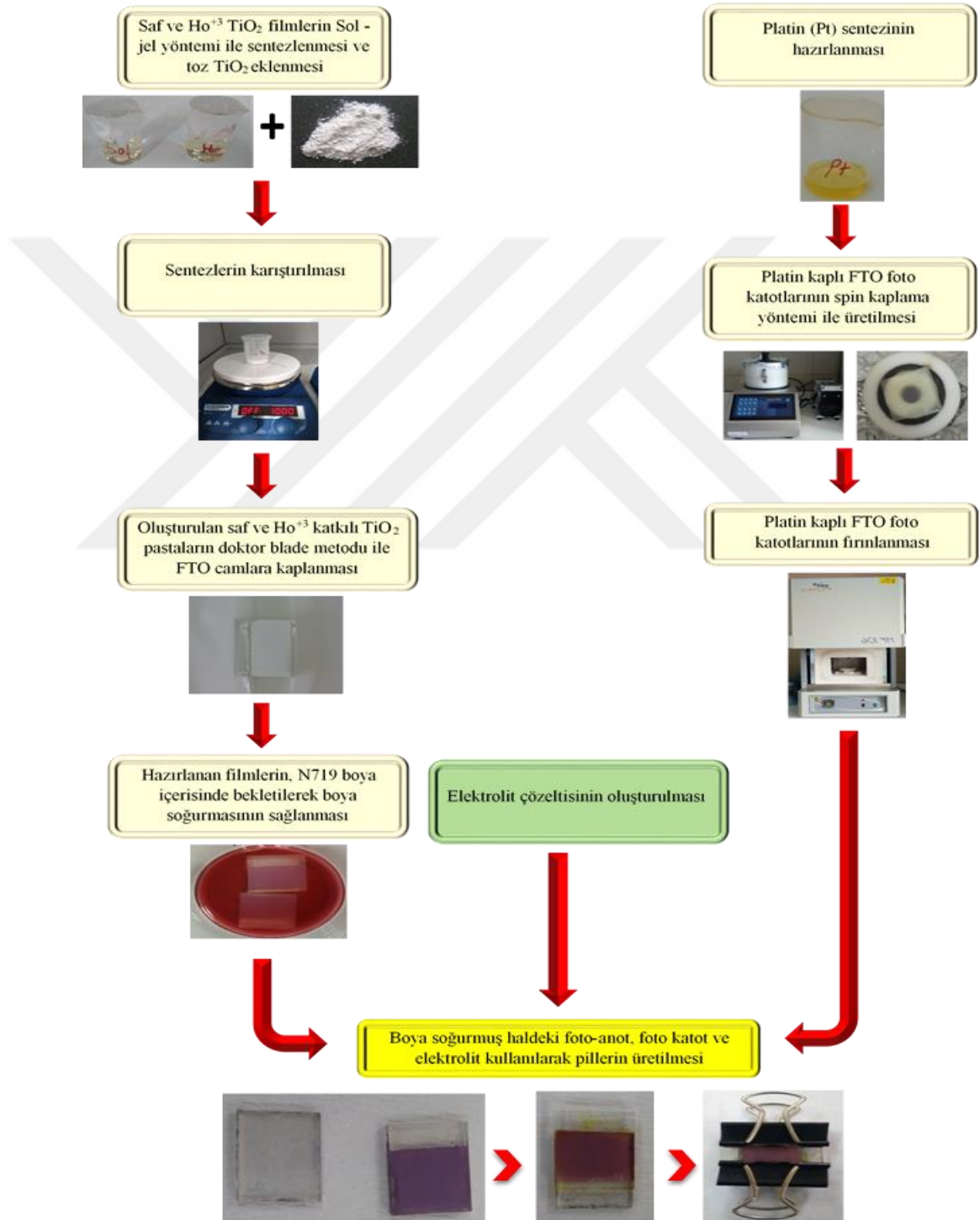
Ye ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada ise sol-jel yöntemi ile iterbiyum (Yb) ve tulyum (Tm) iyonlarını nanokristal tavlama ile kristalize etmişlerdir. Geliştirilen YF3: Tb, Tm, TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin UV bandı altında iyi fotokatalitik aktivite göstermekte olduğunu bildirmişlerdir. Spadavecchia ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada deneysel ve teorik olarak Pr katkılı TiO<sub>2</sub> malzemelerin elektronik ve kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Pr katkılı TiO<sub>2</sub> örnekler klasik sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Elektro-kimyasal ölçümler yeniden birleşme oranlarının katkılamayla azaldığını göstermiştir. Wang ve ark. (2000) tarafından lantanit iyonu (Nd<sup>+3</sup>, Eu<sup>+3</sup>, La<sup>+3</sup>, Sm<sup>+3</sup>) katkılı TiO<sub>2</sub> hidrotermal yöntemle hazırlanmış ve X-Işını kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi, Floresans spektrumu ile karakterize edilmiş, bununla birlikte foto-elektro-kimyasal özellikleri incelenmiştir. Fotoakım-elektrot potansiyel eğrileri incelendiğinde, lantanit iyonu katkılı TiO<sub>2</sub> nanokristal elektrotlarla karşılaştırıldığında katkılı malzemenin UV ışığına daha fazla foto-tepki gösterdiği gözlemlenmiştir. Oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin katkılı TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarında daha verimli ayrıldığı belirtilmiştir. Li ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, lantanit (Eu<sup>+3</sup>, Pr<sup>+3</sup>, Nd<sup>+3</sup>, Gd<sup>+3</sup>, Y<sup>+3</sup>) katkılı TiO<sub>2</sub> nano kompozitler hazırlamak için tek aşamalı sol-jel solvotermal yöntem uygulanmıştır. Kompozit yapıların morfolojisi, faz yapısı, yüzey dağılımı ve optiksel özellikleri karakterize edilmiştir. Saf TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında katkılı olanların fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı gözlemlenmiştir. Lu ve ark. (2012), Tm<sup>+3</sup> ve azot katkılı anataz TiO<sub>2</sub> nano parçacıkları modifiye edilmiş hidrotermal işlem ile başarılı bir biçimde sentezlemiş, gözenekliliği ve kristalliği artmış bir yapı elde etmişlerdir. Sadece Tm<sup>+3</sup> katkılı örnek için, katkılama ile birlikte anataz fazdan rutil faza geçişi zorlaşmış olup, foton yolu ile oluşan elektron-boşluk çiftinin ayırım gücünün ve UV foto aktifliğin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca Aguilar ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada Tm<sup>+3</sup> katkılamasının V<sub>oc</sub> değerlerini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

#### 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada saf ve % 1,0 (M)  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$ 'nin sol-jel yöntemi ile sentezlenerek FTO alttaşlar üzerinde pasta şeklinde kullanılması ve boya duyarlı güneş pili üretimi amaçlanmıştır. Hazırlanan  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı ve katkısız filmlerin karakteristik parametrelerini belirlemek amacıyla gerekli karakterizasyon işlemlerinin yapılma, üretilen bu güneş pilinin fotovoltaik özelliklerinin incelenme ve foto-anotta katkılama ile meydana gelen morfolojik, yapısal ve optiksel değişimin fotovoltaik verim üzerindeki etkisinin analiz edilme aşamalarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1. FTO cam alt tabakaların hazırlanması
2. Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  malzemenin sol -jel yöntemi ile sentezlenmesi
3. Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto anotların hazırlanması
  - a) Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  sentezlerinin hazırlanması
  - b) Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  pastaların hazırlanması ve foto anotların üretilmesi
4. Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$   $\text{TiO}_2$  filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerinin belirlenmesi;
  - a) X-ışınımı kırınımı (XRD) analizi. Katkılamanın kırınım ağı desenlerinin değişimi üzerinde etkisinin detaylı olarak Scherrer eşitliği ile incelenmesi.
  - b) Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi. Her iki durum için analiz sonuçlarının karşılaştırılarak, ince filmlerde  $\text{Ho}^{+3}$  iyonlarının varlığının belirlenmesi.
  - c) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinin elde edilmesi
  - d) UV görünür spektroskopi ölçümlerinin alınması. Saf ve katkılı  $\text{TiO}_2$  foto anotların yasak enerji bant aralıklarının UV soğurma şiddeti-dalga boyu ölçümlerinden Tauc eşitliği yardımı ile hesaplanması
5. Pillerin Üretimi ve pil performansının belirlenmesi;
  - a) Hazırlanan saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto anotların N719 boya içerisinde bekletilerek boya soğurmasının sağlanması
  - b) Platin kaplı FTO foto katotlarının spin kaplama yöntemi ile üretilmesi.
  - c) Elektrolit çözeltisinin oluşturulması.
  - d) Boya soğurmuş haldeki foto-anot, foto katot ve elektrolit kullanılarak pillerin üretilmesi.
  - e) Üretilen pillerin akım-gerilim (I-V) ölçümlerinin alınması.

f) Pillerin açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), dolun faktörü (FF), elektriksel dönüşüm verimi ( $\eta$ ) gibi fotovoltaik parametrelerinin hesaplanması katkılamanın pil performansı üzerindeki etkisinin belirlenmesi. Saf ve  $Ho^{+3}$  katkılı BDGP üretimini şematik olarak şekil 4.1'de şu şekilde özetleyebiliriz



Şekil 4.1. Saf ve  $Ho^{+3}$  katkılı BDGP'nin üretim şeması

#### 4.1. Saf ve Ho<sup>+3</sup> Katkılı BDGP Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Saf ve % 1,0 (M) Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub>'nin sol-jel yöntemi ile sentezlenerek üretilmesi aşamasında titanyum tetra izopropoksit (TTIP) (Sigma-Aldrich), saf etanol (Sigma-Aldrich), asetik asit (Sigma-Aldrich) ve holmiyum (III) klorid pentahidrat (HoCl<sub>3</sub> - 5H<sub>2</sub>O, % 99,9) (Sigma-Aldrich) malzemeleri kullanılmıştır. Ayrıca pasta yapımında titanyum (IV) izopropoksit (Sigma-Aldrich, % 97), triton X-100 (Sigma-Aldrich) ve tetraizopropil ortotitanat (Sigma-Aldrich) malzemesi bu malzemelere ek olarak kullanılmıştır.

Karşı elektrot (Foto-katot) üretiminde Pt sentezi için 2-propanol (Sigma-Aldrich) ve kloroplatinik asit hidrat (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Redoks çifti (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) elektrolit üretiminde ise iyodür (I<sub>2</sub>) (Fisher Chemical), 3-metoksipropiyonitril (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO) (Sigma-Aldrich), lityum iyodür hidrat (H<sub>2</sub>ILiO) (Acros-Organics), 1-bütül-3-metilimidazolyum iyodür (BMIMI) (Sigma-Aldrich) ve 4-tert-bütülpiridin (TBI) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Alt tabakalar olarak da flor katkılı kalay oksit kaplı camlar (FTO, (TEC 7), 100x100x2.2mm, R: 6-8ohm/sq) kullanılmıştır.

