



VANADYUM PENTAOKSİT FOTOANOT MALZEMESİNİN NANOKRİSTAL TiO_2
TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Damla EREKLER

Yüksek Lisans Tezi

Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Ocak - 2019

VANADYUM PENTAOKSİT FOTOANOT MALZEMESİNİN NANOKRİSTAL TiO₂
TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Damla EREKLER

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca

Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Ocak-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Damla EREKLER'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "VANADYUM PENTAOKSİT FOTOANOT MALZEMESİNİN NANOKRİSTAL TiO₂ TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

11/01/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

.....

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Anabilim Dalı Başkanı, Nanoteknoloji Anabilim Dalı



Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ (Danışman)

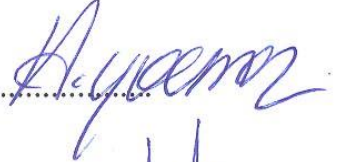
Danışman, Nanoteknoloji Anabilim Dalı



Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi



Prof. Dr. Cihangir DURAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi



Doç. Dr. Mustafa TUNCER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığımı ve benzerlik oranının % 2. çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.


Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ


Damla EREKLER

VANADYUM PENTAOKSİT FOTOANOT MALZEMESİNİN NANOKRİSTAL TiO₂ TABANLI GÜNEŞ PİLLERİNİN FOTOVOLTAİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Damla EREKLER

Nanoteknoloji, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılmak amacıyla üretilen ve ticari V₂O₅ tozların hücre verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. V₂O₅ tabanlı fotoanot elektrotlar üretilmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Fotoanot elektrotların, sıyırma yöntemiyle pasta uygulamasında yaklaşık 15 µm kalınlığında filmler elde edilmiştir. Sol jel yöntemiyle ince film kaplanan numunelerde ise döndürerek kaplama (1200 devir/dk.) metodu kullanılarak birkaç mikron kalınlıkta filmler üretilmiştir. İnce filmlerin kristal yapı analizleri X-Işını Kırınımı Difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda istenilen fazların yapıda olduğu tespit edilmiştir. Üretilen ve ticari V₂O₅ tozlara tane boyut analizi yapılmıştır. Üretilen V₂O₅ tozun, ticari V₂O₅ toz boyutu olan 95,3 µm'den 43 µm'ye indirilebildiği görülmüştür. Filmlerin optik geçirgenlik özelliği ise UV-Vis Spektrofotometre ile belirlenmiştir. Üretilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları (E_g), soğurma spektrumundan hesap edilmiştir. FTO cam üzerine kaplanan filmlerin E_g değerleri indirekt geçiş için TiO₂ pasta kaplı numune de 3,34 eV iken, V₂O₅ içeren farklı numuneler için (2-3,05 eV) aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisi ve mikroyapısı Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile görüntülenmiştir.

Optik ölçümleri tamamlanan filmler boya duyarlı güneş piline dönüştürülerek, oluşan pilin fotovoltaik özellikleri (açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), dolum faktörü (FF) ve verimlilik (% η)) ölçülerek belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilere göre, vanadyum pentaoksit tabanlı numunelerin verimliliklerinin katkı maddesi oranına göre değiştiği (% verimlilik 0,04 – 1,25 arasında) saptanmıştır. Bununla birlikte TiO₂ pasta kaplanan fotoanotlarda, V₂O₅ tabanlı numunelerle aynı deneysel yöntemler kullanılmış olup, %5,6 verimlilik değeri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya duyarlı güneş pilleri, Fotoanot, Fotovoltaik verimlilik, Vanadyum pentaoksit, Sol-jel ve pasta kaplama.

**THE EFFECT OF VANADIUM PENTOXIDE PHOTOANODES MATERIALS IN
NANOCRYSTALLINE TiO₂ BASED DYE SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC) ON
PHOTOVOLTAIC PROPERTIES**

Damla EREKLER

Nanotechnology, M. S. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

SUMMARY

In this thesis, Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) prepared from vanadium oxide powder was investigated. V₂O₅ photoanode thin films were obtained by paste with 15 µm thickness and also a few microns thick thin films were prepared spin coating (1200 rev/min.).

The crystal structure and phases of thin films were determined by x-ray diffraction (XRD) and particle size of synthesized and commercial powders were measured by particle size analyzer. The size of particles was reduced from 95 to 43 µm by grinding. The optical transmittance were determined by UV-Vis Spectrometry to obtain band gap (E_g) of thin films. Band gap of FTO glass coated with TiO₂ thin films was 3,34 eV but the one coated with V₂O₅ exhibited around 2-3.05 eV. The microstructure and morphology of films were detected by Scanning Electron Microscopy (SEM).

The components of solar cell were used to obtain complete battery measured for photovoltaic properties such as open circuit (V_{oc}), short circuit (I_{sc}), filling factor (FF) and efficiency (% η). According to results, the addition of vanadium oxide into TiO₂ based DSSC has varied with efficiency from %00.4 to 1.25. In the meantime, the efficiency of DSSC with full TiO₂ was revealed 6% without V₂O₅ addition.

Keywords: Dye sensitized solar cell, Photoanodes, Photovoltaic, Efficiency, Vanadium penta oxide, Sol-gel

TEŞEKKÜR

Nanoteknoloji alanında kendisinden aldığım kıymetli derslerle bu alandaki bilgi birikimimi arttıran ve nanoteknoloji alanını bana sevdiren, tez çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini benden esirgemeyen, ihtiyacım olan her türlü olanağı bana sağlayan saygıdeğer hocam Prof.Dr. Hasan GÖÇMEZ'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarımın özellikle araştırma ve deney aşamasında yardımlarını esirgemeyen Seher ÇETİN'e teşekkür ederim.

Paylaştığı fikirleriyle her zaman yanımda olan sevgili dostum Berna TOSUN'a ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen, beni sevgiyle büyüten, her zaman arkamda olduklarını bildiğim ve varlıklarından güç aldığım sevgili anne ve babama tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Güneş Enerjisi	3
2.2. Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	4
2.3. Güneş Pilleri ve Çeşitleri	6
2.3.1. Birinci nesil güneş pilleri	6
2.3.2. İkinci nesil güneş pilleri	7
2.3.3. Üçüncü nesil güneş pilleri	7
2.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)	9
2.4.1. Çalışan elektrot (Anot)	9
2.4.2. Karşıt elektrot (Katot)	10
2.4.3. Duyarlılaştırıcı (Boya).....	10
2.4.4. Elektrolit.....	12
2.4.5. DSSC'nin çalışma prensibi	13
2.5. Geçiş Metalleri	15
2.6. Yarı İletken Oksitler.....	17
2.6.1. TiO_2 'nin kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
2.6.2. V_2O_5 'in kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	19
2.7. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	25
2.7.1. Kimyasal kaplama yöntemleri.....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1. Boya Duyarlılaştırılmış Güneş pilleri.....	35
3.1.1. Saydam iletken oksit (SiO) kaplı elektrotlar	35
3.1.2. Deneyleerde kullanılan malzeme ve kimyasallar.....	35

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.3. Anot cam altlığın kaplama işlemi için hazırlanması	36
4. İNCE FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ	38
4.1. Kaplama için Pastanın Hazırlanması	38
4.2. Pastanın Sıyırma Yöntemiyle Anot Cam Altlığa Kaplanması	39
4.3. V_2O_5 (Vanadyum Pentaoksit) Tozun Üretilmesi	40
4.4. Ticari V_2O_5 Tozunun Pastaya Eklenmesi	42
4.5. Üretilen V_2O_5 Tozunun Pastaya Eklenmesi	44
4.6. Ticari V_2O_5 Tozundan Süspansiyon Çözelti Hazırlanması	46
4.7. Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Ticari V_2O_5 Süspansiyon Çözeltisinden İnce Film Oluşturulması.....	48
4.8. Üretilen V_2O_5 Tozundan Süspansiyon Çözelti Hazırlanması.....	49
4.9. Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Üretilen V_2O_5 Tozun Süspansiyon Çözeltisinden İnce Film Oluşturulması	51
5. BOYA DUYARLILAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLİNDEKİ ANOT-KATOT ELEKTROTLARIN BİRLEŞTİRİLMESİ	53
5.1. Boya Çözeltisinin Hazırlanması ve FTO Anot Cam Altlıkların Boyada Bekletilmesi	53
5.2. Anot-Katot Elektrotların Birleştirilmesi.....	55
5.3. Birleştirilen Pile Elektrolit Enjekte Edilmesi	56
5.4. Fotovoltaik Karakterizasyon	57
6. KARAKTERİZASYON	59
6.1. Üretilen İnce Film Kaplamaların XRD (X Işını Kırınımı Difraksiyonu) Analizleri	59
6.2. Üretilen İnce Film Kaplamaların SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri	63
6.2.1. TiO_2 pasta kaplı ince filmlerin mikroyapıları.....	63
6.2.2. Ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan ince film kaplamaların mikroyapıları	64
6.2.3. Ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek oluşturulan ince film kaplamaların mikroyapıları	67