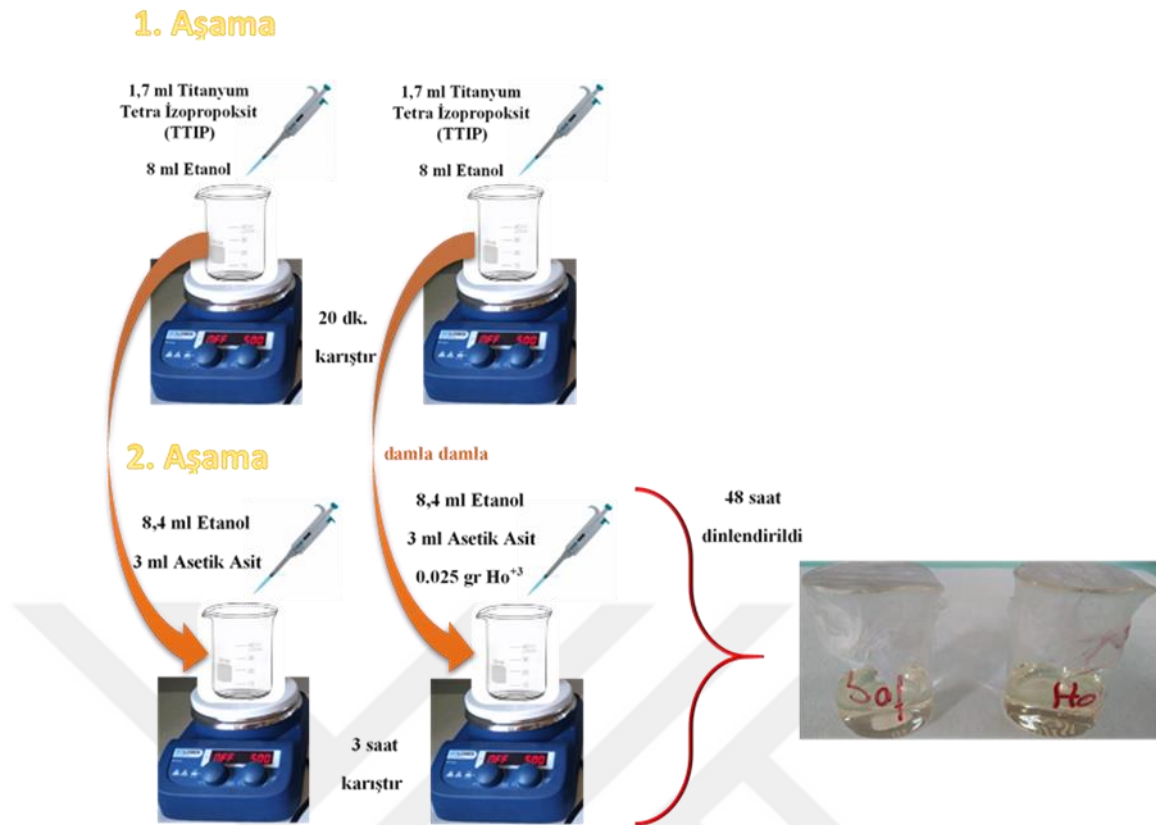
#### 4.2. FTO Cam Alt Tabakaların Hazırlanması

Bu çalışmada BDGP'nin cam alt tabakaları olarak FTO kullanılmıştır. Tabaka halindeki FTO 1,5 cm x 1,5 cm kare parçalar şeklinde kesilmiştir. Kesilen parçalar deterjanlı su ile yıkanıp durulandıktan sonra de-iyonize su dolu behere yerleştirilip ultrasonik titreşimli temizleme cihazında 8 dk bekletilmiştir. Camlar daha sonra etanol dolu behere yerleştirilerek 8 dk boyunca aynı işlem tekrarlanmıştır. Cihazdan çıkarılan camlar de-iyonize su ile durularak petri kaplarına yerleştirilip etüv cihazında 75° C'de 25 dk kurumaya bırakılmıştır.

#### 4.3. Foto-Anot (Çalışan Elektrot) Üretimi

##### 4.3.1. Saf ve Ho<sup>+3</sup> Katkılı TiO<sub>2</sub> Sentezlerin Hazırlanması

Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> sentezler iki aşamada hazırlanmıştır. Birinci aşamada iki adet beherin her birinin içerisine 1,7 ml titanyum tetra izopropoksit (TTIP) ve 8 ml saf etanol konularak manyetik karıştırıcıda 500 rpm'de 20 dk karıştırılmıştır. İkinci aşamada

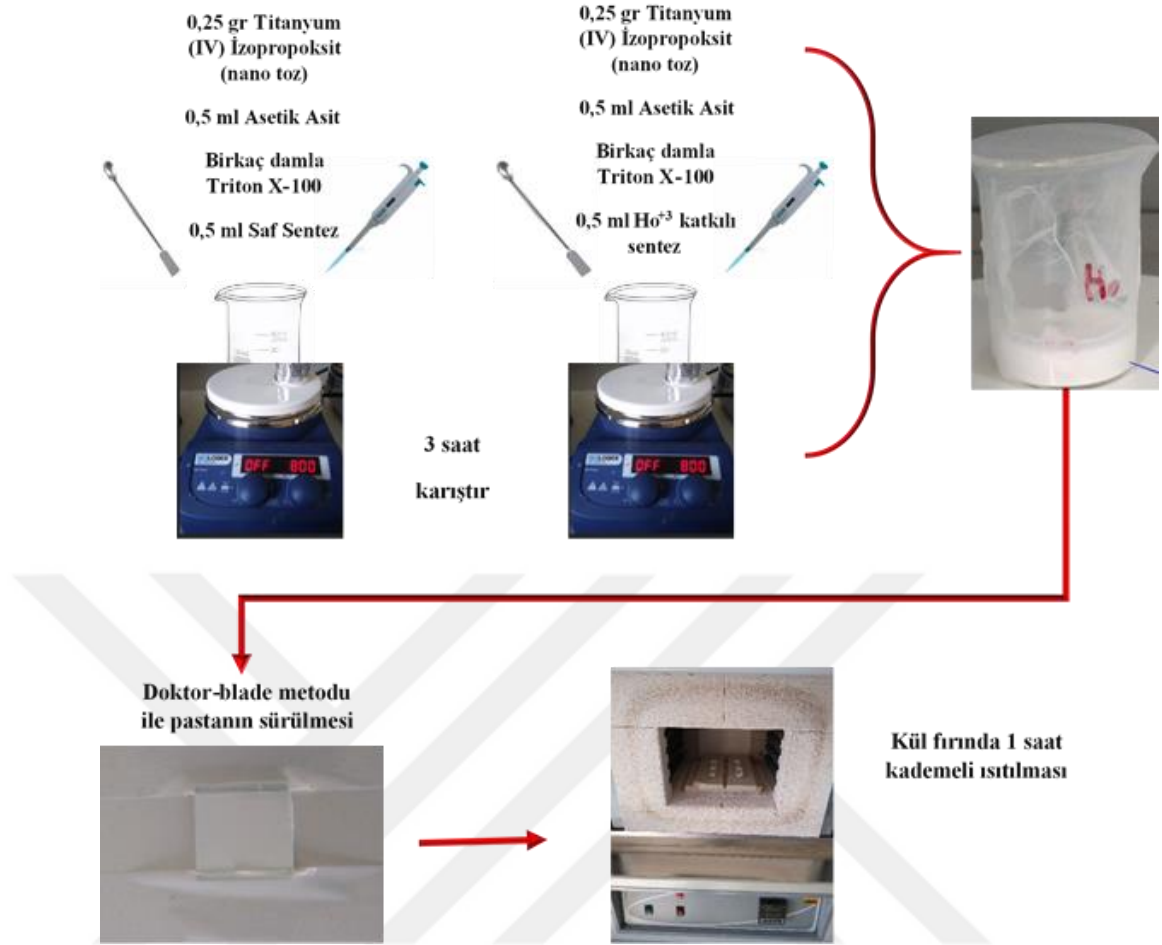


Şekil 4.2. Saf ve Ho<sup>+3</sup> Katkılı TiO<sub>2</sub> Sentezlerin Hazırlanma aşamaları

ise saf sentezin yapılacağı farklı bir behere 8,4 ml saf etanol ve 3 ml asetik asit konularak birinci aşamadaki beherlerden birinin içerisindeki karışım damla damla eklenmiştir. Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> sentez için ise farklı bir behere 8,4 ml saf etanol, 3 ml asetik asit ve 0.025 gr holmiyum (III) klorid pentahidrat (HoCl<sub>3</sub> - 5H<sub>2</sub>O, % 99,9) konularak birinci aşamadaki diğer beher damla damla eklenmiştir. Şekil 4.2’de kısaca özetlendiği gibi elde edilen saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> sentezler manyetik karıştırıcıda 500 rpm’de 3 saat karıştırılmış ve 48 saat dinlendirilmiştir.

#### 4.3.2. Saf ve Ho<sup>+3</sup> Katkılı TiO<sub>2</sub> Pastaların Hazırlanması

Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> pastaların hazırlanma aşamasında iki farklı behere hassas terazi kullanılarak kullanılan malzemelerin miktarları ölçülerek katılmıştır. Birinci behere 0,25 gr titanyum (IV) izopropoksit (nano toz), 0,5 ml asetik asit, birkaç damla triton X-100 ve 0,5 ml saf sentez (48 saat dinlendirilmiş) konulmuştur. İkinci behere ise diğer malzemeler aynı miktarda olmakla birlikte saf sentez yerine 48 saat dinlendirilmiş 0,5 ml Ho<sup>+3</sup> katkılı sentez konulmuştur. Oluşturulan karışımlar manyetik karıştırıcıda



Şekil 4.3. Saf ve Ho<sup>3+</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> pastaların hazırlanması ve foto-anot oluşum şeması

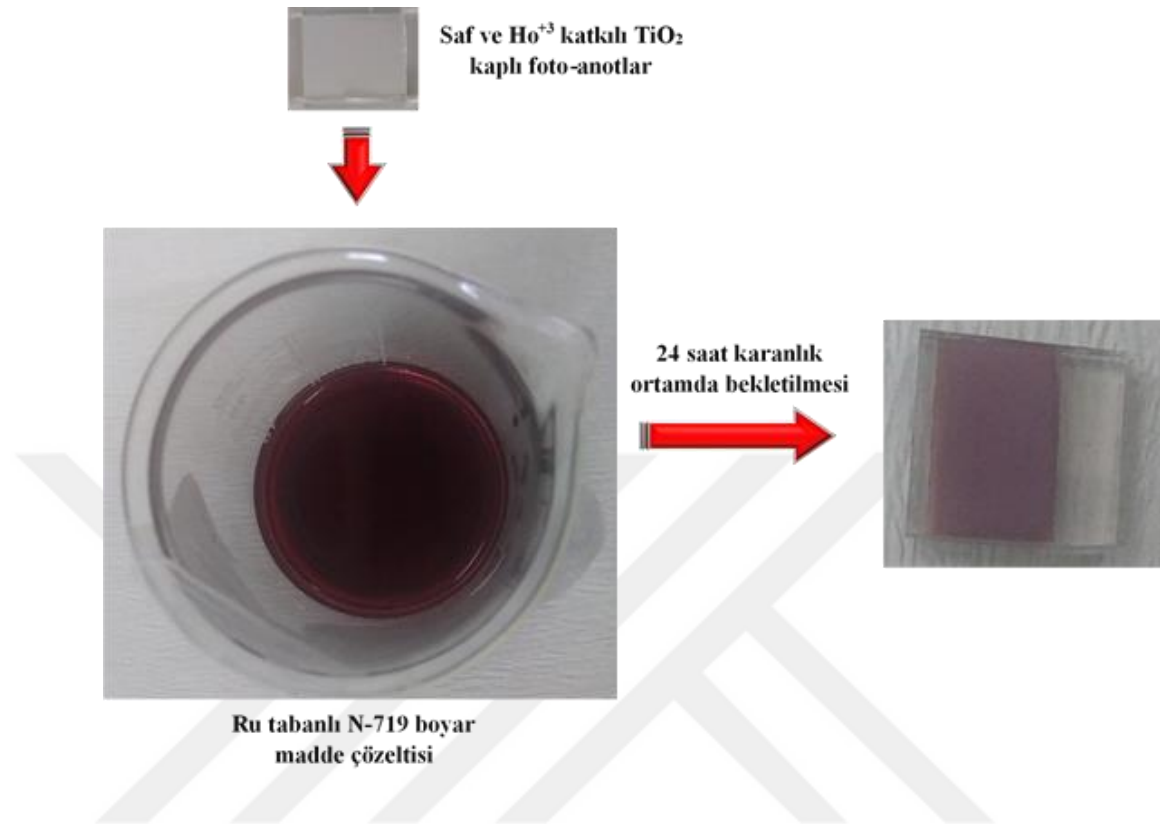
karıştırıldıktan sonra elde edilen pastalar FTO cam alt tabakalara doktor-blade metoduyla sürülmüştür. Şekil 4.3.'de pastaların hazırlanması ve foto anotların oluşturulması şematik olarak özetlenmiştir. Son olarak pastaların sürüldüğü FTO cam alt tabakalar kül fırına yerleştirilmiş ve sıcaklık 500°C'ye kadar kademeli artırılarak toplamda 60 dk tavlansmış ve foto anotlar hazırlanmıştır.

#### 4.3.3. Üretilen Foto-Anotların Boya İle Duyarlılaştırılması

Saf ve Ho<sup>3+</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> pastaların duyarlılaştırılması için Ru tabanlı N-719 boyar madde kullanılmıştır. 0,06 gr N-719 tozu 25 ml metanol içerisine katılarak manyetik karıştırıcıda karıştırılarak boyar madde hazırlanmıştır. Ardından saf ve Ho<sup>3+</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> kaplı foto-anotlar boyar madde dolu behere konularak boya moleküllerinin foto anotlara



işlenmesi için 24 saat karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Şekil 4.4’de de gösterildiği gibi foto anot üretimi bu şekilde tamamlanmıştır.

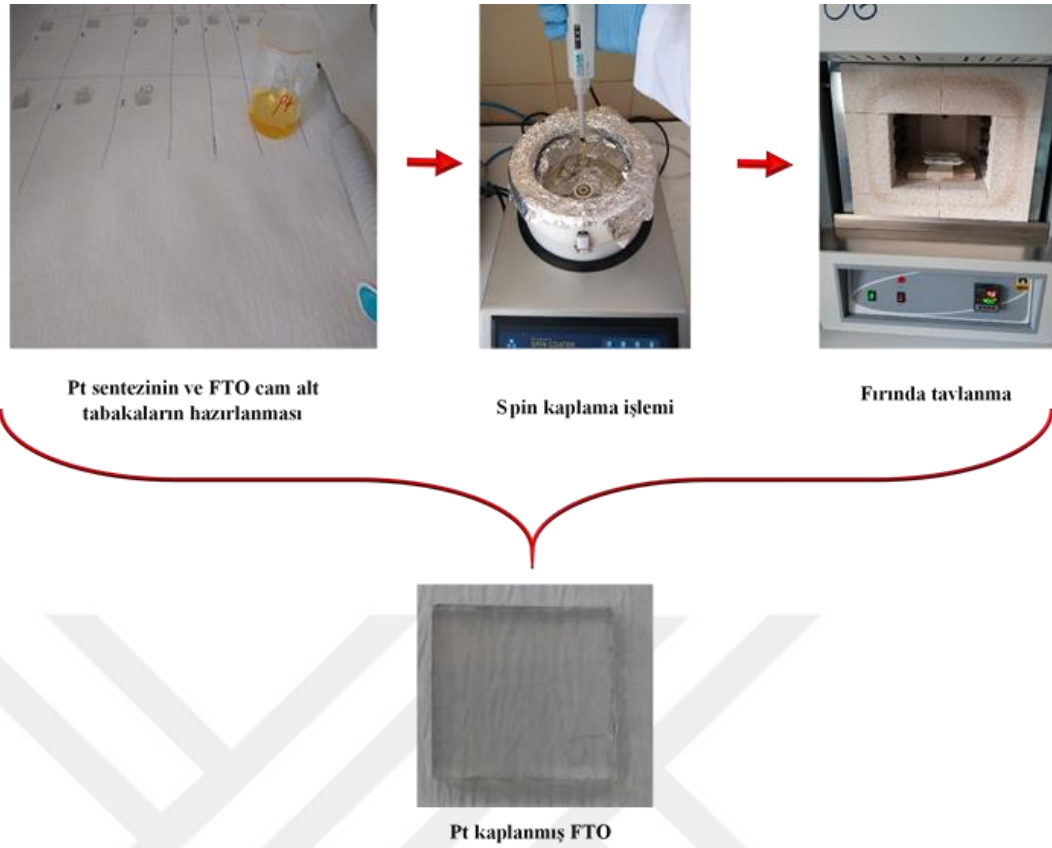


Şekil 4.4. Foto-anotların boyar madde ile duyarlılaştırılması

#### 4.4. Foto-Katot (Karşı Elektrot) Üretimi

Pt sentezinin üretilecek pil sayısı kadar FTO camlara kaplanmasıyla foto-katot üretimi yapılmıştır. İlk olarak 10 ml 2-propanol ve 5mM’lik 0,0205 gr kloroplatinik asit hidrat ( $H_2PtCl_6$ ) bir beher içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve gün ışığına maruz kalmaması için gerekli önlemler alınmıştır.

Bir kenarına 3-4 mm eninde bant yapıştırılan FTO cam alt tabakalar spin kaplama yöntemi ile Pt sentezi yüzeye damlatılarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi bittikten sonra camların üzerindeki bantlar çıkarılıp etanol ile bant lekeleri temizlenmiş daha sonra  $450^\circ C$ ’de kül fırında tavlansmıştır. Bu şekilde üretilen foto katotların üretim şeması şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Pt kaplı FTO Karşı elektrotun (Foto-Katot) üretim aşamaları

#### 4.5. Elektrolit Çözeltisinin Oluşturulması

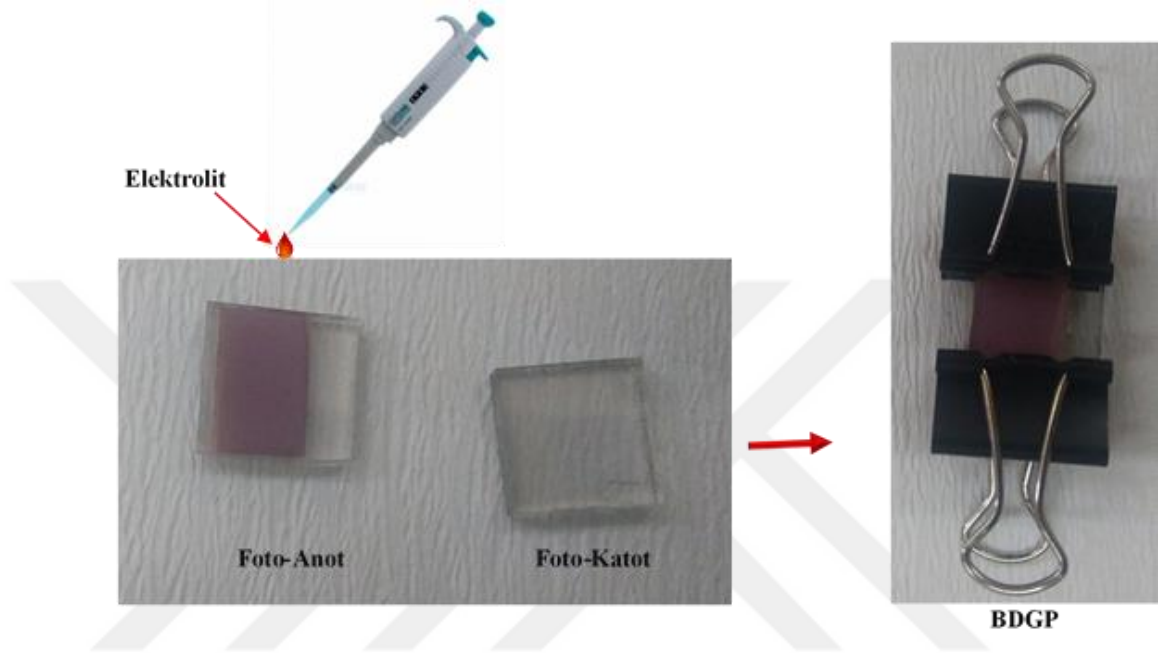
BDGP üretiminde Foto-anot ve karşı elektrotun arasında bulunması gereken ve elektron döngüsünün tamamlayıcısı olan sıvı elektrolitin oluşturulması için; 3-metoksi propiyonitril çözücü içerisine 1-bütül-3-metilimidazolyum iyodür, iyot, lityum iyodür hidrat 3-metoksipropiyonitril, 4-tert-bütül piridin eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat çözdürülerek hazırlanmıştır.



Şekil 4.6. Sıvı Elektrolit (İyodür Tabanlı)

#### 4.6. Boya Duyarlı Güneş Pili'nin Üretimi

Oluşturulan saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı foto-anot ile Pt kaplı Foto-katot FTO alttaşlar aralarına sıvı elektrolit sıkılarak sandviç şeklinde üst üste kapatılmıştır. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi BDGP üretimi tamamlanmıştır.



Şekil 4.7. BDGP parçalarının birleşim şeması

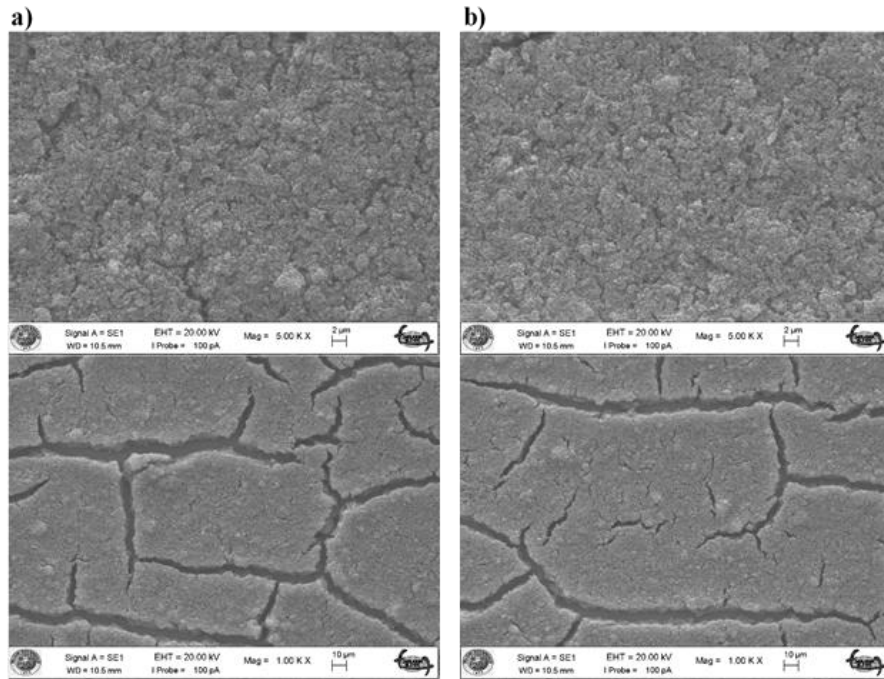
## 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 5.1. Saf ve Ho<sup>+3</sup> Katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin Morfolojik, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi

#### 5.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin İncelenmesi

Filmlerdeki mikro çatlak oluşumları, pastadaki TiO<sub>2</sub> partiküllerin kümelenmesi, kaplamadaki TiO<sub>2</sub> partikülleri arasında ve iletken cam ile TiO<sub>2</sub> filmi arasında zayıf ara yüzler gibi birçok neden filmlerinin kalitesini ve dolayısı ile BDGP'lerin verimini etkilemektedir. Filmin yüzeyinde çatlakların oluşması ve kümelenmeler TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri arasındaki elektrik temasını azaltabilmekte ve elektron kayıplarına neden olmaktadır (Sedghi ve Miankushki, 2012).

SEM analizi ile saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin (foto-anot) yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi yer yer kümelenmeler ve çatlaklar görülmektedir. Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> filmler karşılaştırıldığında ise Ho<sup>+3</sup> katkılanması ile çatlakların azaldığı ve homojenliğin arttığı gözlenmektedir. Homojenliğin artışı ve çatlakların azalması elektronların daha az saçılma yaparak ortalama serbest yolunun uzamasını sağlamaktadır.

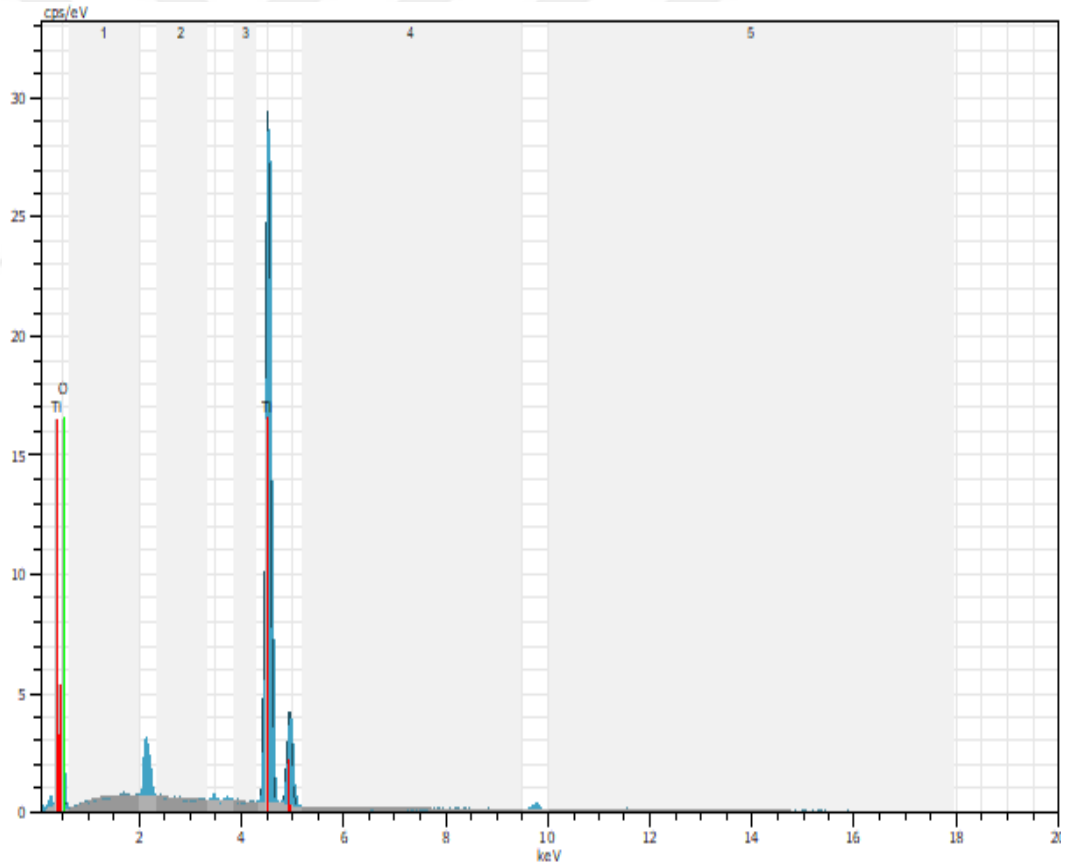


Şekil 5.1. a) Saf ve b) Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin SEM analizi görüntüleri.