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2.4. Ticari (P) ve Üretilen (N) V ₂ O ₅ tozlarının TiO ₂ pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları.....	71
6.3. Ticari V ₂ O ₅ ve Üretilen V ₂ O ₅ Tozların Tane Boyut Analizi	74
6.4. Üretilen İnce Filmlerin UV-Visible Spektrofotometre Analizi.....	77
6.5. Üretilen Boya Duyarlı Güneş Pillerinin % Verimlilik Analizleri	81
7. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR DİZİNİ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Boya duyarlı güneş hücresi çalışma prensibi	15
2.2. Boya duyarlı güneş hücresi.	15
2.3. TiO ₂ 'nin polimorfları a) Rutil b) Anataz c) Brokit	18
2.4. VO ₂ 'nin kristalografik yapıları	21
2.5. V ₂ O ₃ 'ün kristal yapıları	22
2.6. Sık rastlanan Vanadyum Oksit türleri ve genel özellikleri.....	22
2.7. V ₆ O ₁₃ kristal yapıları.....	23
2.8. V ₂ O ₅ 'in kristal yapısı	24
2.9.Çeşitli sol jel türevli ürünlerin şematik gösterimi	27
2.10. Döndürerek kaplama süreçleri	29
2.11. Daldırarak kaplama süreçleri	30
3.1. Avometre ile aktif yüzey tayini.....	37
3.2. Maskeleme yapılan anot FTO cam altlıklar.	37
4.1. Pastanın hazırlanması ve kaplanması akım şeması.	38
4.2. Pastanın sıyırma yöntemiyle FTO anot cam altlığa kaplanması.	39
4.3. Kaplama işlemi tamamlanmış FTO anot cam altlıklar.....	39
4.4. Sinterlenmiş pasta kaplı FTO anot cam altlıklar.	40
4.5. Tozun üretim akım şeması.	41
4.6. Çözeltinin renk değişimleri.	41
4.7. Ticari V ₂ O ₅ (Vanadyum Pentaoksit) tozu.	42
4.8. Fırından çıkan V ₂ O ₅ (Vanadyum Pentaoksit) tozu.	42
4.9. Ticari V ₂ O ₅ tozunun pastaya eklenmesini gösteren akım şeması.	43
4.10. Ağırlıkça %1,%3,%5 ticari vanadyum pentaoksit tozların pastaya eklenmesi.	44
4.11. Üretilen V ₂ O ₅ tozunun pastaya eklenmesini gösteren akım şeması.....	45
4.12. Ağırlıkça %1,%3,%5 oranlarında üretilen vanadyum pentaoksit tozun pastaya eklenmesi	45
4.13. Ağırlıkça %1,%3,%5 oranlarında pastaya eklenen vanadyum pentaoksitli numuneler... ..	46
4.14. Ticari V ₂ O ₅ tozundan süspansiyon çözelti hazırlanması ve kaplama aşaması akım şeması.	47
4.15. Ticari V ₂ O ₅ tozundan hazırlanan süspansiyon çözelti.	47
4.16. Kullanılan POLOS Spin 150 marka cihaz.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17. Ticari V_2O_5 tozunun süspansiyon çözeltisinin kaplama işlemi.	49
4.18. Üretilen V_2O_5 tozundan süspansiyon çözelti hazırlanması ve kaplama aşaması akım şeması.	50
4.19. Üretilen V_2O_5 tozundan hazırlanan süspansiyon çözelti.	50
4.20. Üretilen V_2O_5 tozunun süspansiyon çözeltisinin kaplama işlemi.	51
4.21. Numunelerin etüv sonrası görüntüsü. (yeşil olanlar üretilen tozdan, turuncu olanlar ticari tozdan yapılan kaplamalar).....	52
4.22. Numunelerin fırın sonrası görüntüsü.	52
5.1. Boya çözeltisi.....	54
5.2. Boya çözeltisi içerisinde bekletilen ince film kaplı anot altlıklar.	54
5.3. Boya çözeltisinden çıkarılmış ince film kaplı anot altlıklar.....	55
5.4. Birleştirilen anot ve katot elektrotların alt ve üst yüzeylerinin görüntüsü.	56
5.5. Elektrolitin enjekte edilmesi.	57
5.6. Deliğin termoplastik conta ile kapatılması.....	57
5.7. Güneş simülatörü ve Keithley 2400 kaynak ölçer cihazı.....	58
6.1. TiO_2 pasta ve ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek hazırlanmış kaplamaların (500 °C) XRD faz analizleri.	59
6.2. TiO_2 pasta ve ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 tozu eklenerek hazırlanmış olan kaplamaların (500 °C) XRD faz analizleri.....	61
6.3. TiO_2 pasta üzerine üretilen V_2O_5 tozu (N) ve ticari V_2O_5 tozunun (P) kaplanmasıyla oluşturulan numunelerin (475°C) XRD faz analizleri.	62
6.4. TiO_2 pasta kaplanan ince filmlerin SEM mikroyapı görüntüleri.	64
6.5. Ağırlıkça %1 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve EDX analizi.	65
6.6. Ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerde mikroyapıları ve EDX analizi.	66
6.7. Ağırlıkça %5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve EDX analizi.	67
6.8. Ağırlıkça %1 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. Ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama.....	69
6.10. Ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama.....	70
6.11. Ticari V_2O_5 tozunun TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları ve EDX analizi.	72
6.12. Üretilen V_2O_5 tozun TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları ve EDX analizi.	73
6.13. İnce film kaplamaların kaplama kalınlıklarını gösteren mikroyapı analizi.....	74
6.14. Ticari V_2O_5 (P kodlu numune) tozunun tane boyut analiz grafiği.....	75
6.15. Üretilen V_2O_5 (N kodlu numune) tozunun tane boyut analiz grafiği.	76
6.16. TiO_2 pasta kaplı ince filme ait optik bant aralık grafiği.	78
6.17. Ticari V_2O_5 (P kodlu numune) tozundan ağırlıkça %1,%3,%5 TiO_2 pastaya eklenerek oluşturulan ince filmlerin optik bant aralık grafiği.	79
6.18. Üretilen V_2O_5 (N kodlu numune) tozundan ağırlıkça %1,%3,%5 TiO_2 pastaya eklenerek oluşturulan ince filmlerin optik bant aralıklarını gösteren grafik.	80
6.19. TiO_2 pasta üzerine üretilen ve ticari V_2O_5 tozlarından kaplanarak oluşturulan ince filmlerin optik bant aralık grafiği.....	81
6.20. Boya duyarlı güneş pilinin Keithley 2400 Source-Meter cihazında verimlilik değerlerinin belirlenmesi sırasındaki deney düzeneği.	82
6.21. Üretilen TiO_2 pasta kaplı fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi.	83
6.22. Ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V_2O_5 tozu (P) eklenerek üretilen fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi.....	83
6.23. Ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 tozu (N) eklenen ve bu fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi.....	85
6.24. TiO_2 pasta üzerine üretilen (N) ve ticari (P) V_2O_5 tozlarının kaplanmasıyla oluşan güneş pillerinin akım-voltaj eğrileri.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Farklı yapılara sahip TiO ₂ polimorfların bazı özellikleri	19
3.1. Kullanılan cam elektrotların (%) geçirgenlik, iletkenlik, kalınlık, ebat değerleri.....	35
3.2. Deneylerde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları.....	36
6.1. Ticari V ₂ O ₅ (P kodlu numune) tozunun hacim yoğunluğu ve tanecik boyutu.	75
6.2. Üretilen V ₂ O ₅ (N kodlu numune) tozunun hacim yoğunluğu ve tanecik boyutu.....	76
6.3. Ticari (P) ve Üretilen (N) kodlu V ₂ O ₅ toz numunelerin tane boyut değerleri (µm).	76
6.4. TiO ₂ pasta, ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V ₂ O ₅ tozu (P) eklenmiş boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri.....	84
6.5. Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri.....	85
6.6. Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
AM	Hava Kütlesi
A°	Angström
°C	Santigrat
K	Kelvin
W	Watt
TWh	Terawatt saat
TW	Terawatt
MW	Megawatt
kW	Kilowatt
GWp	Gigawatt peak
°	Derece
I	Akım
V	Voltaj
rpm	Dönüş hızı
ohm/sq	İletkenlik
g/cm ³	Yoğunluk
e ⁻	Elektron
W/m ²	Işınım
mA/cm ²	Akım
η	Verim
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
Mm	Milimetre
Cm	Santimetre
C	Karbon
O	Oksijen
V	Vanadyum
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
CdTe	Kadmiyum Tellürid
PbSe	Kurşun Selenid

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler

TiO ₂	Titanyum dioksit
VO ₂	Vanadyum dioksit
V ₂ O ₃	Vanadyum seskioksit
V ₂ O ₅	Vanadyum pentaoksit
V ₆ O ₁₃	Vanadyum Oksit
NH ₄ VO ₃	Amonyum metavanadat

Açıklama

Kısaltmalar

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Pili
EDX	Elektron Saçınımlı X Işınları Spektrometresi
E _g	Bant Aralığı
eV	Elektron volt
FF	Doluluk Faktörü
FTO	Florin Katkılı Kalay Oksit
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Orbital
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Orbital
MIT	Metal Yalıtkan Faz Geçişi
NIR	Yakın Kızılötesi
OPEC	Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü
PV	Fotovoltaik
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO	Saydam İletken Oksit
SMT	Yarıiletken Metal Faz Geçişi
TCO	Şeffaf İletken Oksit
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür
V _{oc}	Açık Devre Voltajı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**Kısaltmalar**

XRD

 I^-/I_3^- **Açıklama**

X Işını Difraksiyonu

İyodür/ Triiyodür redoks çifti



1. GİRİŞ

Max Planck'a göre enerji, bir sistemin harici harekete geçme kabiliyeti olarak tanımlanır. Bu bağlamda enerji çeşitleri; mekanik (potansiyel veya kinetik enerji), termik, elektrik ve kimyasal enerji, nükleer enerji ve güneş enerjisidir (Kaltschmitt vd., 2007). 21.yüzyılda karşılaşılan en büyük problemin enerji sorununun üstesinden gelmek olduğuna inanılmaktadır. Dünya nüfusu hızla büyümekte ve enerji talebi sürekli artmaktadır. Bazı araştırmalar bugün dünyada yaşayan 7 milyar insan nüfusunun 2040 yılı civarında 9 milyar olmasını öngörmektedir. Artan bu nüfusun enerji ihtiyacı da buna paralel olarak artacak, bu da küresel enerji talebini arttıracaktır (Jäger vd., 2014). Enerji, Türkiye'nin en önemli kalkınma önceliklerinden biridir. Bir ülkenin kalkınma düzeyi doğrudan ekonomik ve sosyal seviyeyle ilgilidir. Enerji, bu gelişim seviyesinde aktif rolü oynayan en önemli faktörlerden biridir. Sürdürülebilir kalkınmanın şartı olan enerji, güvenilir ekonomik koşullar ve çevresel faktörler göz önüne alındığında sanayileşmeye ve toplumların genel gelişimine büyük katkılarda bulunabilir. Nüfus artışı, sanayileşme, kentleşme ve dünyadaki teknolojik gelişmelere paralel olarak, enerji talebi hızla artmaktadır. Enerji kullanım miktarı, gelişmekte olan ülkelere ekonomik büyüklük, yaşam kalitesi ve sosyal kalkınmanın önemli göstergelerinden biridir. Türkiye, enerji tüketiminin önemli bir bölümünü oluşturan petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtlara büyük ölçüde bağımlıdır. Bu kaynakların enerji tüketimindeki payı yaklaşık %57'dir (Kok ve Benli, 2017). Türkiye hala ana enerji tüketiminin yaklaşık %60' ını ithal enerji kaynaklarından sağlamaktadır. Son 15 yılda Türkiye önemli bir ekonomik büyüme kaydetti. Bu dönemde Türkiye ekonomisi yıllık ortalama %4,85 oranında büyümüştür. Bu büyümeye paralel olarak enerji talebi yılda yaklaşık %6 - %8 oranında artmıştır. Türkiye, kömür, petrol, doğalgaz, hidro, jeotermal, biyokütle, güneş, rüzgâr gibi geniş bir enerji kaynağına sahiptir. Ülkedeki elektrik üretiminde kullanılan petrol, doğalgaz ve kömürün artan enerji taleplerini karşılayamadığı açıktır. Türkiye, fosil temelli enerji tüketiminin büyük bir kısmını ithal etmektedir. Örneğin, doğal gazın ve kömürün elektrik üretimindeki payı sırasıyla %32,5 ve %29' dur. Bu gazın ve kömürün çok büyük kısmı ithal edilmektedir. Bu da Türkiye' nin enerji alanında önemli derecede bağımlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte fosil yakıtlar tüketiminin çevre ve ekoloji üzerindeki olumsuz etkileri de ayrı bir sorundur. Fosil esaslı kaynakların bu olumsuz etkisini azaltmanın en önemli yöntemlerinden biri şüphesiz ki yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaktır (Benli, 2016). Yüksek karbondioksit emisyon seviyelerinin küresel ısınma etkisine neden olduğu inkar edilemez bir gerçektir. Bu nedenle

düşük karbon emisyon teknolojileri, sürdürülebilir enerji gelişiminde dikkat çekicidir. Son zamanlarda, büyük karbon-hidrojen kaynakları olan ülkeler de yenilenebilir enerji potansiyelinin artmasına odaklanılmıştır. Bu eğilim sadece çevre şartlarından değil, aynı zamanda ekonomik taleplerden de kaynaklanmaktadır. Örneğin; petrol zenginliğine sahip olan ülkelere Nijerya, elektrik üretimindeki yenilenebilir enerji kaynaklarının miktarını artırmayı önemli ölçüde planlamıştır. Diğer araştırmalar, doğalgazdan zengin ülkelere biri olan Katar'da rüzgârdan elektrik üretimi maliyetinin fosil yakıt kaynaklarına kıyasla olumlu olduğunu gösterdi. Son dönemde, Rusya'da, yenilenebilir enerji pazarında yatırım yapılmasını kolaylaştırmak için çeşitli yapısal ve piyasa değişiklikleri yapmıştır (Vidadili vd., 2017). Türkiye aslında bu kaynakların bir kısmını etkili bir şekilde kullanmaktadır. Örneğin; yenilenebilir kaynaklardan gelen elektrik, 2015 yılında toplam üretimin %32,3'ünü oluşturuyordu.

Elektrik üretiminde yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidroelektrik enerji (toplam elektrik üretiminin 66,9 TWh veya %25,8'i), rüzgâr enerjisi (11,6 TWh veya %4,4), jeotermal enerji (3,4 TWh veya %1,3), biyoyakıtlar ve atıklar (1,5 TWh veya %0,6) ve güneş enerjisi (0,4 TWh veya %0,2). Türkiye su ısıtma amaçlı güneş panelleri kullanımında dünyadaki ilk dört arasında yer almaktadır (Kok ve Benli, 2017). Dünya $1,75 \times 10^{17}$ W'luk enerjiyi güneşten alır ve bu da dünyanın yıllık enerji talebini karşılamak için yeterlidir (Błaszczuk, 2017). Bu sebeple güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içinde büyük bir öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasının esas konusu, Sol jel ve Pechini üretim yöntemleri kullanılarak V_2O_5 temelli nanokompozitlerden anot elektrotlar üretebilmektir. Üretilen anot elektrotlar kullanılarak boya, elektrolit ve katot elektrotlarla birleştirilip boya duyarlı güneş pillerini oluşturmaktır. Bu tez çalışması, oluşturulan boya duyarlı güneş pillerinin fotovoltaik ve karakterizasyon özelliklerinin incelenmesini de kapsamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Güneş Enerjisi

Güneş; Dünyamıza yakın, ısı ve ışık kaynağı olan bir G2 yıldızı türüdür. %70 Hidrojen, %28 Helyum, %2 diğer elementlerden oluşur. Esasen bir gaz bulutu olmakla birlikte, yerçekimi kuvvetleri tarafından bir araya getirilmiş büyük bir nesnedir. Çapı $1,39 \times 10^7$ metre ve $1,989 \times 10^{30}$ kilogram kütlesi ile Güneş, sistemimizdeki toplam kütleinin %99,8' ini oluşturur. Güneş merkezinde $15,6 \times 10^5$ K sıcaklık ve 25×10^{10} atmosferin üzerindeki basınçlarla, nükleer füzyon işlemlerinin gerçekleşmesine izin vererek, çok yüksek seviyelere ulaşır ve böylece enerji üretir (Krebs, 2008). Güneş, Dünyamızın yüzeyinde gerçekleşen hemen hemen tüm süreçler için enerji kaynağıdır. Rüzgâr, güneş ışınlarıyla indüklenen atmosferdeki sıcaklık farkının bir sonucudur. Dalgalar rüzgâr tarafından üretilir. Bulutlar ve yağmur, başlangıçta güneş ışığına bağlı suyun buharlaşmasıyla oluşur (Jäger vd., 2014).