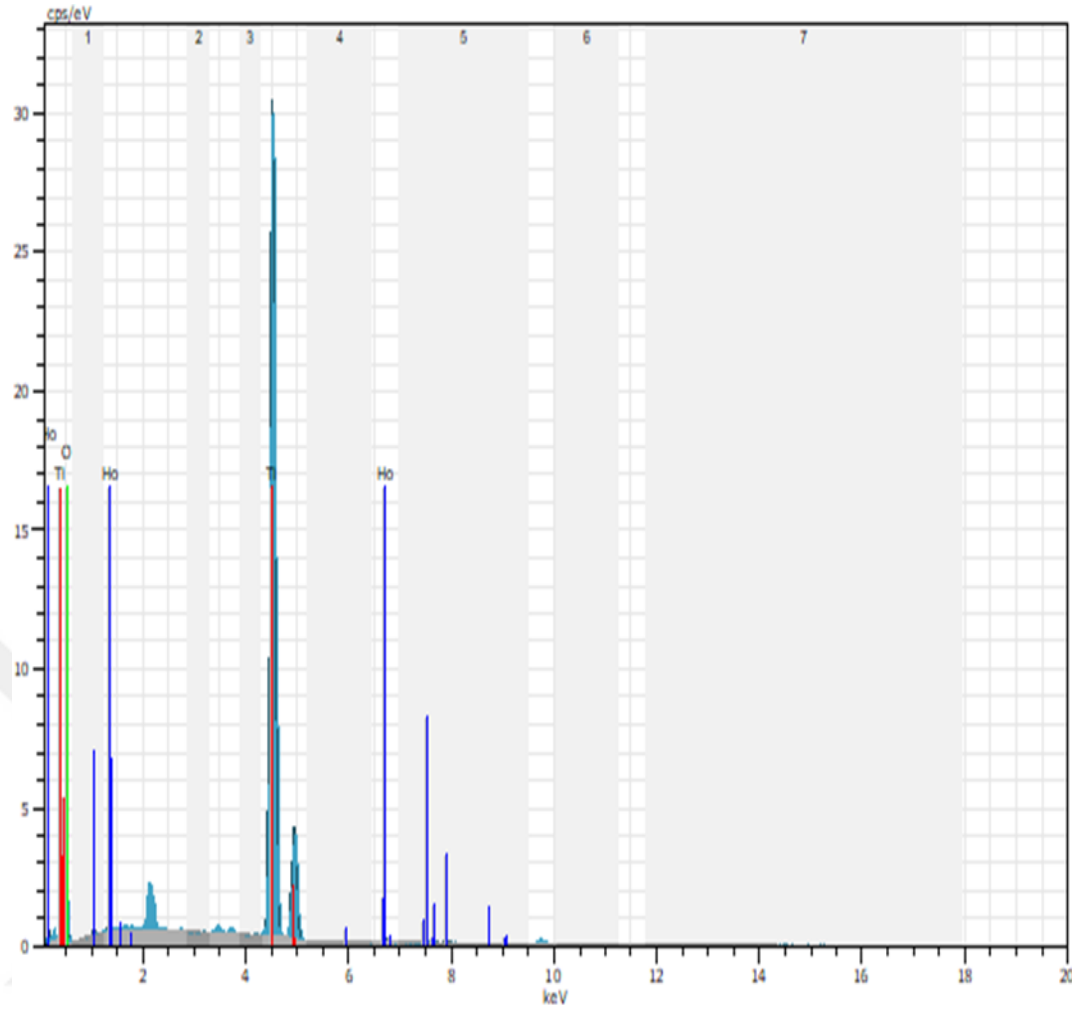
### 5.1.2. Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Analizi

Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi ile saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin içerisindeki elementlerin varlığı ve yapıya bağlandığı tespit edilmektedir.  $\text{TiO}_2$  yarı iletkeninde kendisine ait olmayan herhangi bir element boya duyarlı güneş pilinin performansını düşürebilmektedir. Yapılan EDX analizinde Şekil 5.2’de de görülen piklerden anlaşılacağı gibi saf  $\text{TiO}_2$  filmlerin içerisinde sadece titanyum ve oksijen elementleri tespit edilmiştir.  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin içerisinde ise titanyum, oksijen ve holmiyum elementlerinin varlığı Şekil 5.3’de doğrulanmaktadır.

Elde edilen EDX sonucunda varlıklar kanıtlanan elementlerin ağırlık yüzdeleri, konsantrasyonları ve atomik ağırlık yüzdeleri de yapılan analiz sonucunda Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de gösterildiği gibi belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Saf  $\text{TiO}_2$  foto-anot filmin EDX spektrumu



Şekil 5.3. Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmin EDX spektrumu

**Tablo 5.1.** Saf TiO<sub>2</sub>'de EDX analizi ile elde edilen elementlerin ağırlık yüzdeleri, konsantrasyonları ve atomik ağırlık yüzdeleri

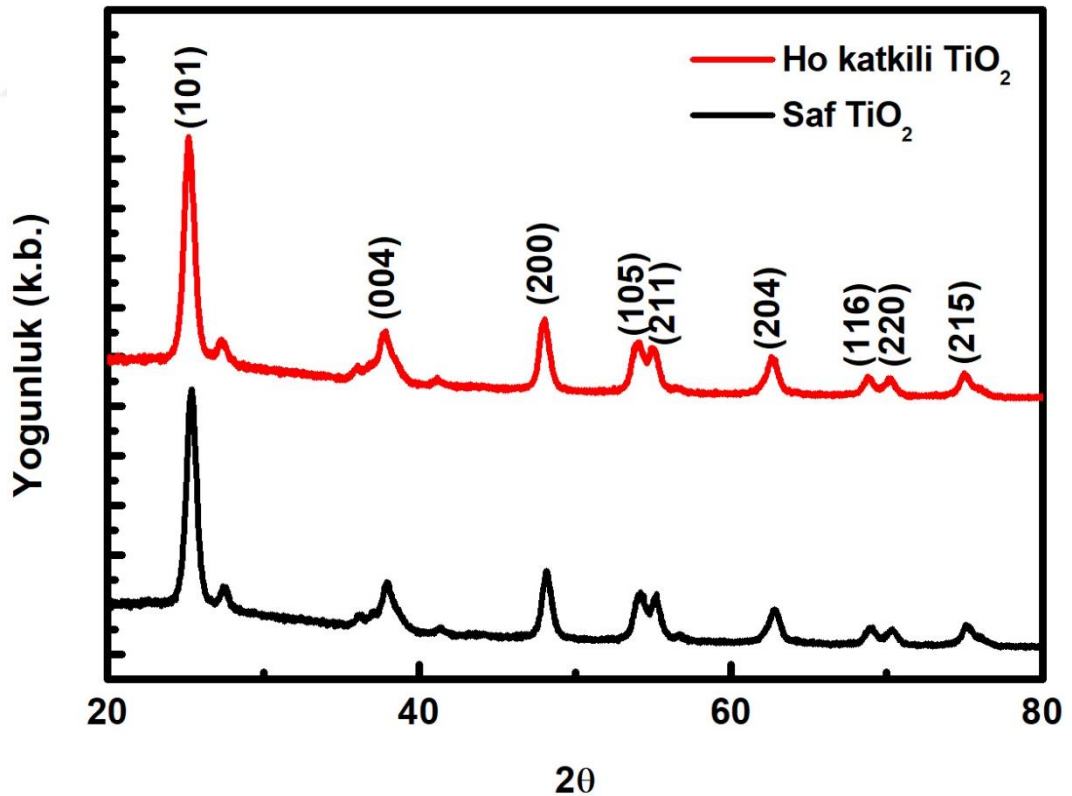
Elementler	Seriler	Elementlerin Ağırlık Yüzdeleri	Normalizasyon/ Konsantrasyon	Atomik Ağırlık Yüzdeleri	Ağırlık Yüzde Hatası
Titanyum	K-serisi	51,74	62,89	36,16	1,5
Oksijen	K-serisi	30,53	37,11	63,84	37,9
	Toplam	82,27	100	100	

**Tablo 5.2.** Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub>'de EDX analizi ile elde edilen elementlerin ağırlık yüzdeleri, konsantrasyonları ve atomik ağırlık yüzdeleri

Elementler	Seriler	Elementlerin Ağırlık Yüzdeleri	Normalizasyon/ Konsantrasyon	Atomik Ağırlık Yüzdeleri	Ağırlık Yüzde Hatası
Titanyum	K-serisi	56,19	64,03	38,32	1,6
Oksijen	K-serisi	30,09	34,28	61,39	27,8
Holmiyum	L-serisi	1,48	1,69	0,29	0,1
	Toplam	87,76	100	100	

### 5.1.3. X - Işınımı Kırınımı (XRD) Analizi

Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin sol-jel yöntemiyle üretimi sonrasında kristal yapılarının, içerdiği fazlarının ve tane boyutlarının tespit edilmesi amacı ile x-ışınımı kırınımı (XRD) analizi uygulanmıştır. Ölçümler GNR-ADP Pro 200 X- ışınları cihazıyla  $20^\circ - 80^\circ$  aralığında  $0,01^\circ$  adımlarla alınmıştır. X-ışını kaynağı olarak  $\text{Cu}_{k\alpha}$  kullanılmış ve ölçümler 40 kV-30 mA değerlerinde alınmıştır. Analiz sonucunda elde edilen ve Şekil 5.4'de görülen kırınım deseni incelendiğinde piklerin  $25,3^\circ$ ,  $37,7^\circ$ ,  $48,03^\circ$ ,  $53,8^\circ$ ,  $55,1^\circ$ ,  $62,7^\circ$ ,  $68,8^\circ$ ,  $70,3^\circ$ ,  $75,04^\circ$ 'lerde oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu derecelere bulunan piklerin  $\text{TiO}_2$ 'nin anataz fazıyla eşleştiği ve (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) düzlemlerinde yer aldığı görülmektedir. X-ışınımı kırınım desenlerinde,  $\text{Ho}^{+3}$  elementine karşılık gelen tepe noktaları gözlemlenmemiştir. Bu da  $\text{Ho}^{+3}$  yoğunluğunun algılama seviyesine kıyasla çok düşük seviyede olduğunu ortaya koymuştur. Bunlara rağmen saf  $\text{TiO}_2$ 'ye göre  $\text{Ho}^{+3}$  katkılama sonucunda piklerin çok az bir miktar sola kaydığı görülmektedir.



Şekil 5.4. Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anot filmlerin X-ışınımı kırınımı (XRD) desenleri

X - ışınımı kırınımı (XRD) analizi sonucunda elde edilen kırınım desenindeki en büyük pikin olduğu bölgeden yararlanılarak ve Scherrer formülü yardımıyla kristal büyüklüklerdeki değişimler belirlenebilmektedir. Scherrer formülü şu şekildedir:

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

Burada, D kristal boyutu,  $\beta$  en büyük pikin yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM) değerinin radyan cinsinden karşılığıdır,  $\theta$  düzlemin gözlemlendiği Bragg açısı, k ise genellikle küresel parçacıklar için 0,89 alınan boyutsuz sabittir. Belirlenen ve yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler Tablo 5.3’de gösterilmektedir.

**Tablo 5.3.** Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmlerin  $\beta$ , 2 $\theta$  ve kristal büyüklük değerleri

Foto-Anot Filmler	$\beta$ (FWHM) (derece)	2 $\theta$ (radyan)	Kristal Büyüklük (D) (nm)
Saf TiO <sub>2</sub>	0,013255252	25,37762	104,2210436
Ho <sup>+3</sup> katkılı TiO <sub>2</sub>	0,01374726	25,2338	99,86617174

Tablodaki değerlerden anlaşılacağı gibi Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmlerde  $\beta$  (FWHM) değerinde artış gözlemlenirken formülde ters orantılı olduğu kristal büyüklüklerde ise saf numunelere kıyasla belirli bir düşüş belirlenmiştir. Azalan kristal boyutlar daha fazla spesifik alan sağlamıştır. (Liang ve ark., 2006).

#### 5.1.4. UV Görünür Spektroskopisi Ölçümleri ve Optiksel Analiz

UV görünür spektroskopisi ile 300-700 dalga boyu (nm) aralığında saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmlerin optiksel özellikleri incelenerek soğurma ölçümleri değerlendirilmiştir. Şekil 5.5’ deki grafik incelendiğinde Ho<sup>+3</sup> ile katkılamanın soğurma özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlenmektedir. Çünkü Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub>’lerden elde edilen grafikte saf TiO<sub>2</sub>’filmlere kıyasla temel kenarın, bant aralığını azaltan daha uzun dalga boyuna doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmlerde soğurma miktarının arttığı söylenebilmektedir.

Ayrıca E<sub>g</sub>’deki (yasak bant aralığı) değişim  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiğinden yararlanılarak belirlenmiştir. Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmlerin E<sub>g</sub>’si Tauc eşitliği ile soğurma verilerinden faydalanılarak hesaplanabilmektedir. Bu eşitlik dikkate alındığında optiksel



soğurma yoğunluğu  $h\nu$  (foton enerjisi) ile  $E_g$  arasındaki farka bağlıdır. Tauc eşitliği şu şekildedir:

$$(\propto h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g). \quad (5.2)$$

Buradaki  $\propto$  soğurma katsayısı,  $h$  Planck sabiti,  $\nu$  gelen fotonun frekansı,  $A$  enerjiden bağımsız farklı geçişler için farklı olan sabit,  $E_g$  nano malzemelerin optiksel bant aralığı enerjisi,  $n$  geçişin doğasını temsil eder ve doğrudan bant aralığı için  $n = \frac{1}{2}$  dolaylı bant aralığı için 2'dir.  $\text{TiO}_2$  için optiksel geçiş işleminin karakterize edildiği sayı  $n = \frac{1}{2}$ 'dir. Ayrıca planck sabiti ile gelen fotonun frekansının çarpımı ( $h\nu$ ) gelen fotonun enerjisini vermektedir.

UV-VIS spektroskopisi cihazında veriler dalga boyu ve soğurma olarak verilmektedir. Bundan dolayı dalga boyu enerjiye çevrilir ve soğurma verisinden de soğurma katsayısı hesaplanmaktadır. Aşağıdaki işlemler dikkate alındığında;

$E_g = h\nu$  olmak üzere ve  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  olduğundan, burada  $c$  ışık hızı,  $\lambda$  gelen fotonun dalga boyudur,  $E_g = \frac{hc}{\lambda}$  olur ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ,  $c = 2,999 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ).

$$E_g = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,999 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{\lambda} = \frac{19,85 \cdot 10^{-26} \text{ Jm}}{\lambda}$$

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ olduğundan } 1 \text{ J} = \frac{1 \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19}} \text{ olmaktadır.}$$

$$E_g = \frac{19,85 \cdot 10^{-26} \text{ eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \lambda} = \frac{12,393 \cdot 10^{-7} \text{ eVm}}{\lambda} = \frac{1239,3 \cdot 10^{-9} \text{ eVm}}{\lambda} \text{ Nanometre dönüşümü;}$$

$$E_g = 1239,3 \text{ eV} \frac{\text{nm}}{\lambda}$$

$\lambda$  nm boyutunda alınırsa  $E_g = 1239,3 \frac{\text{eV}}{\lambda}$  olmaktadır ve  $E_g \sim 1240 \frac{\text{eV}}{\lambda}$  olacaktır.

Beer-Lambert kanunu dikkate alındığında ise  $\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha L}$ , burada  $I_0$  gelen ışığın yoğunluğu,  $I$  geçen ışığın yoğunluğu,  $\alpha$  malzemenin soğurma katsayısı,  $L$  soğurmanın olduğu yerde ışığın izlediği yoldur. Buradan yola çıkarak;

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \text{ her iki tarafın logaritmasını alırsak.}$$

$$\log I = \log I_0 e^{-\alpha L}$$

$$\log I = \log I_0 + \log e^{-\alpha L}$$

$$\log I = \log I_0 - \alpha L \log e$$

$$\alpha L \log e = \log I_0 - \log I$$

$$\alpha L \log e = \log \frac{I_0}{I}$$

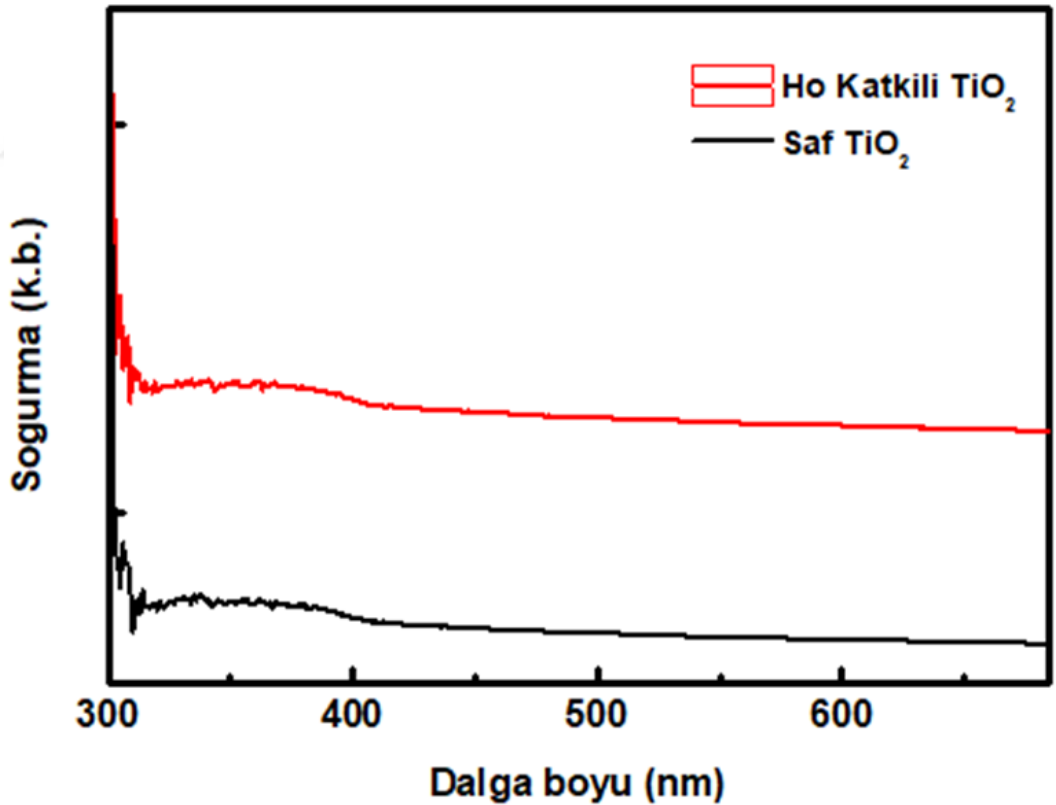
$\log \frac{I_0}{I} = A$ , burada A soğurma olarak tanımlanır.

$$\alpha L \log e = A \text{ buradan } \alpha = A \cdot \frac{1}{L \log e} \text{ olur. } (\log e = 0,4343)$$

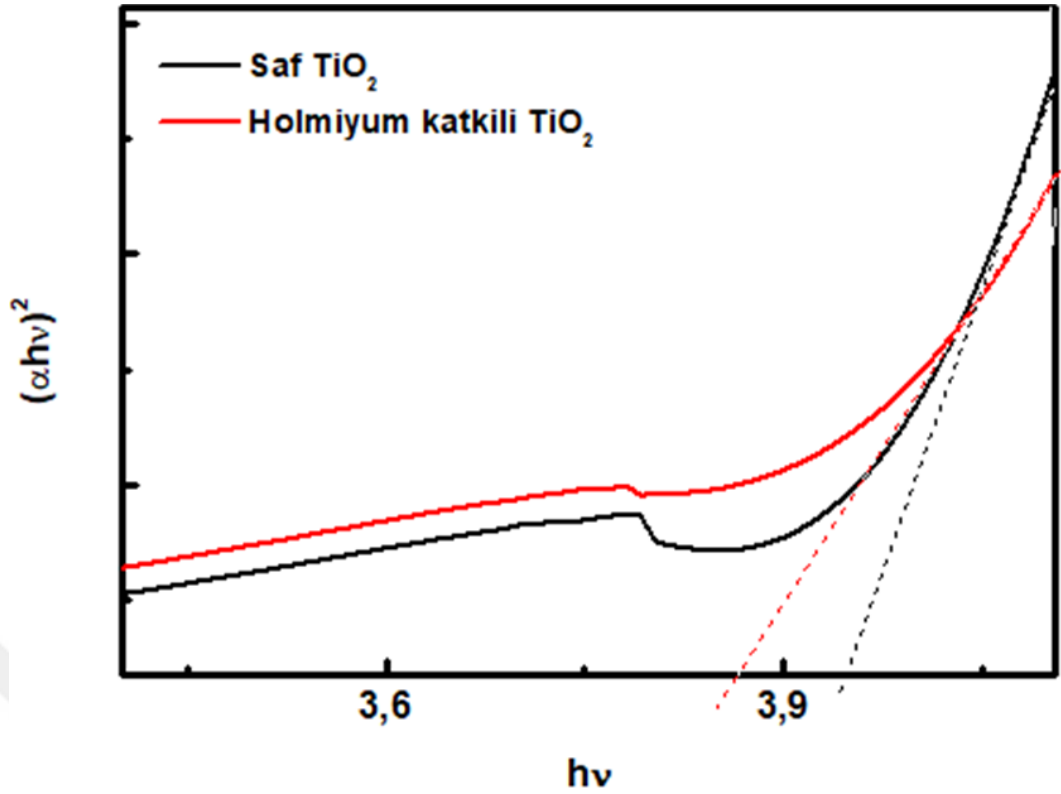
$$\alpha = A \cdot \frac{1}{0,4343 \cdot L} = 2,303 \frac{A}{L}$$

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = (2,303 \cdot \frac{A}{L} h\nu)^{\frac{1}{n}} \text{ olur.}$$

Burada  $L$  cm olarak alınırsa  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin birimi  $(eVcm^{-1})^2$  olmaktadır. Şekil 5.6'da görüldüğü üzere Tauc çizim metodunda x eksenine foton enerjisi  $(h\nu)$  çizilirken y eksenine ise  $(\alpha h\nu)^2$  çizilmektedir. Grafikteki oluşan eğriler üzerinde  $\alpha=0$  olan yere yani lineer bölgeye teğet olacak şekilde doğrusal eğimler çizilir.  $E_g$  eğimlerin x eksenini kestiği noktadır. Yapılan işlemler sonucunda bulunan değerlerle çizilen grafiklerden saf ve  $Ho^{+3}$  katkılı  $TiO_2$  foto-anot filmlerin  $E_g$ 'si sırası ile 3,95 eV ve 3,86 eV'dir. Bu sonuçta katkılama ile  $E_g$  değerinde belirli bir düşüş meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 5.5. Saf ve  $Ho^{+3}$  katkılı  $TiO_2$  foto-anot filmlerin soğurma grafiği



Şekil 5.6. Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anot filmlerin E<sub>g</sub> grafiği