Güneş Dünyadaki enerjinin %99,9'undan fazlasını enerjiye dönüştürür. Dünya üzerindeki güneş radyasyonu olayı atmosferde zayıflar ve kısmen diğer enerji biçimlerine (rüzgâr, hidro enerji vb.) dönüştürülür (Kaltschmitt vd., 2007). Güneş Enerjisi, güneş ışığını elektrığe dönüştürebilen bir enerji çeşididir. Eğer bu enerji doğrudan cihazlarla yarı iletken malzemelere dayalı olarak elektrik enerjisine dönüştürülürse buna Fotovoltaik (PV) denmektedir.

Fotovoltaik terimi Yunanca kelime φως (phos) ve elektrığe atıfta bulunan, pili icat eden İtalyan Fizikçi Alessandro Volta'dan gelen -Volt kelimesinden oluşur (Jäger vd., 2014). Fotovoltaik cihazlar, ışık enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çevirir ve kullanım amacı, güneşten gelen ışık enerjisinin toplanmasıdır. Fotovoltaik cihazlar, Güneş Hücreleri olarak da adlandırılmaktadır. Fotovoltaik cihazlar çalıştıklarında sessizdirler ve fonksiyonlarıyla ilişkili hiçbir mekanik hareketleri yoktur. Işık altında çalışırlar. Kimyasal veya mekanik yollarla doğrudan tüketilen veya depolanabilen bir elektrik akımı üretirler (Krebs, 2008). Güneş ışığı ısıya da dönüştürülebilir. Bu ısı, su ısıtma, binaların ısıtılması ve soğutulması için kullanılır. Isı ve elektrik üretiminin yanında, güneş enerjisi kimyasal enerjiye de dönüştürülebilir. Güneş enerjisi yakıtları üretmek için, fotovoltaik ve yenilenebilir yakıt hücreleri kombine edilebilir. Buna ek olarak, güneş ışığı fotoelektrokimyasal cihazları kullanarak doğrudan yakıtlara da dönüştürülebilir (Jäger vd., 2014).

Dünyanın güneşe maruz kalan tarafı güneşten yaklaşık $1,2 \times 10^5$ TW enerji alır; bu da 2004 yılında tüketilen enerjinin yaklaşık 10000 katını oluşturur. Yalnızca bu bilgi bile güneş enerjisinin eşsiz bir enerji kaynağı ve çalışma konusu olduğunu gözler önüne sermektedir (Krebs, 2008).

2.2. Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

İnsanlar M.Ö 7. yüzyılda güneş ışığını yoğun hale getirmek için büyüteç aynaları kullanarak bununla ateş yakıyorlardı. Daha sonra antik Yunanlılar ve Romalılar aynaları aynı amaçla kullandılar. 18. yüzyılda İsviçreli Fizikçi Horace-Bénédict de Saussure bir tür minyatür yeşil ev olan ısı tuzakları kurdu. Bir cam kutudan oluşan sıcak kutuları, daha büyük bir cam kutu içerisinde inşa etti ve bu toplamda beş kutuya kadar çıktı. Doğrudan güneş ışınlarına maruz bırakıldığında, en içteki kutudaki sıcaklık $108^{\circ} C$ ye kadar yükselebiliyor; bununla su kaynatılıp yemek pişirilebiliyordu. Bu kutular Dünya'nın ilk güneş toplayıcıları olarak görülebilirler. 1839 yılında 19 yaşındaki Fransız Fizikçi Alexandre-Edmond Becquerel, fotovoltaik etkiyi keşfetti. Bu etkiyi bir elektrolite yerleştirilmiş iki platin elektrottan yapılmış elektrolitik bir hücrede gözlemlendi. Bu elektrolit, elektrik ileten bir çözücüdür; Becquerel deneyinde asidik bir solüsyonda çözülmüş gümüş klorürü kullandı. Becquerel, kurulumu güneş ışığı ile aydınlatıldığında hücrenin akımının arttığını gözlemlendi. 1860'lı ve 1870'li yıllarda, Fransız mucidi Augustin Mouchot, Dünya'nın ilk parabolik güneş kollektörünü kullanarak güneş enerjili buhar motorları geliştirdi. Mouchot'un motivasyonu kömür kaynaklarının sınırlı olduğuna inanmasıydı. O zamanda, kömür, buharlı motorlar için enerji kaynağıydı. Bununla birlikte kömür daha ucuz hale geldiğinde, Fransız Hükümeti, güneş enerjisinin çok pahalı olduğuna karar verdi ve Mouchot'in araştırmasına fon sağlamaktan vazgeçti. 1876'da, İngiliz doğa filozofu William Grylls Adams, öğrencisi Richard Evans Day ile birlikte, fotovoltaik etkiyi bir Platin ve yarı iletken selenyuma dayalı olarak göstermişler, ancak çok düşük bir performansa ulaşmışlardı. Yedi yıl sonra, Amerikan Mucidi Charles Fritts, altın-selenyum bileşimine dayanan bir PV cihazı yapmayı başardılar. Bu cihazın enerji dönüşüm verimliliği % 1 idi. 1887'de Alman Fizikçi Heinrich Hertz, foto-elektrik etkisini keşfetti. Bu etkinin, elektronları maddenin bağımlı bir eşik frekansından daha kısa bir dalga boyu ile ışığı emen bir materyalden yayıldığı keşfedildi.

1905 yılında Albert Einstein, ışık enerjisinin kantitatif olarak taşınacağını varsayarak fotoelektrik etkiyi açıkladığı bir makale yayınladı. Günümüzde bunlara fotonlar diyoruz (Einstein, 1905). 1918'de Polonyalı Kimyager Jan Czochralski, yüksek kalitede kristalin

materyallerin üretilmesi için bir yöntem icat etti. Günümüzde bu yöntem, yüksek kaliteli silikon güneş pilleri üretmek için oldukça önemlidir. C-Si teknolojisinin gelişimi 20. yüzyılın ikinci yarısında başladı. 1953'te Amerikalı Kimyager Dan Trivich, farklı bant aralığı olan malzemeler için güneş pili performansı üzerine teorik hesaplamalar yapan ilk kişi oldu. Güneş pillerinin bugünkü gelişimi, Birleşik Devletler'deki Bell Laboratuvarlarında başladı. 1954'te Bilim Adamları Daryl M. Chapin, Calvin S.Fuller ve Gerald L. Pearson, yaklaşık % 6'lık bir verimlilikle silikon tabanlı bir güneş pili ürettiler (Chapin vd., 1954). Aynı yıl, Reynolds ve arkadaşları Kadmiyum Sülfid (CdS), bir II-VI yarı iletkeni için fotovoltaiik etkiyi bildirdiler (Reynolds vd., 1954). 1950' lerin ortalarında ve sonlarında birkaç Şirket ve Laboratuvar, Dünya'da yörüngedeki uyduları çalıştırmak için silikon tabanlı güneş pilleri geliştirmeye başladılar. Bunlar arasında RCA Corporation, Hoffman Electronics Corporation'ın yanı sıra Birleşmiş Devletler Ordusu Sinyal Kolordusu da vardı. Günümüzde, PV teknolojisi üzerine yapılan araştırmalar, esasen enerji ile alan uygulamalarının sağlanmasıyla oldu. Örneğin, 1958'de ABD Deniz Kuvvetleri tarafından fırlatılan Amerikan uydusu Vanguard 1, Hoffman Electronics'in güneş pilleri ile güçlendirildi. 1964 yılına kadar faaliyet göstermekteydi ve hala yörüngede olduğu bilinmektedir.

1962'de Bell Telephone Laboratories ilk güneş enerjili telekomünikasyon uydusunu başlattı ve 1966'da NASA, 1 kW fotovoltaiik güneş pilleri dizisi ile güçlendirilmiş ilk Yörünge Gökbilim Gözlemevi'ni kurdu. 1968'de İtalyan Bilim Adamı Giovanni Francia öncülüğünde ilk güneş enerjisi santrali, İtalya'nın Cenova kenti yakınında inşa edildi. Fabrika, 100 bar ve 500°C'de sıcak buhar ile 1 MW enerji üretmeyi başardı. 1970'de Rus Fizikçi Zhores Alferov, Galyum Arsenit heterojenine dayalı güneş pillerini geliştirdi. Bu, III-V yarı iletken malzemeler üzerine kurulu bir güneş pilinin ilk göstergesiydi. 1976'da Dave E. Carlson ve Chris R. Wronski, RCA Laboratuvarlarında amorf silikondan üretilen ilk ince fotovoltaiik cihazları geliştirdiler.

1978'de Japon şirket SHARP ve Tokyo Elektronik Uygulama Laboratuvarı ilk güneş enerjili hesap makinesini piyasaya sürdü. 1973'te OPEC'in petrol ambargosu nedeniyle ortaya çıkan petrol krizi ve bunun sonucu olarak hızla yükselen petrol fiyatları nedeniyle, 1970'ler de karasal uygulamalar için fotovoltaiik teknolojiye olan kamuoyu ilgisi arttı. Bu tarihte, PV teknolojisi, uzay uygulaması için geniş bir teknolojidten karasal uygulamalar için uygun bir teknolojiye geçti. 1970' lerin ve 1980' lerin sonlarında birçok şirket karasal uygulamalar için PV modülleri ve sistemi geliştirmeye başladı. 1980'de Delaware Üniversitesi'nde bir Bakır Sülfid /

Kadmiyum-Sülfür bileşimine dayanan ilk ince film güneş pilleri % 10'luk bir dönüşüm verimi gösterdi. 1985 yılında, Avustralya'daki New South Wales Üniversitesi'nde % 20'nin üzerinde verimlilik gösteren kristal silikon güneş pilleri üretildi. Dünya'nın en büyük Güneş Enerjisi üreten tesisi, Kaliforniya'daki Mojave Çölü'nde kurulmuştur. 354 Megawatt'lık toplam kapasiteye sahip 9 tesisi vardır. 1991'de ilk yüksek verimli Boya Duyarlı Güneş Hücresi, Michael Grätzel ve arkadaşları tarafından İsviçre'de bulunan École Polytechnique Fédérale de Lausanne da üretildiği duyuruldu. Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pilleri, bir foto-anot ile bir elektrolit arasında moleküler hassaslaştırıcılara dayanan, yarı iletken bir malzemenin bulunduğu, bir çeşit foto-elektrokimyasal sistemdir. 1994 yılında, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı, Golden Colorado'da, III-V yarı iletkenli bir konsantre güneş pili sergiledi. İndiyum-Galyum Fosfid / Galyum-Arsenür tandem bileşimine dayanan hücreler % 30 enerji dönüşüm sınırını aştılar. 1999 yılında toplam kurulu fotovoltaiik güç 1 GWp'i geçmiştir. 2000 yılından itibaren güneş enerjisindeki kamuoyunun ilgisini çeken tartışmalarda çevre sorunları ve ekonomik konular giderek önem kazanmaya başlamıştı. 2000 yılından bu yana, PV piyasası bölgesel bir pazardan küresel bir pazara dönüşmüştür. Almanya, büyük bir ulusal güneş pili pazarı ve endüstrisine yol açan ilerici bir gümrük tarifesi politikasıyla öne çıkmıştır (Chowdhury vd., 2014). 2008 yılından bu yana, Çin hükümeti PV endüstrisine ciddi şekilde yatırım yapmaktadır.

Sonuç olarak, Çin birkaç yıldır baskın bir PV modülü üreticisi oldu. 2012'de Dünya çapındaki Güneş Enerjisi kapasitesi 100 GWp'e ulaştı (Masson vd., 2013). 1999 ile 2012 yılları arasında kurulu PV kapasitesi %100 büyümeye kaydetmiştir. Başka bir deyişle, son 13 yıl içinde, kurulu olan PV kapasitesinin yıllık ortalama büyüme oranı yaklaşık % 40 olmuştur (Jäger vd., 2014).

2.3. Güneş Pilleri ve Çeşitleri

2.3.1. Birinci nesil güneş pilleri

Birinci Nesil Güneş Pilleri, silisyum tabanlı, tek kristal ve çok kristal silisyum yapılarına sahip Kristal Silisyum Güneş Pilleridir.

Güneş pilleri için kullanılan silisyum levhaların çoğunluğu, Czochralski (CZ) tek kristal, yönlü katılma ya da çok kristal malzemelerden oluşmaktadır (Kalogirou, 2018). Monokristalin (tek kristal) silisyum güneş pilleri genel olarak, kurulduğu bölgede %20' ye kadar modül verimliliği ile polikristal (çok kristal) silisyum hücrelerden daha iyi verimliliğe

sahip olduğu bilinmektedir. Genellikle, monokristal materyalleri temel alan fotovoltaikler maliyetlidirler (Krebs, 2008). Verimlilik önemli olsa da, sanayinin başlıca gereksinimi düşük maliyettir (Kalogirou, 2018). Güneş pilinin maliyeti ticari güneş modülünün maliyetine %50 den fazla katkıda bulunmaktadır. %50'nin yaklaşık üçte ikisi, silisyum malzemenin maliyetidir. Silisyum malzeme güneş hücrelerinin çalışmasında herhangi bir toksik etkiye sahip değildir. Kristal silisyumdan yapılmış güneş pilleri verimliliklerinde herhangi bir bozulma görülmez (Goetzberger vd., 1998).