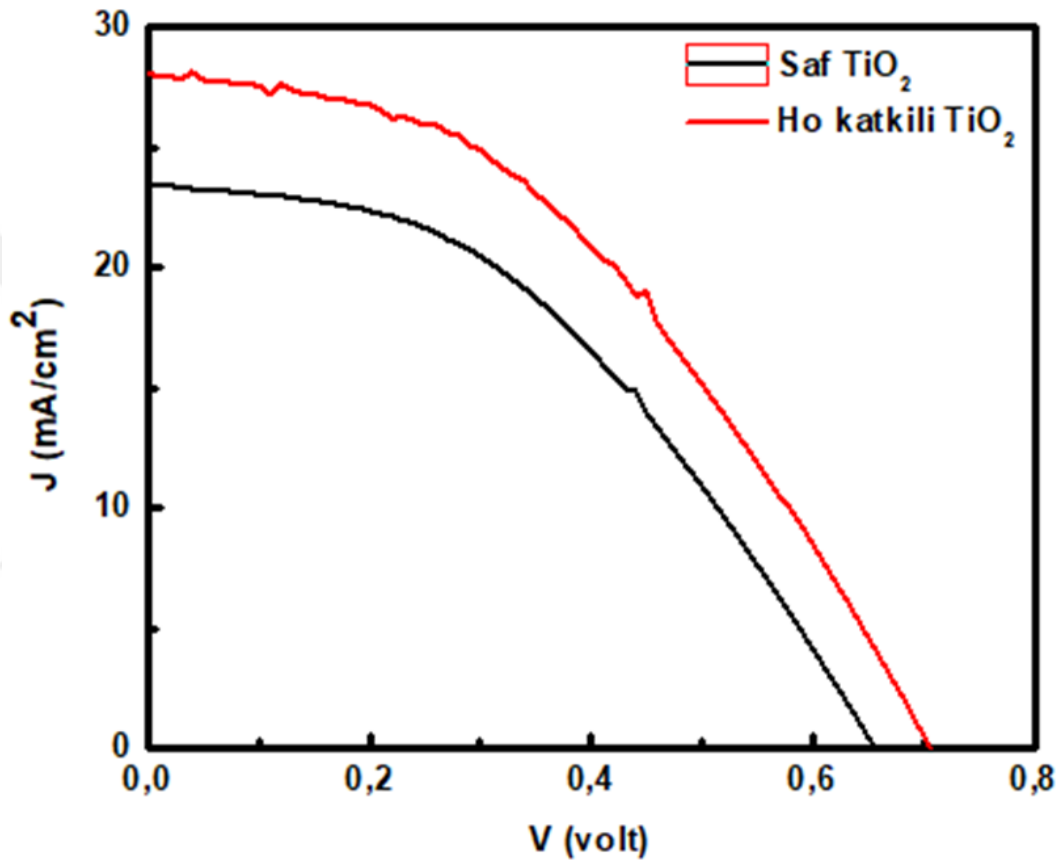
## 5.2. Üretilen Pillerin Açık Devre Gerilimi (V<sub>oc</sub>), Kısa Devre Akım Yoğunluğu (J<sub>sc</sub>), Dolum Faktörü (FF), Elektriksel Dönüşüm Verimliliği (η) Gibi Fotovoltaik Parametrelerinin Hesaplanması

Güneş simülatörü cihazı ABET 1,5 AM 1000 Wm<sup>-2</sup> kullanılarak saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlarla üretilen BDGP'lerden elde edilen verilerle akım yoğunluğu-gerilim (voltaj) grafikleri (J-V) şekil 5.7'de gösterildiği şekilde çizilmiştir. Üretilen BDGP'lerin V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub>, FF ve η (%) değerleri oluşturulan grafikteki veriler ve denklemler (2.5), (2.6) kullanılarak Tablo 5.4'de gösterilmiştir. Elde edilen tablo ve grafiklerden anlaşılacağı üzere Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlar kullanılarak üretilen BDGP'nin J<sub>sc</sub> değerinde saf malzemeye kıyasla kayda değer bir artış olduğu görülmektedir. J<sub>sc</sub> değerindeki gözlenen artış Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlardaki elektron ömrünün uzamasına bağlanabilir. Aynı şekilde V<sub>oc</sub> değerlerinde de Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlar kullanılarak üretilen BDGP'nin değerleri daha yüksek olarak görülmektedir. FF (dolum faktörü) değerlerinin hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlarla üretilen BDGP'lerin verimlilikleri (η) karşılaştırıldığında Ho<sup>+3</sup> katkılı BDGP'nin % 8,54, saf BDGP'nin ise % 6,63 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 5.4.** Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlarla üretilen BDGP'lerin akım yoğunluğu (J)-gerilim (V) grafiğinden elde edilen fotovoltaiik parametreler

BDGP	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	η (%)
Saf TiO <sub>2</sub>	23,45	0,65	0,43	6,63
Ho <sup>+3</sup> katkılı TiO <sub>2</sub>	28,02	0,70	0,43	8,54

Şekil 5.7'de akım yoğunluğu (J), mA/cm<sup>2</sup> biriminde olup gerilim (V) volt birimindedir.



**Şekil 5.7.** Saf ve Ho<sup>+3</sup> katkılı TiO<sub>2</sub> foto-anotlarla üretilen BDGP'lerin J-V grafikleri

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada sol-jel metodu kullanılarak sentezlenen saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anotların kullanıldığı BDGP'leri başarıyla üretmek ve yapılan analizler sonucunda katkılamayla verimlilikte artış amaçlanmaktadır. Bu amaçla ilk olarak Sol-jel metodu kullanılarak saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı sentezler hazırlanmış daha sonra bu sentezler  $\text{TiO}_2$  nano toz ile karıştırılarak pastalar elde edilmiştir. Elde edilen pastalar doktor-blade yöntemiyle FTO camlara sürülüp foto-anotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan foto-anotların morfolojik, yapısal ve optiksel özelliklerinin belirlenmesi için X-ışınımı kırınımı (XRD) analizi enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi gibi yöntemler ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca UV görünür spektroskopi ölçümleri alınarak katkılı ve katkısız filmlerin soğurma analizleri yapılmıştır. Hazırlanan foto-anotlar boya ile duyarlılaştırıldıktan sonra üretilen BDGP'lerin fotoakım-gerilim (voltaj) (I-V) ölçümleri alınmıştır. Daha sonra elde edilen akım yoğunluğu-gerilim J-V grafiğinden yararlanılarak açık devre gerilimi ( $V_{OC}$ ), kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ), dolum faktörü (FF), elektriksel dönüşüm verimi ( $\eta$ ) gibi fotovoltaiik parametreleri hesaplanmıştır ve katkılamanın pil performansı üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

İlk olarak üretilen saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anotların SEM görüntüleri incelendiğinde  $\text{Ho}^{+3}$  ile katkılama işleminin  $\text{TiO}_2$  filmlerinin morfolojik özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.  $\text{Ho}^{+3}$  katkılanması ile çatlakların azaldığı ve homojenliğin arttığı gözlenmektedir. EDX analizinde ise saf  $\text{TiO}_2$  filmlerin içerisinde sadece titanyum ve oksijen elementleri tespit edilirken  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin içerisinde ise titanyum, oksijen ve holmiyum elementlerinin varlığı doğrulanmıştır. EDX sonuçlarından  $\text{Ho}^{+3}$  elementinin başarılı bir şekilde  $\text{TiO}_2$ 'ye eklendiği görülmüştür. Saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin sol-jel yöntemiyle üretimi sonrasında kristal yapılarının, içerdiği fazlarının ve tane boyutlarının tespit edilmesi amacıyla uygulanan XRD analizinde desenler  $0,01$  derece adımlarla  $2\theta = 20^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında taranmıştır. Elde edilen piklerin  $\text{TiO}_2$ 'nin anataz fazıyla eşleştiği görülmektedir. X-ışınımı kırınım desenlerinde,  $\text{Ho}^{+3}$  elementine karşılık gelen tepe noktaları görülmediğinden  $\text{Ho}^{+3}$  yoğunluğunun algılama seviyesine kıyasla çok düşük seviyede olduğu anlaşılmaktadır.  $\text{Ho}^{+3}$  katkılama sonucunda piklerin çok az bir miktar sola kaydığı görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ise saf numunelere kıyasla  $\text{Ho}^{+3}$  katkılama sonucunda kristal büyüklüklerde belirli bir azalma görülmüştür. Azalan kristal boyutlar soğurumun gerçekleştiği boya moleküllerinin

tutunacağı daha fazla spesifik alan sağlamıştır. UV görünür spektroskopisi ile saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anot filmlerin optiksel özellikleri incelendiğinde  $\text{Ho}^{+3}$  ile katkılamanın foto-anot filmlerde soğurma miktarını arttırdığı söylenebilmektedir.  $E_g$ 'deki (yasak bant aralığı) değişim  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  grafiğinden belirlenerek saf ve  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anot filmlerin  $E_g$ 'si sırası ile 3,95 eV ve 3,86 eV olarak bulunmuştur. Sonuç olarak  $\text{Ho}^{+3}$  katkılanmasıyla  $E_g$  değerinde meydana gelen belirli bir azalışın düşük enerjili fotonların daha fazla soğurulması anlamına geldiği söylenilebilmektedir.

Fotovoltaik parametrelerden elde edilen sonuçlar ele alındığında,  $J_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerlerinde kayda değer bir artış olduğu gözlenmektedir.  $J_{SC}$  değerindeki artış  $\text{Ho}^{+3}$  katkılama ile foto-anotlardaki elektron ömrünün arttığı söylenebilir.  $V_{OC}$  değerindeki artış ile de yüzey rekombinasyon özelliklerinin katkılama ile birlikte olumlu şekilde değiştiği anlamına gelmektedir. FF değerinde hemen hemen hiç değişim olmamıştır. Bütün bu sonuçlar dâhilinde  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anotlarla üretilen BDGP'nin güç dönüşüm verimi % 8,54 olarak elde edilmiştir. Bu değer saf BDGP'nin verim değerinin yaklaşık % 28,81 üzerindedir. Sonuç olarak katkılama ile BDGP'nin parametrelerinde olumlu yönde gelişme olduğu tespit edilmiştir.

## 6.2. Öneriler

Elde edilen sonuçların olumlu çıkmasından dolayı  $\text{Ho}^{+3}$  katkılı  $\text{TiO}_2$  foto-anotlar ve BDGP'ler açısından bu çalışma gelecek çalışmalarda önemli bir örnek olacaktır. Sentez aşamasında ısıtılarak yapılan yoğunlaştırma işleminin BDGP'lerde fotovoltaiik parametreler açısından kötü sonuçlar verdiği görülmüştür. Fakat farklı katkılama konsantrasyonlarında daha iyi performans değerleri alınacağı gibi  $\text{Ho}^{+3}$  elementinin farklı NTE'lerle yapılacak eş katkılama ile de pil performansında ve dolun faktöründe tek katkılama ile karşılaştırıldığında daha da yüksek bir artış olabileceği öngörülmektedir.



**KAYNAKLAR**

- Agrell, H. G., Boschloo, G. ve Hagfeldt, A., 2004, Conductivity studies of nanostructured TiO<sub>2</sub> films permeated with electrolyte, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (33), 12388-12396.
- Aguilar, T., Navas, J., Alcantara, R., Fernandez-Lorenzo, C., Blanco, G., Sanchez-Coronilla, A. ve Martin-Calleja, J., 2015, Surface thulium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles used as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: improving the open-circuit voltage, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 121 (3), 1261-1269.
- Al-Alwani, M. A. M., Mohamad, A., Ludin, N. A., Kadhun, A. A. H. ve Sopian, K., 2016, Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 65, 183-213.
- Ali, N., Hussain, A., Ahmed, R., Wang, M. K., Zhao, C., Ul Haq, B. ve Fu, Y. Q., 2016, Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 59, 726-737.
- Askari, M., Mirzaei Mahmoud Abadi, V. ve Mirhabibi, M., 2015, Types of Solar Cells and Application, p.
- Bagher, A. M. J. S. E., 2014, Introduction to Organic Solar Cells, 2 (3), 85-90.
- Bakhshayesh, A. M. ve Farajisafilo, N., 2015, Efficient dye-sensitised solar cell based on uniform In-doped TiO<sub>2</sub> spherical particles, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 120 (1), 199-206.
- Bartholomew, C. H. ve Farrauto, R. J., 2011, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Wiley, p.
- Bay, L., West, K., Winther-Jensen, B. ve Jacobsen, T., 2006, Electrochemical reaction rates in a dye-sensitised solar cell-the iodide/tri-iodide redox system, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (3), 341-351.
- Boschloo, G. ve Hagfeldt, A., 2009, Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 42 (11), 1819-1826.
- Breckenridge, R. G. ve Hosler, W. R., 1953, Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors, *Physical Review*, 91 (4), 793-802.
- Brinker, C. ve Scherer, G. W., 1990, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, p.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. ve Gratzel, M., 2013, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (7458), 316-+.
- Calogero, G., Di Marco, G., Cazzanti, S., Caramori, S., Argazzi, R., Di Carlo, A. ve Bignozzi, C. A., 2010, Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using Red Turnip and Purple Wild Sicilian Prickly Pear Fruits, *International Journal of Molecular Sciences*, 11 (1), 254-267.