2.3.2. İkinci nesil güneş pilleri

İnce Film Güneş Pilleri olarakta bilinen İkinci Nesil Güneş Pilleri, azaltılmış materyaller nedeniyle daha düşük maliyetlere sahiptir. Ne yazık ki, bu alternatif ince film güneş pilleri, kristal silisyum güneş pillerinden daha düşük verimliliklere sahiptir (Kalogirou, 2018). İkinci nesil güneş pilleri, amorf Silisyum (a-Si), Kadmiyum Tellürid / Kadmiyum Sülfid (CdTe/CdS), Bakır İndiyum Galyum diselenit (CIGS) ve ince film kristal silisyum gibi ince film güneş pilleri çeşitlerini ifade etmektedir. Amorf Silisyum (a-Si) en tanınmış teknolojidir ve aydınlatma altında bozulma göstermesine rağmen %5-10 arasında sabit verimlilik sunmaktadır (Krebs, 2008). CdTe, her Cd atomunun dört Te atomuna bağlandığı çinko blend yapısını oluşturur. CdTe'nin bant aralığı 1,44 eV'dir, bu değer tek birleşimli güneş pilleri için optimum bant aralığına yakındır. CdTe doğrudan bir bant aralığı malzemesidir, dolayısıyla bant enerjisinden daha yüksek bir enerjiyle tüm fotonları emmek için yalnızca birkaç mikrometre CdTe gereklidir.

ABD firması First Solar Inc. CdTe teknolojisinde lider şirkettir. GE Global Research tarafından laboratuvar ölçekli CdTe güneş pillerinin dönüşüm verimliliği % 19,6 olarak 2013 yılında elde edilmiştir (Jäger vd., 2014). Cu(In, Ga)Se₂ ince film güneş pilleri, 0,5 cm²'lik bir laboratuvar hücresi üzerinde %18,8'lik bir güç dönüşüm verimliliği ve yaklaşık 20 cm² alana sahip mini modüller için %16,6 verimliliğe sahiptir (Kalogirou, 2018).

2.3.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

Üçüncü Nesil Güneş Pilleri, verimliliği önemli ölçüde arttırarak, ekonomik ve çevresel maliyet avantajlarını koruyup, maliyeti birinci nesil güneş pillerinin seviyesinin altında ya da daha düşük bir seviyeye getirmeyi hedeflemektedir (Conibeer, 2007).

Organik Boya Duyarlı Güneş Pilleri, Plastik Güneş Pilleri (moleküler ve polimerik), Yüksek Verimli Çok Kavşaklı Tandem Güneş Pilleri, Sıcak Elektron Dönüştürücüler, Kuantum Parçacık Güneş Pilleri (Çoklu Eksiton Üretimi (MEG), Ara Bant Güneş Pilleri) gibi güneş pili çeşitleri üçüncü nesil güneş pilleri başlığı altında incelenmektedir. Organik maddelere dayanan alternatif bir güneş pili konsepti, foto elektrokimyasal sistem olan Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pildir (DSSC). Titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleri, organik boya parçacıkları, elektrolit ve platin teması içerir. DSSC'nin en büyük avantajı düşük üretim maliyetidir (Jäger vd., 2014). Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerine yaklaşık % 11'lik en iyi verimlilikle Gratzel Hücreleri örnek gösterilebilir. Organik Güneş Pillerinin en eski örneklerinden biri, 1986 yılında Tang tarafından tanımlanmış ve İndiyum Oksitli bir cam altlık ile gümüş elektrot arasında sandviç şeklinde bulunan iki farklı küçük molekülle organik bileşikten oluşmaktadır. Küçük molekülle organik güneş pillerinin bugün en iyi %5 verimlilik gösterdiği bildirilmiştir (Krebs, 2008). Organik yarı iletken malzemeler, düşük maliyetli ve düşük sıcaklıklarda hazırlama yöntemleri, mekanik esneklik, renk ayarı gibi fotovoltaik teknoloji uygulamalarının genişlemesi avantajlarına sahiptir (Kalogirou, 2018). Yüksek Verimli Çok Kavşaklı Tandem Güneş Pilleri, yani III-V çok kavşaklı güneş pili materyalleri, Alüminyum (Al), Galyum (Ga) veya İndiyum (In) gibi üç valanslı elektrona ve Fosfor (P), Arsenik (As) gibi beş değerlik elektronlu elementlere dayanır. Galyum Arsenit (GaAs), Galyum Fosfit (GaP), İndiyum Fosfit (InP), İndiyum Arsenür (InAs) ve GaInAs, GaInP, AlGaInAs ve AlGaInP gibi karmaşık alaşımlarla çeşitli yarıiletken malzemeler araştırılmıştır (Jäger vd., 2014). III-V çok kavşaklı güneş pilleri uydular ve uzay araçları için son teknoloji fotovoltaik güç üreticisi haline gelmiştir. Bu gelişme, III-V çok kavşaklı güneş pillerinin uzayın spesifik ihtiyaçları için özellikle uygun olması gerçeğine dayanır. III-V çok kavşaklı güneş pilleri, silikon güneş pillerine kıyasla daha yüksek üretim maliyetlerine karşın, uzay uygulamaları için düz levha modüllerine entegre edilmiştir. III-V çok kavşaklı güneş pillerinin verimlilikleri doksanlı yılların başında % 32 iken 2016 yılında % 46,1'e yükselmiştir (Kalogirou, 2018). Tek bir enerjik foton tarafından yük taşıyıcı uyarımını arttırmaya yönelik bir diğer yaklaşım, "Çoklu Eksiton Üretimi (MEG)" olarak adlandırılır. Burada, yüksek enerjili fotonlardan birden fazla elektron deliği çiftleri üretilir. Spektral aşağı dönüşüm ile farklı olarak, tüm temel enerji dönüşüm adımları fotovoltaik aktif katmanlarda gerçekleşir. Aşağı dönüşüm gibi, prensip olarak MEG, kuantum noktalarla gerçekleştirilebilir. Tekrar, bir parçacıkta bir elektron iletme uyarılır ve fazladan enerji, bir ikinci elektronun ikinci kuantum noktasının iletim bandına uyarıldığı bir komşu kuantum noktasına aktarılır. Burada emici tabaka PbSe kuantum noktalarından oluşur. Ara Bant Güneş

Pillerinde, enerji seviyeleri emici materyalin bant genişliği içinde yapay olarak oluşturulmuştur. Geleneksel tek kavşaklı güneş pillerinde olduğu gibi, yeterli enerjiye sahip fotonlar bir elektronu valans bandından iletim bandına uyarabilir. Bununla birlikte, geleneksel yarı iletkenlerden farklı olarak, bant açısının altındaki enerjilere sahip fotonlar, bir elektronu valans bandından ara-orta banda uyarabilir. İkinci bir düşük enerjili foton, elektronu ara banttan iletim bandına uyararak için gereklidir (Jäger vd., 2014). Verimliliği arttırmak için son seçenek, çok geniş bir foton enerjisi emilimine izin vermektir, daha sonra termalleşme şansı bulmadan önce fotojenleşmiş taşıyıcıları toplamaktır. Sıcak Elektron Dönüştürücüler, çok yüksek verimlilik olanağı sunan bir cihazdır ancak diğer çok yüksek verimli fotovoltaiik cihazlarına kıyasla kavramsal olarak basit olabilecek bir yapıya sahiptir. Sıcak elektron dönüştürücülerinin altında yatan konsept, taşıyıcıların hala yüksek enerjilerde (sıcak) iken toplanmalarına izin vermek için, kafesteki fonon etkileşiminin neden olduğu foto-eksitif taşıyıcı soğutma oranını yavaşlatmaktır. Bu, hücre tarafından daha yüksek voltajların elde edilmesini sağlar (Conibeer, 2007).

2.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

2.4.1. Çalışan elektrot (Anot)

Tipik bir boya duyarlı güneş hücresi (DSSC), TiO_2 katmanına elektriksel temas sağlayan aynı zamanda ışığın hücrenin içerisine girmesine izin veren şeffaf iletken oksit (TCO) kaplı cam altlık üzerine sinterlenmiş, nanokristalin TiO_2 tabakasından oluşur. Çalışan elektrot olarak adlandırılan kısım, hücrenin anot (-) yani negatif ucunu oluşturur (Lin, 2011).

İnce şeffaf iletken oksit (TCO) formundaki iletken film kaplama cam altlığın bir yüzüne çöker. Bu katman önemlidir. Çünkü, güneş ışığının hücre içine nüfuz etmesine izin verirken, elektron taşıyıcılarını da dış devreye iletir. Her iki gerekliliği de karşılayan, florin katkılı kalay oksit (FTO) ve indiyum katkılı kalay oksit (ITO) şeffaf iletken oksit (TCO) alt tabakaları kullanılmaktadır (Kosyachenko, 2011). Florin katkılı kalay oksit (FTO), özellikle indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve aynı zamanda başka materyallerle karşılaştırıldığında, yüksek kimyasal kararlılık, fiziksel yıpranmaya karşı yüksek direnç sergilemektedir (Morris ve McElnea, 1996). Tipik boya duyarlaştırılmış TiO_2 filmi, akım toplamak için yeterli iletkenlik sağlarken, ışık iletimine izin veren, katkılı şeffaf iletken oksit kaplı cam (TCO) üzerine çöker. TCO'nun yüzeyi, gözenekli TiO_2 film ile iyi mekanik ve elektriksel temas sağlamalıdır. TiO_2 yarı iletkeni, boya duyarlaştırılmış güneş pilinde üç temel göreve sahiptir. Birincisi, boya absorpsiyonu için yüzey temin etmesi, ikincisi, uyarılmış boya için bir elektron alıcısı olarak

işlev görmesi ve üçüncü olarak gelen elektronun iletken cam yüzeye iletilmesini sağlamaktır (Tiwari vd., 2014).

2.4.2. Karşıt elektrot (Katot)

Karşıt elektrot olarak adlandırılan bu kısım, hücrenin katot (+) yani pozitif ucunu oluşturur. Bir cam üzerine platin katman biriktirilerek oluşturulan şeffaf ince film karşıt elektrotu meydana getirir (Tiwari vd., 2014). Elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan karşıt elektrot, saydamlık ve yüksek katalitik performansa sahiptir. Karşıt elektrotun görevi, harici devreden elektron toplamak ve elektrolitte tri-iyodür/iyodür indirgemesidir (Lin, 2011). Bir foton boya molekülünü uyardığında, elektronları yarı iletken tabakaya enjekte eder. Bundan sonra, elektrolit içindeki redoks reaksiyonu elektronu boya molekülüne geri döndürür. Tri-iyodür sırayla elektronları kabul eder ve redoks çiftini yenilemek için iyoda indirger (Tiwari vd., 2014).

Platin, yüksek katalitik aktivitesi, yüksek iletkenliği ve kararlılığı nedeniyle tri-iyodür indirgemesi için karşıt elektrot olarak kullanılmış olsa da, platin karşıt elektrotu boya duyarlı güneş pillerindeki (DSSC) en pahalı bileşenlerden biridir. Bu nedenle, boya duyarlı güneş pillerinin üretim maliyetlerini düşürmek için ucuz karşı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi istenmektedir. Karbon nanotüpler, aktive edilmiş karbon, grafit, karbon karası ve bazı metaller karşı elektrotlar için katalizör olarak başarıyla kullanılmıştır (Kosyachenko, 2011).

2.4.3. Duyarlılaştırıcı (Boya)

Güneş enerjisini kullanmak ve onu elektriğe dönüştürmek için yaklaşımlar arasında, boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri (DSSC), yenilenebilir enerji kaynaklarından gelecekte büyük ölçüde güç üretimi sağlamak için en umut verici yöntemlerden birini temsil etmektedir. Bu hücrelerde duyarlılaştırıcı (boya), güneş radyasyonunu toplayıp elektrik akımına dönüştüren kilit bileşenlerden biridir (Kalyanasundaram, 2010). Boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) önemli unsurlardan biri olan duyarlılaştırıcı boyanın bazı temel özellikleri şunlardır:

1. Absorbsiyon spektrumu tüm görünür ve yakın kızılötesi (NIR) parçasını da kapsamalıdır.
2. Boyayı yarı iletken yüzey üzerine güçlü bir şekilde bağlamak için zincirleme gruplarına (-COOH, -H₂PO₃, SO₃H vb.) sahip olmalıdır (Kalogirou, 2018).

3. Elektronik olarak uyarılmış durumdan yüklerin nicel olarak enjekte edilmesine izin vermek için, boya molekülünün HOMO ve LUMO' sunun uygun biçimde yerleştirilmesi gereklidir (Kalyanasundaram, 2010).
4. Boyanın yenilenmesi için, boyar malzemenin oksitlenmiş hal seviyesi, elektrolitin redoks potansiyelinden daha yüksek olmalıdır.
5. Boya moleküler yapısının kararlılığını ve topaklaşmasını önleyen absorbe ediciler eklenerek yarı iletken yüzey üzerinde istenmeyen boya kalıntısından kaçınılmalıdır.
6. Elektrokimyasal ve termal kararlı olmalıdır (Kalogirou, 2018).

Boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) iyi çalışan boyaların örnekleri, Rutenyum(Ru), Osmiyum(Os), Porfirinler, Perilen, Pentasenin koordinasyon bileşikleri, Siyaninler ve Kumarinlerdir. Bu kırmızı ve siyah boyalar, boya duyarlı güneş pillerinin diğer boyalarının ve bileşenlerinin geliştirilmesi için standartlar olarak kullanılan kıyaslama bileşikleridir (Kalyanasundaram, 2010). Rutenyum(Ru) bileşikleri kullanıldıkları ilk günden beri en iyi sonuçları vermişlerdir (Kalogirou, 2018).

Güneş enerjisinin %50'den fazlası 400 ila 800 nanometre (nm) arasındaki görünür bölgede yayılmaktadır. Görünür spektrumda emilen Rutenyum (Ru) boyaları güneş ışığının büyük bir kısmını yakalamaktadır (Tiwari vd., 2014). Rutenyum boya kullanarak yapılmış boya duyarlı güneş hücreleri ilk olarak 1991 yılında O'Regan ve Grätzel tarafından Nature'da yayınlanmıştır (O'Regan ve Grätzel,1991). İlk Rutenyum boya duyarlı güneş hücrelerinden %7,1 verimlilik elde edilmiştir (Nazeeruddin vd., 1993). 2001'de Nazeeruddin ve arkadaşları Amerikan Kimya Derneği Dergisinde 'siyah boya' adı verilen bir rutenyum boya kullanarak %10,4 verimlilikle boya duyarlı güneş hücrelerini rapor etmişlerdir (Nazeeruddin vd., 2001). 2006 yılında Nazeeruddin ve arkadaşları N3'e (siyah boya) benzeyen, ancak boya duyarlı güneş hücrelerinde %11,2 dönüşüm verimliliği elde edilen bir N719 (Ru kompleksi) geliştirdiklerini bildirmişlerdir. N3 veya N719 boya olarak kodlanmış rutenyum boyalar, olağanüstü güneş ışığı emme ve şarj transferi sağlamışlardır. Kırmızı boya veya N719 boyası, metal ligand (kompleks bileşik) yük transfer geçişi nedeniyle 400 nm ile 900 nm arasında değişen fotonları absorbe edebilmektedir (Kosyachenko, 2011). Rutenyum nadir bulunan bir metal olması, maliyeti, toksik olması gibi sorunları nedeniyle çalışmaların metal içermeyen organik boyalara yönelmesine sebep olmuştur (Naik vd., 2017).

2.4.4. Elektrolit

I^- / I_3^- redoks iyonlarını ihtiva eden elektrolit, boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) oksitlenmiş boya moleküllerini yenilemek ve böylece nano yapılı elektrot ve karşı elektrot arasındaki elektronlara aracılık ederek elektrik devresini tamamlamak için kullanılır (Kosyachenko, 2011). Elektrolit, boya duyarlı güneş pili (DSSC) sürecinde iki önemli görevi kolaylaştırır. TiO_2 elektrotundan karşı elektroda elektron transferini gerçekleştirir ve triiyodid iyonlarının iyodüre indirgenerek redoks çifti için taşıma mekanizması işlevini görmesini sağlar (Tiwari vd., 2014).



Anotta elektrolit, elektron transferinden sonra TiO_2 'nin iletken bandına oksitlenen boya molekülünü yenileme işlemi yapar. Bu yenilenme aşağıdaki tepkime ile temsil edilir:



İncelenen birçok redoks çifti arasında iyodür /triiodid çiftinin en iyi olduğu tespit edilmiştir (Kalyanasundaram, 2010).

Elektrolit, ışık-elektrik dönüşüm verimliliği üzerinde büyük etkiye sahiptir. Bir boya duyarlı güneş pilinin (DSSC) verimliliği, kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}) ve doluluk faktörü (FF) ile belirlenir (Grätzel, 2009).

Bu üç parametre, DSSC'lerdeki elektrolitten ve elektrolitin elektrot ara yüzleri ile etkileşiminden önemli ölçüde etkilenir. Örneğin, J_{sc} , elektrolit içindeki redoks çift bileşenlerin taşınmasından etkilenebilir. FF, elektrolit içindeki yük taşıyıcısının difüzyonundan ve elektrolit / elektrot ara yüzünde yük transfer direncinden etkilenebilir. V_{oc} , elektrolitin redoks potansiyelinden önemli ölçüde etkilenebilir. Elektrolitlerin bazı temel özellikleri şöyle olmalıdır:

1. Elektrolitler, foto-anot ve karşı elektrot arasında yük taşıyıcıları bünyesinde bulundurulmalıdır. Elektrolitin seçiminde, redoks potansiyeli ve boyanın kendiliğinden yenilenmesi hesaba katılmalıdır.
2. Elektrolitler, yük taşıyıcılarının hızlı difüzyonunu (daha yüksek iletkenlik) gerçekleştirebilmeli aynı zamanda da mezo gözenekli yarı iletken katman ve karşı elektrot ile iyi ara yüzey teması sağlamalıdır. Sıvı elektrolit kaybını önlemek için çözücü daha az sızdırma veya buharlaşmaya sahip olmalıdır.

3. Elektrolitlerin kimyasal, ısıl, optik, elektrokimyasal ve ara yüzey kararlılığı dahil olmak üzere hassaslaştırılmış boya emiliminin azalmasına ve bozulmasına neden olmamaları gerekmektedir.
4. İyodür / triiyodür yoğunluğu optimize edilmelidir.

Fiziksel durumları, bileşimleri ve oluşum mekanizmalarına göre, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılan elektrolitler; Sıvı elektrolitler, yarı katı elektrolitler ve katı elektrolitler olmak üzere 3 gruba ayrılırlar (Wu vd., 2014).

1991’de, organik bir çözücü ve fazladan katkı maddesi olmaksızın çözülmüş bir iyodür / triiyodür redoks çiftinden oluşan çok temel bir sıvı elektroliti kullanarak, O’Regan ve Grätzel %7,1 – 7,9 verimlilikle bir boya duyarlı güneş hücresi üretmeye öncülük etmişlerdir (O’Regan ve Grätzel,1991).

Sıvı elektrolitler, kolay hazırlama, yüksek iletkenlik, düşük viskozite ve elektrolitler ile elektrotlar arasında iyi ara yüzey ıslatma özellikleriyle boya duyarlı güneş pillerinde yüksek dönüşüm verimliliğine sahiptirler. Günümüzde, sıvı elektrolitler, boya duyarlı güneş pillerinde hala en yaygın kullanılan taşıma aracıdır ve geleneksel boya duyarlı güneş pilleri için %13’lük güç dönüşüm verimliliği sağlamaktadırlar (Wu vd., 2014).

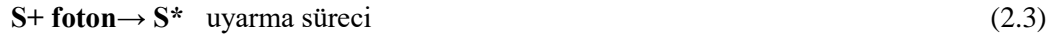
2.4.5. DSSC’nin çalışma prensibi

Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pili (DSSC), foto elektrokimyasal sistemi kullanarak, görünür ışığı elektriğe dönüştürebilen bir güneş hücresi çeşididir (Zulkifili vd., 2015).

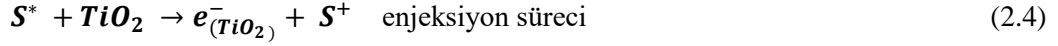
Boya Duyarlılaştırılmış Güneş Pilleri genel olarak şu beş bileşeni içerir:

1. Şeffaf İletken Oksitlerle (TCO) kaplanmış bir mekanik destek,
2. Yarı iletken film, genellikle TiO_2 ,
3. Yarı iletken yüzeyine absorbe edilen bir duyarlılaştırıcı (boya),
4. Redoks çiftini içeren bir elektrolit,
5. Redoks çiftini platin gibi yenileyebilen bir karşıt elektrot (Nazeeruddin vd., 2011).

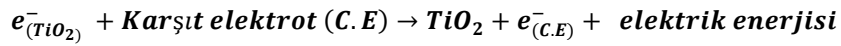
Nanokristal TiO_2 , duyarlılaştırıcı (boya moleküllerini) absorbe etmek için gerekli olan geniş yüzey alanını sağlamak amacıyla iletken elektrot üzerine (foto elektrot) biriktirilir. Fotonların absorbe edilmesi üzerine boya molekülleri, en yüksek enerjili dolu orbitalden (HOMO) en düşük enerjili boş moleküler yörünge (LUMO) durumuna kadar uyarılırlar.



Bir elektron, geniş bant aralıklı yarı iletken nanoyapılı TiO₂ filminin iletim bandına enjekte edildiğinde, boya molekülü okside olur.



Enjekte edilen elektron, TiO₂ nanoparçacıkları arasında taşınır ve daha sonra yapılan işin bir elektrik enerjisi olarak verildiği bir yüke çıkarılır.

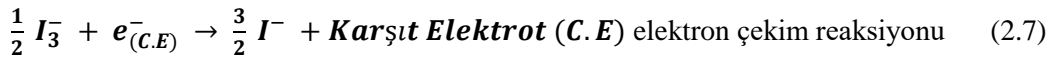


enerji üretimi (2.5)

I⁻/I₃⁻ redoks iyonlarını içeren elektrolit, TiO₂ fotoelektrot ile platin kaplı karşı elektrot arasındaki bir elektron aracı olarak kullanılır. Bu nedenle, oksitlenmiş boya molekülleri (ışığa duyarlılaştırıcı), I⁻ iyon redoks mediatöründen elektron alıp I₃⁻ (triiodür iyonları) haline getirilerek yenilenir.

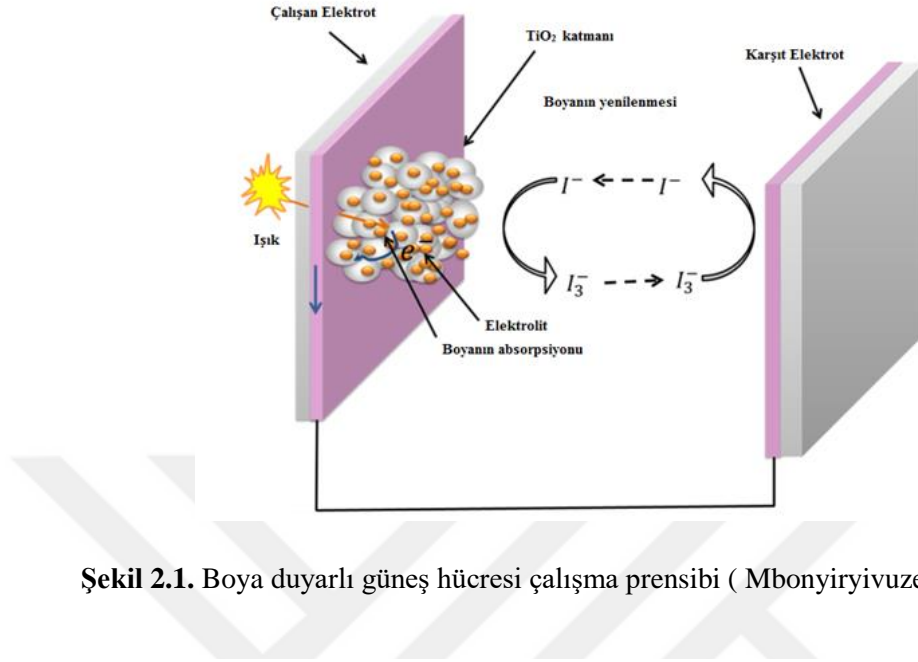


I₃⁻ dahili olarak verilen elektron, dış yükten gelen elektron ile I⁻ iyonuna tekrar geri indirgenir.

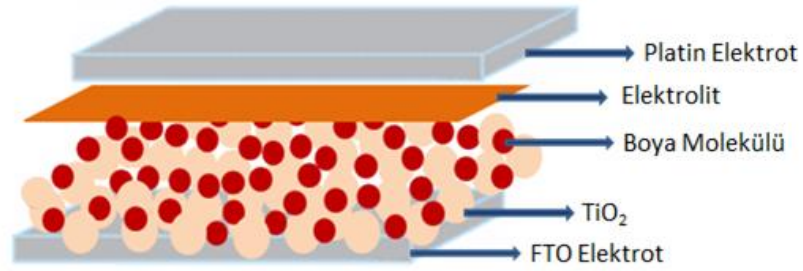


Elektronların geniş bant aralığı, nanoyapılı yarı iletkenin, elektron tabakasında yük dengeleyici katyonların difüzyonuna eşlik eder.

Bu nedenle, Boya Duyarlı Güneş Pillerinde (DSSC) elektrik enerjisinin üretilmesi kalıcı bir kimyasal değişim veya dönüşüme neden olmaz (Grätzel, 2005).



Şekil 2.1. Boya duyarlı güneş hücresi çalışma prensibi (Mbonyiryivuze vd., 2015).



Şekil 2.2. Boya duyarlı güneş hücresi.

2.5. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri, Dünya'nın endüstriyel açıdan en önemli metallerinin bir kısmını içermektedir. Demir, bakır, gümüş, altın ve cıva binlerce yıllık uygarlık tarihinde önemli roller oynamış tanınmış metallerdir. Titanyum, krom, tungsten ve platin günümüz ekonomisinde özellikle önemli unsurların örneklerindedir. Bazı durumlarda çelik gibi yapısal malzemelere güç katmakta, bazı durumlarda kimyasal tepkimelerde katalizör görevi görmektedirler. Periyodik tablodaki diğer önemli element gruplarından daha fazla olan geçiş metalleri, insanlık tarihini şekillendirmiştir.

Geçiş elementleri (metalleri) periyodik tablonun d bloğunda yer almaktadırlar. Bir geçiş metalini diğer elementlerden ayıran en önemli özellik, kısmen doldurulmuş bir d elektron alt kabuğudur. Bir alt katman, 10'a kadar elektron tutabileceğinden, 10 geçiş sütunu vardır.

Periyodik tablonun ortasında yer alan geçiş metalleri, kademeli olarak elektronlarla doldurulan d alt kabuklarının ana enerji seviyelerine karşılık gelen dört sıra halinde düzenlenmişlerdir.

4. Periyot yani birinci sıra geçiş elementleri; [Ar] $3d^n4s^2$, 5. ve 6. Periyot geçiş elementleri sırasıyla [Kr] $3d^n4s^2$ ve [Kr] $4f^{14}5d^n6s^2$ şeklinde elektron dizilimine sahiptirler.

Geçiş metalleri, yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler. Isı ve elektriği iyi iletirler. Altın, gümüş ve bakır buna en iyi örneklerdir. Elektronların d değerlik elektronuna sahip olmasının önemli bir sonucu da, geçiş metallerinin ana grup metallerine göre çok daha fazla sayıda oksidasyon durumu sergilemesidir.

Titanyum periyodik tabloda IVB grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Atom numarası 22 ve yoğunluğu $4,5 \text{ g/cm}^3$ 'tür. "+4" değerliğe sahiptir. Yer kabuğunda en çok bulunan 9. elementtir. Titanyumun mekanik özellikleri, uzay endüstrisi için onu mükemmel bir yapısal malzeme haline getirir. Düşük ısı iletkenliği ve yüksek sıcaklıktaki yapısal kararlılığı, titanyum ve alaşımlarının uzay aracı ve jet motorlarında kullanımının ideal olduğunu ifade etmektedir. Titanyumun askeri kullanımı, tanklar için toplar, güdümlü füzeler ve zırh plakalarındaki kullanımını içerir.

Vanadyum periyodik tablonun VB grubunda yer alır. Beş değerlikli bir elementtir. "+5" oksidasyon durumuna sahiptir. Bununla birlikte, vanadyum nispeten çok sayıda oksidasyon durumu sergileyen bileşikler oluşturmaktadır. "+5" duruma ilaveten, "+2," "+3," "+4," durumları da mevcuttur. Vanadyum atom numarası 23 olan ve $5,8 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olan bir elementtir. Vanadyum, periyodik tabloda, "+2," "+3," "+4," ve "+5" gibi çok sayıda oksidasyon durumu sergileyen ilk metaldir. Buna ek olarak, vanadyum çok renkli bileşiklere sahip olan ve kompleks iyonların çeşitliliğini oluşturan geçiş metallerinin ilk sırasındaki ilk elementtir. Renkler, ışığın birinci sıra geçiş elementlerinde 3d elektronlarla etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. Her oksidasyon durumuyla ilişkili renkler, vanadyumun hangi oksidasyon durumunda olduğunu tanımlamak için kullanılabilir kadar farklıdır. Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen vanadyumun yarısından fazlası, mukavemet ve dayanıklılığı arttırmak için çelik ile alaşımlandırılmaktadır. V_2O_5 (vanadyum pentaoksit) ve NH_4VO_3

(amonyum metavanadat), kimya endüstrisinde önemli katalizörlerdir. V_2O_5 (vanadyum pentaoksit) ayrıca boya endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Vanadyum korozyonu azaltmak için nükleer reaktörlerde kullanılır. Vanadyum pentaoksitin %80-85'i, çeliğin yoğunluğunu ve mukavemetini arttırmak için katkı maddesi olarak çelik endüstrisinde kullanılmaktadır (Liu vd., 2016). Vanadyum bileşikleri seramik üretiminde de kullanılmaktadır. Galyum ile alaşımlı olan Vanadyum, süper iletken mıknatıslar yapmak için kullanılabilir (Halka, 2011).

2.6. Yarı İletken Oksitler

2.6.1. TiO_2 'nin kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri

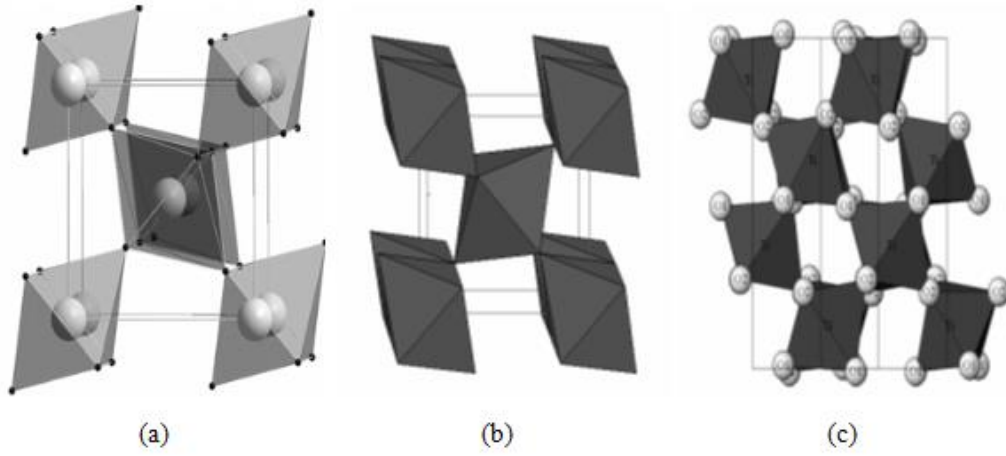
Yirminci yüzyılın başlarındaki ticari üretimi sonrasında titanyum dioksit (TiO_2), pigment, güneş kremi, boya, merhem, diş macunu vb. gibi geniş bir alanda kullanılmıştır. 1972 yılında Fujishima ve Honda, ultraviyole (UV) ışık altında bir TiO_2 elektrotunda suyun fotokatalitik olarak ayrılması fenomenini keşfetti. O zamandan bu yana, fotovoltaik ve fotokatalizasyondan fotoelektrokromik ve sensörlere kadar uzanan pek çok umut verici alanda uygulamaya neden olan TiO_2 malzemesinin araştırılması için büyük çaba sarf edildi (Chen ve Mao, 2007).

TiO_2 özellikle, yüksek kimyasal aktivite, kararlılık, düşük toksisite ve düşük maliyet gibi önemli özelliklerinden dolayı fotokatalizde aktif olarak kullanılabilen en iyi malzemelerden biridir (Oshani vd., 2014). Titanyum dioksit, doğada üç farklı polimorf yapıda bulunur. Bu polimorf yapılar tetragonal rutil, anataz ve ortorombik brokit olarak adlandırılır (Kalyanasundaram, 2010).

Ayrıca titanyum dioksitin (TiO_2) beş ilave kristal yapısı daha vardır. Bunlar;

- TiO_2 II (Kolumbit)
- TiO_2 III (Baddeleyit)
- TiO_2 (H) (Hollandit)
- TiO_2 (R) (Ramsdellit)
- TiO_2 (B) (Bronz)

Bu yapılar, anataz veya rutilin yüksek basınçlı muamelesiyle elde edilebilmektedir (Kavan vd., 1996).



Şekil 2.3. TiO₂'nin polimorfları a) Rutil b) Anataz c) Brokit (Ceyhan, 2011).

Rutil, termodinamik olarak en kararlı formdur. Rutil dönüşümüne yönelik anataz, kristalin boyutuna ve safsızlığına bağlı olarak 700-1000°C sıcaklık aralığında oluşur (Kalyanasundaram ve Grätzel, 1998). Anataz, boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) tercih edilen yapıdadır. Anatazın 3,2 eV, rutilin 3,0 eV bant aralığı vardır. Ayrıca anataz daha yüksek iletim bandı kenar enerjisine sahiptir. Bu aynı iletim bandı elektron yoğunluğu için boya duyarlı güneş pillerinde daha yüksek bir fermi enerji seviyesi ve V_{oc} (açık devre voltajına) yol açar (Kalogirou, 2018). Rutil ve anataz TiO₂ (tityum dioksitin) birim hücre yapısı, her Ti⁺⁴ iyonun altı O⁻² iyonlarını bir oktahedral olarak çevrelediği TiO₆ oktahedra zincirleri ile tanımlanabilir. İki kristal yapı, her bir oktahedronun bozulmasında ve sekizli zincirlerin birleşme deseninde farklılık gösterir. Rutil olarak, oktahedron hafif bir ortorombik bozulma gösterir. Anataz da sekiz yüzlü simetri ortorombikten daha düşük olacak şekilde çarpıtılmış olur. Anatazdaki Ti-Ti mesafeleri daha büyük iken, Ti-O mesafeleri rutilinkinden daha kısadır. Rutil yapıda, her sekizyüzlü, anataz yapısında her sekizyüzlü sekiz komşuyla temas halindeyken (sekiz ortak köşe oksijen çifti ve sekiz paylaşım köşesi oksijen atomu) on komşu oktahedron ile temas halindedir (dört pay bir kenar ve dört bir köşe paylaşımı). Örgü yapılarındaki bu farklılıklar, iki TiO₂ formu arasında farklı yoğunluklara ve elektronik bant yapılarına neden olur.

Çizelge 2.1. Farklı yapılara sahip TiO₂ polimorfların bazı özellikleri (Banfield vd., 1991).

Yapı	Uzay Grubu	Yoğunluk (g.cm ⁻³)	Birim Hücre Verileri (nm)	Referanslar
Rutil	P4 ₂ /mnm	4.13	a=0.459, c=0.296	Cromer and Harrington (1955)
Anataz	/4 ₁ / amd	3.79	a=0.379, c=0.951	Cromer and Harrington (1955)
Brokit	Pbca	3.99	a=0.917, b=0.546, c=0.514	Baur (1961)
TiO ₂ (B)	C2/m	3.64	a=1.216, b=0.374, c=0.651, β=107.29°	Marchand et al. (1980)
TiO ₂ II	Pbcn	4.33	a=0.452, b=0.550, c=0.494	Simons and Dachele (1967)
TiO ₂ (H)	/4/m	3.46	a=1.018, c=0.297	Latroche et al. (1989)

TiO₂ yapısını sentezlemek için çok farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- Sol Jel Yöntemi
- Doğrudan Oksidasyon Yöntemi
- Misel ve Ters Misel Yöntemi
- Kimyasal Buhar Biriktirme
- Sol Yöntemi
- Fiziksel Buhar Biriktirme
- Hidrotermal Metot
- Elektrodepozisyon
- Solvotermal Yöntem
- Sonokimyasal Yöntem
- Mikrodalga Yöntemi

Son on yılda nanosistem ve nanoteknoloji alanında araştırma faaliyetlerinde üstel bir artış görülmüştür. Malzemenin boyutu küçük olduğunda ve nanometre ölçeğine inildiğinde yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkmaktadır. En umut verici fotokataliz malzeme olan titanyum dioksitin, çevre ve kirlilik sorununu çözmede önemli rol oynaması beklenmektedir. TiO₂ ayrıca, fotovoltaiik ve su ayrıştırıcı cihazlara dayalı güneş enerjisinin etkin kullanımı yoluyla enerji krizinin hafifletilmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir (Chen ve Mao, 2007).

2.6.2. V₂O₅ 'in kristal yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri

Geçiş metal oksit malzemeleri manyetik yarı iletkenlerin en önemli kategorilerinden biridir (Xiao ve Guo, 2009).

Kısmen doldurulmuş d elektron kabuklarına sahip geçiş metali oksitleri, metal ve yalıtkan olma durumları arasındaki tersine çevrilebilir faz geçiş özelliğinden dolayı geleneksel yalıtkanlardan veya yarı iletkenlerden ayrılmaktadırlar (Song vd., 2017). Geçiş metali oksitleri, zengin ve çeşitli yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bunların arasında vanadyum oksitler birçok teknolojik uygulamada geniş bir şekilde incelenen ve kullanılan önemli bir sistem sınıfını temsil etmektedir (Chakrabarti vd., 1999).