- Carlucci, C., Xu, H., Scremin, B. F., Giannini, C., Altamura, D., Carlino, E., Videtta, V., Conciauro, F., Gigli, G. ve Ciccarella, G., 2014, Selective synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals with morphology control with the microwave-solvothermal method, *Crystengcomm*, 16 (9), 1817-1824.
- Chandiran, A. K., Sauvage, F., Casas-Cabanas, M., Comte, P., Zakeeruddin, S. M. ve Graetzel, M., 2010, Doping a TiO<sub>2</sub> Photoanode with Nb<sup>5+</sup> to Enhance Transparency and Charge Collection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (37), 15849-15856.
- Chandiran, A. K., Sauvage, F., Etgar, L. ve Graetzel, M., 2011, Ga<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> Cationic Substitution in Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes for Photovoltaic Applications, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (18), 9232-9240.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S. ve Pearson, G. L., 1954, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, 25 (5), 676-677.
- Chava, R. K., Lee, W. M., Oh, S. Y., Jeong, K. U. ve Yu, Y. T., 2017, Improvement in light harvesting and device performance of dye sensitized solar cells using electrophoretic deposited hollow TiO<sub>2</sub> NPs scattering layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161, 255-262.
- Chen, Y. C., Huang, W. Y. ve Chen, T. M., 2011, Enhancing the performance of photovoltaic cells by using down-converting KCaGd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors, *Journal of Rare Earths*, 29 (9), 907-910.
- Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N. ve Han, L. Y., 2006, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 45 (24-28), L638-L640.
- Das, P., Sengupta, D., Mondal, B. ve Mukherjee, K., 2015, A Review on Metallic Ion and Non-Metal Doped Titania and Zinc Oxide Photo-Anodes for Dye Sensitized Solar Cells, p.
- Desilvestro, J., Gratzel, M., Kavan, L., Moser, J. ve Augustynski, J., 1985, Highly Efficient Sensitization of Titanium-Dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (10), 2988-2990.
- Đorđević, V., Milićević, B. ve Dramicanin, M., 2017, Rare Earth-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, In, Eds, p.
- Duan, Y. D., Fu, N. Q., Liu, Q. P., Fang, Y. Y., Zhou, X. W., Zhang, J. B. ve Lin, Y., 2012, Sn-Doped TiO<sub>2</sub> Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (16), 8888-8893.
- Durr, M., Rosselli, S., Yasuda, A. ve Nelles, G., 2006, Band-gap engineering of metal oxides for dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (43), 21899-21902.
- Ellis, H., 2014, Characterization of dye-sensitized solar cells : Components for environmentally friendly photovoltaics, Licentiate thesis, comprehensive summary, *Ångström*, Uppsala, 67.
- Fernando, J. M. R. C. ve Senadeera, G. K. R., 2008, Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices, *Current Science*, 95 (5), 663-666.

- Forissier, S., Roussel, H., Chaudouet, P., Pereira, A., Deschanvres, J. L. ve Moine, B., 2012, Thulium and Ytterbium-Doped Titanium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of Thermal Spray Technology*, 21 (6), 1263-1268.
- Fukai, Y., Kondo, Y., Mori, S. ve Suzuki, E., 2007, Highly efficient dye-sensitized SnO<sub>2</sub> solar cells having sufficient electron diffusion length, *Electrochemistry Communications*, 9 (7), 1439-1443.
- Gerischer, H., Michel-Beyerle, M. E., Rebentrost, F. ve Tributsch, H., 1968, Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap, *Electrochimica Acta*, 13 (6), 1509-1515.
- Gong, J. W., Liang, J. ve Sumathy, K., 2012, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (8), 5848-5860.
- Gong, J. W., Sumathy, K., Qiao, Q. Q. ve Zhou, Z. P., 2017, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 68, 234-246.
- Gonzalez-Valls, I. ve Lira-Cantu, M., 2009, Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review, *Energy & Environmental Science*, 2 (1), 19-34.
- Gratzel, M., 2001, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414 (6861), 338-344.
- Gratzel, M., 2005, Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells, *Inorganic Chemistry*, 44 (20), 6841-6851.
- Gratzel, M., 2009, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 42 (11), 1788-1798.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. ve Dunlop, E. D., 2015, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Progress in Photovoltaics*, 23 (1), 1-9.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., Levi, D. H. ve Ho-Baillie, A. W. Y., 2017, Solar cell efficiency tables (version 49), *Progress in Photovoltaics*, 25 (1), 3-13.
- Guo, W., Shen, Y. H., Wu, L. Q., Gao, Y. R. ve Ma, T. L., 2011a, Effect of N Dopant Amount on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on N-Doped TiO<sub>2</sub> Electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (43), 21494-21499.
- Guo, W., Wu, L. Q., Chen, Z., Boschloo, G., Hagfeldt, A. ve Ma, T. L., 2011b, Highly efficient dye-sensitized solar cells based on nitrogen-doped titania with excellent stability, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 219 (2-3), 180-187.
- Guo, X. G., Zhou, N. J., Lou, S. J., Smith, J., Tice, D. B., Hennek, J. W., Ortiz, R. P., Navarrete, J. T. L., Li, S. Y., Strzalka, J., Chen, L. X., Chang, R. P. H., Facchetti, A. ve Marks, T. J., 2013, Polymer solar cells with enhanced fill factors, *Nature Photonics*, 7 (10), 825-833.
- Guo, X. Z., Luo, Y. H., Li, C. H., Qin, D., Li, D. M. ve Meng, Q. B., 2012, Can the incident photo-to-electron conversion efficiency be used to calculate short-circuit current density of dye-sensitized solar cells, *Current Applied Physics*, 12, E54-E58.
- Hagfeldt, A. ve Gratzel, M., 1995, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chemical Reviews*, 95 (1), 49-68.

- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L. C., Kloo, L. ve Pettersson, H., 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110 (11), 6595-6663.
- Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K. ve Lund, P., 2010, Device Physics of Dye Solar Cells, *Advanced Materials*, 22 (35), E210-E234.
- Hao, S. C., Wu, J. H., Huang, Y. F. ve Lin, J. M., 2006, Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy*, 80 (2), 209-214.
- Hassanien, A. S., Akl, A. A. ve Saaedi, A. H., 2018, Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, and morphology of BixZn1-xO nanoparticles prepared by sol-gel technique, *Crystengcomm*, 20 (12), 1716-1730.
- Hauch, A. ve Georg, A., 2001, Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 46 (22), 3457-3466.
- Hou, Q. Q., Zheng, Y. Z., Chen, J. F., Zhou, W. L., Deng, J. ve Tao, X., 2011, Visible-light-response iodine-doped titanium dioxide nanocrystals for dye-sensitized solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (11), 3877-3883.
- Jing, L. Q., Sun, X. J., Xin, B. F., Wang, B. Q., Cai, W. M. ve Fu, H. G., 2004, The preparation and characterization of La doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (10), 3375-3382.
- Jose, R., Thavasi, V. ve Ramakrishna, S., 2009, Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2), 289-301.
- Karlsson, K. M., 2011, Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells, Doctoral thesis, comprehensive summary, *KTH Royal Institute of Technology*, Stockholm, 80.
- Kavan, L., Gratzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. ve Scheel, H. J., 1996, Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase, *Journal of the American Chemical Society*, 118 (28), 6716-6723.
- Kay, A. ve Graetzel, M., 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.
- Kay, A. ve Gratzel, M., 1996, Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44 (1), 99-117.
- Keis, K., Magnusson, E., Lindström, H., Lindquist, S.-E. ve Hagfeldt, A., 2002, A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73 (1), 51-58.
- Keshmiri, M., Troczynski, T. ve Mohseni, M., 2006, Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol-gel TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings, *Journal of Hazardous Materials*, 128 (2-3), 130-137.
- Khan, M. I., 2013, A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells.
- Kim, C., Kim, K. S., Kim, H. Y. ve Han, Y. S., 2008, Modification of a TiO<sub>2</sub> photoanode by using Cr-doped TiO<sub>2</sub> with an influence on the photovoltaic efficiency of a dye-sensitized solar cell, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (47), 5809-5814.
- Kim, S. H. ve Park, C. W., 2013, Novel Application of Platinum Ink for Counter Electrode Preparation in Dye Sensitized Solar Cells, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34 (3), 831-836.

- Kwak, D. J., Moon, B. H., Lee, D. K., Park, C. S. ve Sung, Y. M., 2011, Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application, *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 6 (5), 684-687.
- Lan, J. L., Wang, Y. Y., Wan, C. C., Wei, T. C., Feng, H. P., Peng, C., Cheng, H. P., Chang, Y. H. ve Hsu, W. C., 2010, The simple and easy way to manufacture counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Current Applied Physics*, 10, S168-S171.
- Laporte, O. ve F. Meggers, W., 1925, Some rules of spectral structure, p.
- Latini, A., Cavallo, C., Aldibaja, F. K., Gozzi, D., Carta, D., Corrias, A., Lazzarini, L. ve Salvati, G., 2013, Efficiency Improvement of DSSC Photoanode by Scandium Doping of Mesoporous Titania Beads, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (48), 25276-25289.
- Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R. ve Yang, P. D., 2005, Nanowire dye-sensitized solar cells, *Nature Materials*, 4 (6), 455-459.
- Lewis NS, C. G., 2005, Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, *US Department of Energy, Washington DC*.
- Li, B., Wang, L. D., Kang, B. N., Wang, P. ve Qiu, Y., 2006, Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (5), 549-573.
- Li, J. H., Yang, X., Yu, X. D., Xu, L. L., Kang, W. L., Yan, W. H., Gao, H. F., Liu, Z. H. ve Guo, Y. H., 2009, Rare earth oxide-doped titania nanocomposites with enhanced photocatalytic activity towards the degradation of partially hydrolysis polyacrylamide, *Applied Surface Science*, 255 (6), 3731-3738.
- Li, P., Song, C. P., Wang, Z. X., Li, J. Q. ve Zhang, H. Y., 2018, Molecular design towards suppressing electron recombination and enhancing the light-absorbing ability of dyes for use in sensitized solar cells: a theoretical investigation, *New Journal of Chemistry*, 42 (15), 12891-12899.
- Liang, C. H., Hou, M. F., Zhou, S. G., Li, F. B., Liu, C. S., Liu, T. X., Gao, Y. X., Wang, X. G. ve Lu, H. L., 2006, The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  suspension, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (3), 471-478.
- Liu, X. Y., Fang, J., Liu, Y. ve Lin, T., 2016, Progress in nanostructured photoanodes for dye-sensitized solar cells, *Frontiers of Materials Science*, 10 (3), 225-237.
- Lu, X. J., Mou, X. L., Wu, J. J., Zhang, D. W., Zhang, L. L., Huang, F. Q., Xu, F. F. ve Huang, S. M., 2010, Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped  $\text{TiO}_2$  Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer, *Advanced Functional Materials*, 20 (3), 509-515.
- Lu, Z. Y., Jiang, H. Q., Yan, P. P., Li, J. S. ve Wang, Q. Y., 2012, Influences of Tm and N doping on surface properties and photoactivities of anatase- $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *New Materials, Applications and Processes, Pts 1-3*, 399-401, 519-526.
- Ludin, N. A., Mahmoud, A. M. A. A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Sopian, K. ve Karim, N. S. A., 2014, Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 31, 386-396.

- Ma, T. L., Akiyama, M., Abe, E. ve Imai, I., 2005, High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode, *Nano Letters*, 5 (12), 2543-2547.
- Marszalek, M., Nagane, S., Ichake, A., Humphry-Baker, R., Paul, V., Zakeeruddin, S. M. ve Gratzel, M., 2013, Structural variations of D-pi-A dyes influence on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Rsc Advances*, 3 (21), 7921-7927.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K. ve Gratzel, M., 2014, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nature Chemistry*, 6 (3), 242-247.
- Memarian, N., Concina, I., Braga, A., Rozati, S. M., Vomiero, A. ve Sberveglieri, G., 2011, Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (51), 12321-12325.
- Miettunen, K., Vapaavuori, J., Poskela, A., Tiihonen, A. ve Lund, P. D., 2018, Recent progress in flexible dye solar cells, *Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment*, 7 (5).
- Mohiuddin, O., Obaidullah, M. ve Sabah, C., 2018, Improvement in dye sensitized solar cells from past to present, *Optical and Quantum Electronics*, 50 (10).
- Nakayama, K., Kubo, T. ve Nishikitani, Y., 2008, Electrophoretically Deposited TiO<sub>2</sub> Nanotube Light-Scattering Layers of Dye-Sensitized Solar Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (8), 6610-6614.
- Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphrybaker, R., Muller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. ve Gratzel, M., 1993, Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, Cn-, and Scn-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (14), 6382-6390.
- Nazeeruddin, M. K., Pechy, P. ve Gratzel, M., 1997, Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex, *Chemical Communications* (18), 1705-1706.
- Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Liska, P., Cevey, L., Costa, E., Shklover, V., Spiccia, L., Deacon, G. B., Bignozzi, C. A. ve Gratzel, M., 2001, Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (8), 1613-1624.
- Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E. ve Gratzel, M., 2011, Dye-sensitized solar cells: A brief overview, *Solar Energy*, 85 (6), 1172-1178.
- Nikolay, T., Larina, L., Shevaleyevskiy, O. ve Ahn, B. T., 2011, Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells, *Energy & Environmental Science*, 4 (4), 1480-1486.
- Noh, S. I., Bae, K. N., Ahn, H. J. ve Seong, T. Y., 2013, Improved efficiency of dye-sensitized solar cells through fluorine-doped TiO<sub>2</sub> blocking layer, *Ceramics International*, 39 (7), 8097-8101.
- O'Brien, S., Koh, L. H. K. ve Crean, G. M., 2008, ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process, *Thin Solid Films*, 516 (7), 1391-1395.