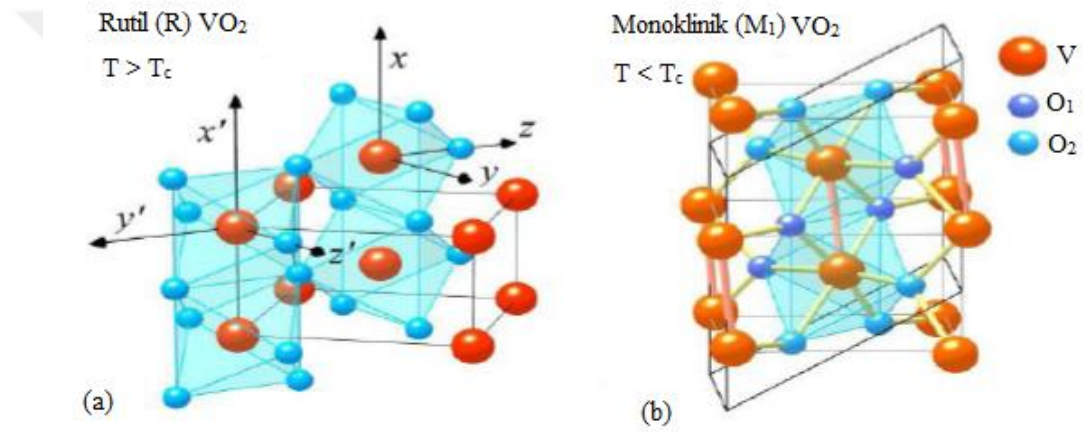
Vanadyum, farklı oksidasyon durumlarına sahip bir d geçiş metalidir ve adı geçen Magneli ($V_{2n}O_{2n-1}$) ve Wadsley ($V_{2n}O_{5n-2}$) homojen serisi vanadyum-oksijen (V-O) sistemlerini oluşturur (Lamsal ve Ravindra, 2013). Oda sıcaklığında, ortorombik örgülü geniş bant aralıklı bir yarı iletkenidir. VO, V_2O_3 , VO_2 , V_4O_9 , V_2O_5 , $V_{2n}O_{5n-2}$ ve V_nO_{2n-1} gibi bir dizi oksit ve alt oksitten oluşur. Bu bileşiklerin çoğu, O/V oranına bağlı geniş bir geçiş sıcaklığı aralığında oluşan metal yalıtkan geçişini (MIT) göstermektedir (Chatterjee vd., 2001). $[Ar] 3d^34s^2$ elektronik konfigürasyonu ile vanadyum, yaptığı kimyasal bağlarda eşsiz 3d orbital karışımı sağlar ve bu, doğrudan kristal yapısı, kusurları ve dış redoks elektron transferinden etkilenebilen çok değerli karaktere (+1,+2,+3,+4,+5) yol açar. Vanadyum doğal olarak baskın bir izotopta (V^{51} -%99,76, V^{50} -%0,24) oluşur, bileşikleri çok az izotropik bozukluğa sahiptir ve hem nano hem orta ölçekli yapıda kararlı ve tekrarlanabilir özelliklere sahiptir (Darling ve Iwanaga, 2009).

Vanadyum oksitler, çok değerlikli faz geçiş malzemeleridir. Her farklı oksit türü, farklı faz geçiş sıcaklığına sahiptir (Mukherjee vd., 2018). Çok değerlikli vanadyum katyonu, oluşturduğu renk dönüşümleri sebebiyle adını İskandinav Tanrıçası Vanadis'ten almıştır. Vanadyum elementinin çeşitli oksidasyon durumları mevcuttur. Yapısal dönüşümleri optik, manyetik veya manyetik modifikasyonları birleştiren, heyecan verici özelliklere sahip oksitlerin oluşumuna izin verir (Mjeiri vd., 2017). Vanadyum V^{0+} , V^{1+} , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+} dahil olmak üzere birçok değerlik durumunu benimseyebilir. Bununla birlikte, düşük değerlikli vanadyum iyonları, yüksek değerlikli vanadyum iyonlarına kolayca oksitlenebilirler (Li vd., 2018). Bu oksitler arasında, vanadyum dioksit (VO_2) ve vanadyum pentaoksit (V_2O_5) en çok çalışılan vanadyum oksit türleri olmuşlardır (Ureña-Begara vd., 2017).

Tipik bir termokromik malzeme olan vanadyum dioksit (VO_2), $68^\circ C$ 'lık bir faz geçiş sıcaklığında tersine çevrilebilir metal yalıtkan faz geçişi (MIT) nedeniyle araştırmalar için cazip hale gelmiştir (Zhang vd., 2017). Vanadyum dioksitin bant aralığı 0,6 ile 0,7 eV arasında değişirken, güçlü itme gücü, bir metal yalıtkan geçiş sıcaklığı (T_{MIT}) altında elektriksel iletkenliği engeller. Metal yalıtkan geçiş sıcaklığı (T_{MIT}) üzerinde, vanadyum dioksit (VO_2),

düşük sıcaklıklı bir monoklinik (M1 fazı,P21/C) yapıdan yüksek sıcaklıklı bir tetragonal (R fazı, uzay grubu P42/mnm) yapıya kadar kristallografik fazını aniden değiştirir ve buna karşılık gelen bir yarı iletkene (SMT) dönüştürülür.

Doğada tersine çevrilebilen geçiş gözlemlenmiştir (Park vd., 2018; Mukherjee vd., 2018).Vanadyum dioksitteki (VO_2) bu dönüşüm, yakın kızılötesi banttaki optik özelliklerinde çarpıcı bir değişiklik olmasına, bu da vanadyum dioksiti optoelektronik, ultra hızlı optik anahtarlar ve akıllı pencereler gibi uygulamalar için son derece uygun hale getirmiştir (Zhang vd., 2016).



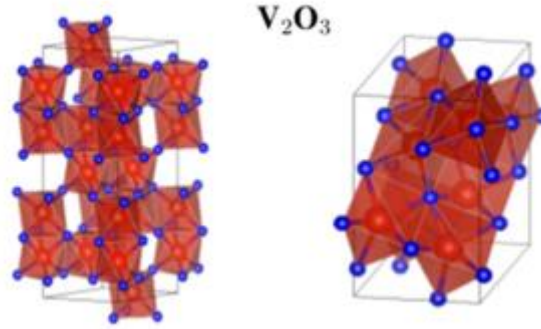
Şekil 2.4. VO_2 'nin kristallografik yapıları (Madiba vd., 2015).

Vanadyum oksitlerden biri olan vanadyum seskioksit (V_2O_3), vanadyum dioksit (VO_2) ile benzer kafes parametrelerine sahiptir. Fakat V_2O_3 'ün kristal yapısı VO_2 'den farklıdır (Long vd., 2018). V_2O_3 , rombohedral (altıgen) korundum yapısına, yani safir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile aynı kristal yapıya sahiptir. (Yamaguchi vd., 2000). Vanadyum trioksit (V_2O_3), rombohedral ve monoklinik fazları arasında sıcaklık kaynaklı tamamen tersinir metal yalıtkan geçişi (MIT) sergiler (Hu vd., 2018).

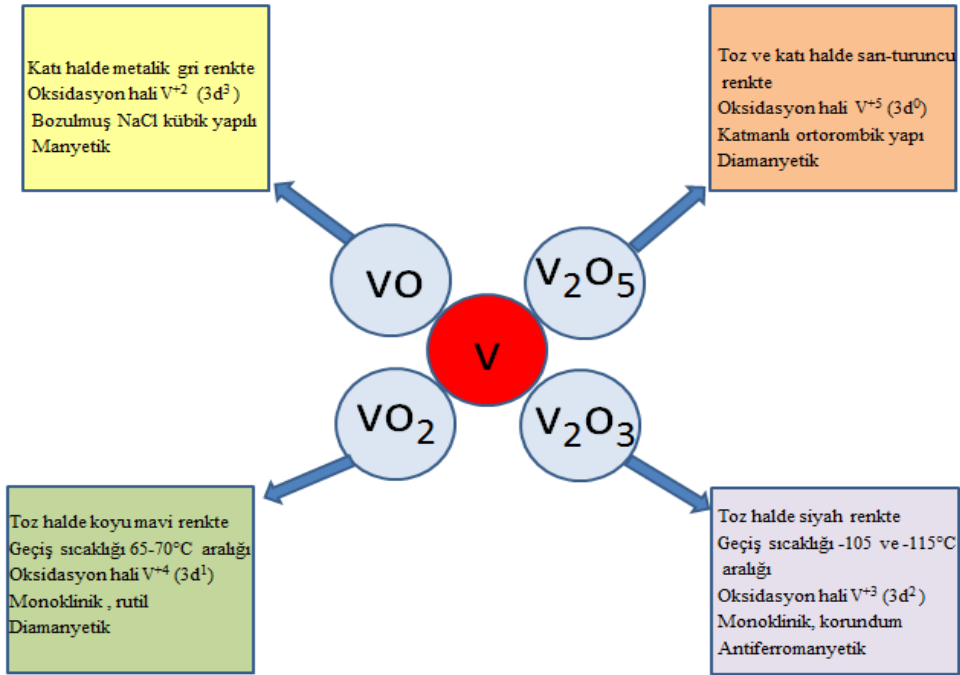
Vanadyum trioksit (V_2O_3) ve vanadyum dioksit (VO_2) vanadyum pentaoksitin (V_2O_5) redüksiyon ürünleridir (Hu vd., 2018). Vanadyum seskioksit veya vanadyum trioksit (V_2O_3), ısıya karşı bir manyetik düzensizliğe sahip metal yalıtkan geçiş özelliği (MIT) sergiler.

Oda sıcaklığında, V_2O_3 kristal çerçevesi, metalik bir iletim tipi olan paramanyetik ile ilişkili davranış sergiler. ~ 150 K civarında bir sıcaklıkta antiferromanyetik yalıtıcıya (AFI)

dönüşür. Bu ilginç manyetik geçiş, oda sıcaklığında rombohedral simetrisinden, geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda monoklinik yapıya dönüşüm ile ilgilidir (Mjeji vd., 2017). V_2O_3 , gaz sensörleri, lityum iyon pilleri ve çeşitli endüstriyel süreçlerde katalizör olarak kullanılmıştır (Zhang vd., 2016).

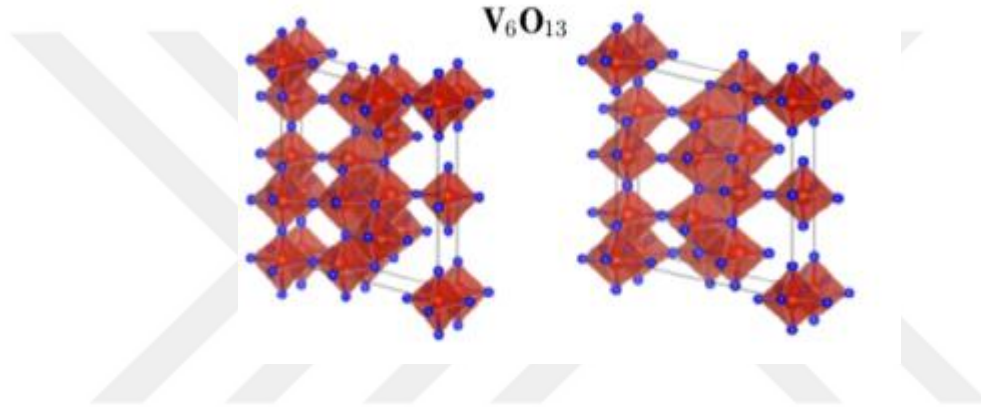


Şekil 2.5. V_2O_3 'ün kristal yapıları (Szymanski vd., 2018).



Şekil 2.6. Sık rastlanan Vanadyum Oksit türleri ve genel özellikleri.

Bu stokiyometrik oksitlere ek olarak, V^{4+} ve V^{5+} değerlikleri arasında oksidasyona sahip karışık valanslı vanadyum oksitlerde mevcuttur. V_3O_7 , VO_5 ve VO_6 polihedra paylaşım kenar ve köşe katmanları olan karmaşık bir kristal yapıya sahip bileşiktir. V_3O_7 yalıtkan olup, 677°C sıcaklık altında kararlı bir yapıdadır. V_6O_{13} 'ün kristal yapısı, tek ve çift VO_6 oktahedra katmanları ile oluşturulur. V_6O_{13} , yaklaşık -123°C derece sıcaklığın üzerinde metalik karakter sergilemektedir. Tabakalı yapıya bağlı olarak, bu karma değerlikli oksitler, yüksek enerji depolama ve elektrokromik uygulamalar için büyük bir ilgi alanına sahiptirler (Ureña-Begara vd., 2017).