- Oregan, B. ve Gratzel, M., 1991, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films, *Nature*, 353 (6346), 737-740.
- Ozturk, T., Gulveren, B., Gulen, M., Akman, E. ve Sonmezoglu, S., 2017, An insight into titania nanopowders modifying with manganese ions: A promising route for highly efficient and stable photoelectrochemical solar cells, *Solar Energy*, 157, 47-57.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C. ve Kothari, S., 2011, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15 (3), 1513-1524.
- Peter, L. M., 2007, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (21), 2630-2642.
- Pettersson, H., Gruszecki, T., Bernhard, R., Haggman, L., Gorlov, M., Boschloo, G., Edvinsson, T., Kloo, L. ve Hagfeldt, A., 2007, The monolithic multicell: A tool for testing material components in dye-sensitized solar cells, *Progress in Photovoltaics*, 15 (2), 113-121.
- Pugliese, D., 2014, New insights in Dye-sensitized Solar Cells: novel nanostructured photoanodes, metal-free dye, quasi-solid electrolytes and physics-based modeling.
- Qi, B. Y. ve Wang, J. Z., 2013, Fill factor in organic solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (23), 8972-8982.
- Qian, J. F., Liu, P., Xiao, Y., Jiang, Y., Cao, Y. L., Ai, X. P. ve Yang, H. X., 2009, TiO<sub>2</sub>-Coated Multilayered SnO<sub>2</sub> Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials*, 21 (36), 3663-+.
- Raj, C. C. ve Prasanth, R., 2016, A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 317, 120-132.
- Rekioua, D., Matagne, E., 2012, "Photovoltaic Applications Overview", in Optimization of Photovoltaic Power Systems, 1-29.
- Roslan, N., Ya'acob, M. E., Radzi, M. A. M., Hashimoto, Y., Jamaludin, D. ve Chen, G., 2018, Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 92, 171-186.
- Ryan, M., 2009, Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitised Solar Cells, *Platinum Metals Review*, 53 (4), 216-218.
- Saif, M., 2009, Luminescence based on energy transfer in silica doped with lanthanide titania (Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ln(3+)) [Ln(3+) = Eu<sup>3+</sup> or Dy<sup>3+</sup>], *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 205 (2-3), 145-150.
- Saito, Y., Kitamura, T., Wada, Y. ve Yanagida, S., 2002, Application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to counter electrode in dye-sensitized solar cells, *Chemistry Letters* (10), 1060-1061.
- Sedghi, A. ve Miankushki, H. N., 2012, Influence of TiO<sub>2</sub> Electrode Properties on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (12), 12078-12089.
- Sengupta, D., Das, P., Mondal, B. ve Mukherjee, K., 2016, Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application - A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 60, 356-376.

- Serikov, T. M., Ibrayev, N. K., Smagulov, Z. K. ve Kuterbekov, K. A., 2017, Influence of annealing on optical and photovoltaic properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> films, *Xii International Conference Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials*, 168.
- Shannon, R. D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, 32 (5), 751-767.
- Shen, L. M., Bao, N. Z., Zheng, Y. Q., Gupta, A., An, T. C. ve Yanagisawa, K., 2008a, Hydrothermal splitting of titanate fibers to single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanostructures with controllable crystalline phase, morphology, microstructure, and photocatalytic activity, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (24), 8809-8818.
- Shen, X. L., Xu, W. L., Xu, J., Liang, G. J., Yang, H. J. ve Yao, M., 2008b, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on gel electrolytes containing different alkali metal iodide salts, *Solid State Ionics*, 179 (35-36), 2027-2030.
- Shi, J. W., Zheng, J. T., Hu, Y. ve Zhao, Y. C., 2007, Influence of Fe<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> co-doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2-3), 247-249.
- Shi, J. W., Zheng, J. T. ve Wu, P., 2009, Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), 416-422.
- Sima, C., Grigoriu, C. ve Antohe, S., 2010, Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO, *Thin Solid Films*, 519 (2), 595-597.
- Singh, E. ve Nalwa, H. S., 2015, Graphene-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review, *Science of Advanced Materials*, 7 (10), 1863-1912.
- Smalley, R., 2003, Top ten problems of humanity for next 50 years.
- Song, L., Bin Yang, H., Wang, X., Khoo, S. Y., Wong, C. C., Liu, X. W. ve Li, C. M., 2012, Improved Utilization of Photogenerated Charge Using Fluorine-Doped TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres Scattering Layer in Dye-Sensitized Solar Cells, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 4 (7), 3712-3717.
- Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Ceotto, M., Azzola, M. S., Lo Presti, L., Cerrato, G. ve Falciola, L., 2012, Role of Pr on the Semiconductor Properties of Nanotitania. An Experimental and First-Principles Investigation, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (43), 23083-23093.
- Subramanian, A. ve Wang, H. W., 2012, Effects of boron doping in TiO<sub>2</sub> nanotubes and the performance of dye-sensitized solar cells, *Applied Surface Science*, 258 (17), 6479-6484.
- Sun, Q., Zhang, J., Wang, P. Q., Zheng, J., Zhang, X. N., Cui, Y. Z., Feng, J. W. ve Zhu, Y. J., 2012, Sulfur-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline photoanodes for dye-sensitized solar cells, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4 (2).
- Tabari-Saadi, Y. ve Mohammadi, M. R., 2015, Efficient dye-sensitized solar cells based on carbon-doped TiO<sub>2</sub> hollow spheres and nanoparticles, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 26 (11), 8863-8876.
- Tan, B., Toman, E., Li, Y. G. ve Wu, Y. Y., 2007, Zinc stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (14), 4162-+.

- Tian, H. J., Hu, L. H., Zhang, C. N., Chen, S. H., Sheng, J. A., Mo, L., Liu, W. Q. ve Dai, S. Y., 2011, Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a highly crystallized mesoporous TiO<sub>2</sub> electrode modified by boron doping, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (3), 863-868.
- Tong, Z. F., Peng, T., Sun, W. W., Liu, W., Guo, S. S. ve Zhao, X. Z., 2014, Introducing an Intermediate Band into Dye-Sensitized Solar Cells by W<sup>6+</sup> Doping into TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Photoanodes, *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (30), 16892-16895.
- Tributsch, H., 1972, Reaction Of Excited Chlorophyll Molecules At Electrodes And In Photosynthesis, *Photochemistry and Photobiology*, 16 (4), 261-269.
- Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y. ve Amamiya, T., 1976, Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell, *Nature*, 261 (5559), 402-403.
- Tulloch, G. E., 2004, Light and energy—dye solar cells for the 21st century, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164 (1), 209-219.
- Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J. ve Gratzel, M., 1988, Very Efficient Visible-Light Energy Harvesting and Conversion by Spectral Sensitization of High Surface-Area Polycrystalline Titanium-Dioxide Films, *Journal of the American Chemical Society*, 110 (4), 1216-1220.
- Wang, G. F., Peng, Q. ve Li, Y. D., 2011, Lanthanide-Doped Nanocrystals: Synthesis, Optical-Magnetic Properties, and Applications, *Accounts of Chemical Research*, 44 (5), 322-332.
- Wang, M., Bai, S. L., Chen, A. F., Duan, Y. D., Liu, Q. P., Li, D. Q. ve Lin, Y., 2012a, Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by Sb-doped TiO<sub>2</sub> photoanode, *Electrochimica Acta*, 77, 54-59.
- Wang, M. K., Gratzel, C., Zakeeruddin, S. M. ve Gratzel, M., 2012b, Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Energy & Environmental Science*, 5 (11), 9394-9405.
- Wang, P., Klein, C., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S. M. ve Gratzel, M., 2005a, A high molar extinction coefficient sensitizer for stable dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (3), 808-809.
- Wang, X. F., Xiang, J. F., Wang, P., Koyama, Y., Yanagida, S., Wada, Y., Hamada, K., Sasaki, S. ve Tamiaki, H., 2005b, Dye-sensitized solar cells using a chlorophyll a derivative as the sensitizer and carotenoids having different conjugation lengths as redox spacers, *Chemical Physics Letters*, 408 (4-6), 409-414.
- Wang, Y. Q., Cheng, H. M., Zhang, L., Hao, Y. Z., Ma, J. M., Xu, B. ve Li, W. H., 2000, The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 151 (1-2), 205-216.
- Wu, J. H., Lan, Z., Lin, J. M., Huang, M. L., Huang, Y. F., Fan, L. Q., Luo, G. G., Lin, Y., Xie, Y. M. ve Wei, Y. L., 2017, Counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *Chemical Society Reviews*, 46 (19), 5975-6023.
- Xu, A. W., Gao, Y. ve Liu, H. Q., 2002, The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 207 (2), 151-157.
- Y. Zhang, Q., F. Yang, G. ve H. Jiang, Z., 2007, Cooperative downconversion in GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:RE<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> (RE=Pr, Tb, and Tm), p.



- Ye, Q. L., Yang, X. X., Li, C. L. ve Li, Z. Q., 2013, Synthesis of UV/NIR photocatalysts by coating TiO<sub>2</sub> shell on peanut-like YF<sub>3</sub>:Yb,Tm upconversion nanocrystals, *Materials Letters*, 106, 238-241.
- Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C. Y., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diao, E. W. G., Yeh, C. Y., Zakeeruddin, S. M. ve Gratzel, M., 2011, Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, *Science*, 334 (6056), 629-634.
- Yen, W. M., Shionoya, S. ve Yamamoto, H., 2006, Practical applications of phosphors, p.
- Yeoh, M. E. ve Chan, K. Y., 2017, Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review, *International Journal of Energy Research*, 41 (15), 2446-2467.
- Yu, H., Zhang, S. Q., Zhao, H. J., Will, G. ve Liu, P. R., 2009, An efficient and low-cost TiO<sub>2</sub> compact layer for performance improvement of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 54 (4), 1319-1324.
- Zalas, M. ve Klein, M., 2012, The Influence of Titania Electrode Modification with Lanthanide Ions Containing Thin Layer on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*.
- Zhang, J., Peng, W. Q., Chen, Z. H., Chen, H. ve Han, L. Y., 2012, Effect of Cerium Doping in the TiO<sub>2</sub> Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (36), 19182-19190.
- Zhang, J. F., Zhou, P., Liu, J. J. ve Yu, J. G., 2014, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (38), 20382-20386.
- Zhang, Q. F. ve Cao, G. Z., 2011, Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Today*, 6 (1), 91-109.
- Zhang, X., Liu, F., Huang, Q. L., Zhou, G. ve Wang, Z. S., 2011, Dye-Sensitized W-Doped TiO<sub>2</sub> Solar Cells with a Tunable Conduction Band and Suppressed Charge Recombination, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (25), 12665-12671.
- Zhou, H. Z., Wu, L. Q., Gao, Y. R. ve Ma, T. L., 2011, Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 219 (2-3), 188-194.
- Zhou, W. Y. ve He, Y. C., 2012, Ho/TiO<sub>2</sub> nanowires heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic properties by hydrothermal synthesis method, *Chemical Engineering Journal*, 179, 412-416.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Mehmet GÜMÜŞ  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : İstanbul – 04.05.1986  
**Telefon** : 0546 216 27 03  
**Faks** :  
**e-mail** : [gumusmehmetgumus@gmail.com](mailto:gumusmehmetgumus@gmail.com)

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Meram Anadolu Lisesi, Meram ,KONYA	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Meram, KONYA	2008
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	
Doktora	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009-2014	Ilgın Yunus Emre O.O.	Matematik Öğrt.
2014-	Karatay Kurtuluş O.O.	Matematik Öğrt.

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

1- Mehmet Gümüş, Berna Gülveren, Besime Bilgiç, Teoman Öztürk, Ahmet Emre Kavruk, Mücahit Yılmaz, “Application Of Holmium (Ho<sup>+3</sup>) Doped TiO<sub>2</sub> Photoanodes To Improve Photovoltaic Performance Of Dye Sensitized Solar Cells” International Symposium for Environmental Science and Engineering Research (ISESER) Konya, Turkey, 25-27 May, 2019 (Oral Presentation / Abstract)