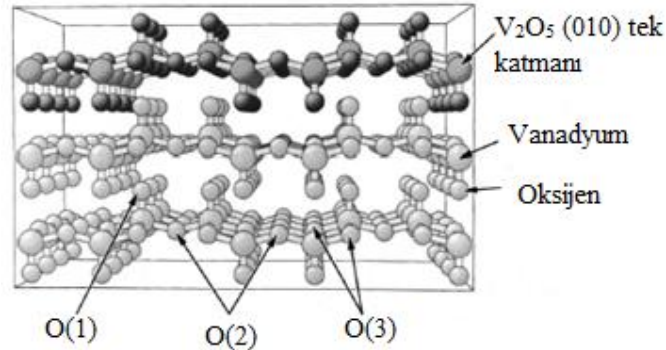


Şekil 2.7. V_6O_{13} kristal yapıları (Szymanski vd., 2018).

Vanadyum pentaoksit (V_2O_5) kristalleri, ortorombik, zayıf bağlanmış katmanlı bir yapıda oluşur; vanadyum altı oksijen atomu ile çevrilidir ve kuvvetle çarpık oktahedron birimi oluşturur. Bu vanadyum bileşiği, ortorombik yapısından dolayı yüksek derecede anizotropik elektriksel ve optik özellikler sergileyen V-O sistemindeki en kararlı bileşiktir (Karami ve Mohammadi, 2015). Vanadyum pentaoksitin (V_2O_5) ortorombik kristal yapısı, kenarları ve köşeleri paylaşan VO_5 kare piramit tabakaları olarak tanımlanabilir. C yönündeki altıncı V-O bağı zayıf elektrostatik etkileşimlerden oluşur ve katmanlar arasında çeşitli iyon ve moleküllerin yerleştirilmesini kolaylaştırır (Chan vd., 2006).

V_2O_5 kristal yapısının hesaplanan kafes sabitleri, $a = 11.556 \text{ \AA}$, $b = 3.575 \text{ \AA}$, $c = 4.760 \text{ \AA}$ (Xiao ve Guo, 2009). P_{mnn} uzay grubuna sahip ortorombik bir kristaldir. Temel olarak, b eksenini boyunca ikili zincirler oluşturan VO_5 piramitlerinden oluşur. Piramitlerin yukarı-aşağı çift zincirleri, a-b düzleminde bir tabaka veya şerit oluşturmak üzere oksijenleri köprü kurarak yanıl olarak bağlanır. Düzlemlerin kendileri Van der Waals bağları ile bağlanır ve bu gevşek bağlanma, bu düzlemler boyunca kolayca bölünmeyi sağlar (Darling ve Iwanaga, 2009).

Oksijen ve komşu vanadyum atomları arasındaki farklı geometrik ilişkiler nedeniyle oksijen atomları, vanadil (O_v), köprü (O_b) ve zincir (O_c) oksijenleri olmak üzere üç tipte sınıflandırılabilirler (Xiao ve Guo, 2009). O_v veya vanadil oksijenleri tek başına Vanadyum atomlarına koordine edilir ve c yönlerinde vanadyum atomlarına en yakın ve doğrudan üstünde veya altında bulunurlar. O_c veya zincir oksijenleri üçlü olarak koordine edilir ve b eksenini boyunca birincil zincir bağlantıları oluşturur. O_b veya köprü oksijenleri çift olarak koordine edilir ve zincirleri a yönlerine yanal olarak bağlar. Vanadyum pentaoksitin (V_2O_5) kristal yapısı b eksenini yönünde çok sağlam şeritler oluşturur, aksi takdirde kafes oldukça açıktır ve daha küçük katlar arası katyonlara geçirengendir. Vanadyum pentaoksit, 2,3-2,4 eV (elektron voltluk) bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. Bant açma, bölünmüş oksijen 2p bandından vanadyum 3d bandına dolaylı bir geçiştir. Vanadyum pentaoksitteki (V_2O_5) elektronik iletkenlik son derece anizotropiktir; a-b düzlemindeki iletkenlik, bu düzlemlere dik olan iletkenlikten oldukça yüksektir. Vanadyum pentaoksit, elektrokromik, termoelektrik ve anizotropik iletkenlik etkileri için benzersiz bir potansiyel sunmaktadır (Darling ve Iwanaga, 2009).



Şekil 2.8. V_2O_5 'in kristal yapısı (Chakrabarti vd., 1999).

Vanadyum oksit türlerinin bazıları çeşitli dış faktörlere maruz bırakıldıkları takdirde metal yalıtkan (MIT) ya da yarı iletken metal (SMT) geçişi göstermektedirler. V-O sisteminin en kararlı bileşiği olan vanadyum pentaoksit, 257-5°C (santigratta) bir metal yalıtkan (MIT) geçişini gösterir ancak genellikle yarı iletken olarak kabul edilirler (Chatterjee vd., 2001). Doğal olarak oluşan V_2O_5 olan Shcherbinaite, İzalco yanardağının, El Salvador ve Bezmyanny yanardağının, Kamchatka, U.S.S.R'nin yüksek sıcaklıktaki fümerollerinde keşfedilmiştir. Shcherbinaite'in bir elektron mikroprob çalışması, mineralin saf V_2O_5 olduğunu göstermiştir ve

oksit bronz bileşiklerinde katı eriyik halinde bulunmayan saptanabilir saf olmayan maddeler veya alkali metallere içermediği görülmüştür. Shcherbinaite ve sentetik vanadyum pentaoksitin (V_2O_5) kafes parametrelerinin ve kristal yapılarının karşılaştırılması, bileşiklerin esas olarak özdeş olduğunu göstermiştir. İzalco yanardağındaki keşfinden sonra, mineral, Bezmyanny yanardağındaki andezitik Novvy kubbe fümerollerinde, Kamchatka, U.S.S.R'de bulunmuştur. Bu keşife dayanarak mineralin adı Shcherbinaite oldu (Hughes ve Finger, 1983). V_2O_5 ince filmleri, günümüzde mükemmel teknolojik uygulamaları nedeniyle çok iyi bilinmektedir. Birçok uygulama arasında en çok ortaya çıkanlar, Lityum iyon pilleri, akıllı pencereler, güneş pilleri, termokromik, elektrokromik, gaz ve kimyasal algılama sensörleri, kataliz, aygıt uygulamaları, süper kapasitörler, fotokataliz, elektronik ve optik anahtarlar, alan etkili transistörlerdir (Karami ve Mohammadi, 2015; Bera vd., 2016).

2.7. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplamalar, malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için kullanılan yöntemlerdir. İletim, yansımaya, absorpsiyon, sertlik, aşınma direnci, korozyon, geçirgenlik ve elektriksel davranış, ince bir film kullanılarak geliştirilebilen, malzemelerin yüzey özelliklerinden bazılarıdır (Frey ve Khan, 2015).

Temel olarak, ince film kaplama teknolojileri, buharlaştırma gibi fiziksel ya da gaz ve sıvı faz gibi kimyasal kaplama yöntemleri olarak sınıflandırılmaktadır. Kimyasal kaplama yöntemlerini; gaz fazdan kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri olarak, sıvı fazdan ise sol jel, döndürerek, daldırarak ve püskürterek kaplama yöntemleri şeklinde sınıflandırma yapmak mümkündür (Seshan, 2012).

2.7.1. Kimyasal kaplama yöntemleri

Sol jel yöntemi

Sol jel yöntemi, sıvı ortamda moleküler bir ön başlatıcının yoğunlaşma reaksiyonlarıyla bir oksit ağı oluşturması olarak tanımlanabilir (Wang ve Bierwagen, 2009). Sol jel sürecinde, ön başlatıcı (ya bir inorganik tuz ya da metal alkoksit çözeltisi), kimyasal olarak sudaki metal oksitlere ya da hidroksitlere dönüştürülür (McCormick ve Attia, 1994).

Sol jel yöntemi, başlangıçta cam ve seramik gibi inorganik materyallerin hazırlanması için kullanılan kimyasal bir sentez yöntemi idi. 1950 yılına kadar çok yaygın olmayan bu yöntem, R.Roy ve arkadaşı geleneksel sol jel sürecini yeni seramik oksitlerin sentezine

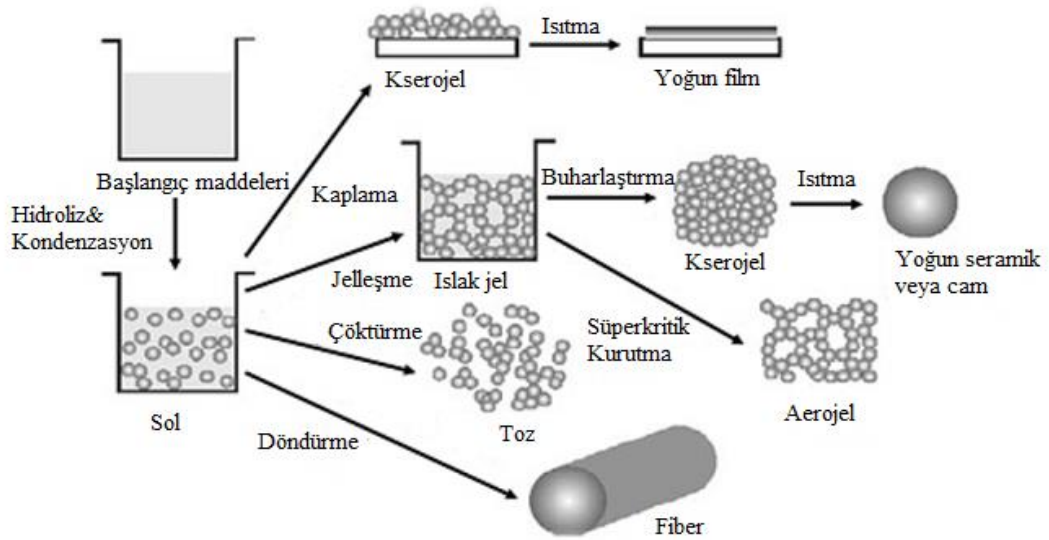
dönüştürerek, sol jel silikat tozlarını piyasada oldukça popüler hale getirdi. 1971 yılında katyonik sürfaktantlar (yüzey aktif madde) kullanarak TEOS (Tetraetoksisilan) hidrolizini içeren düşük hacim yoğunluklu silisyum üretim süreci patent almıştır. 1980'lerin ortalarında, H.Schmidt ve Wilhelm Wilkes sol jel yöntemi ile organik-inorganik hibrit materyalleri sentezlemeye başlayıp, bir dizi araştırma makalesi yayınlanmasına öncülük ettiler. O zamandan günümüze kadar, sol jel teknolojisi özellikle seramik, polimer kimyası, organik ve inorganik kimya alanlarında büyük ilgi gördü ve organik- inorganik hibrit materyalleri hazırlanmasında vazgeçilmez bir yöntem oldu (Wang ve Bierwagen, 2009).

Sol, sıvı içindeki kolloidal katı parçacıkların dengeli bir şekilde süspansiyon haline getirilmesidir. Jel, sıvı ortam boyunca istikrarlı bir şekilde genişleyen ve sadece kabın boyutu ile sınırlandırılan, gözenekli, 3 boyutlu olarak birbirine bağlı bir katı ağıdır. İsminden de anlaşıldığı gibi sol jel, kolloidal süspansiyon oluşumuyla inorganik matris üretimi ve jeli oluşturmak için solün jelleşmesi ve kurutma işleminden sonra kserojel (kuru jel) oluşumuna dayanan bir yöntemdir (Pierre, 1998). Sol jel yöntemi, düşük sentez sıcaklıkları ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı ince filmlerin hazırlanması için sıklıkla kullanılmaktadır (Nesheva vd., 2018). Sol jel kaplamalar hazırlamak için inorganik ve organik olmak üzere iki yöntem vardır. İnorganik yöntem, sıvı fazda bir ağ oluşturmak üzere bir kolloidal süspansiyon (genellikle oksitler) ve solun jelatasyonu (çok küçük partiküllerin kolloidal süspansiyonu, 1-100 nm) yoluyla ağların evrimini içerir. Fakat en yaygın kullanılan yöntem, genellikle alkol veya düşük moleküler ağırlıklı organik çözücü içinde monomerik metal / metal alkoksit öncül $M(OR)_n$ solüsyonu ile başlayan organik yaklaşımdır. Burada M; Si, Ti, Zr vb. gibi bir ağ oluşturma elementini temsil eder. R, tipik bir alkil grubudur (C_xH_{2x+1}). Genel olarak sol jel oluşumu aşağıdaki basamaklarda gerçekleşir:

- a) Ön başlatıcının hidrolizi
- b) Monomerlerin zincir ve parçacıkları oluşturmak için yoğunlaştırılması ve polimerizasyonu
- c) Jelleşme
- d) Yaşlanma
- e) Kurutma
- f) Sinterleme (Ellerby vd., 1992; Wang ve Bierwagen, 2009).

Sol jelin kaplanması, bir altlık üzerine ince film halinde çözeltiyi biriktirmek amacıyla püskürtme, daldırma, döndürme gibi yöntemlerin kullanılmasını içerir (Pettit ve Brinker, 1986). Sol jel sentezi, geleneksel sinterleme veya çökeltme yöntemleriyle elde edilemeyen moleküler seviyede bir dereceye kadar kompozisyon ve yapının kontrolünü sağlar. Katının kimyası ve mikro yapı özelliklerini belirlediğinden, bu teknoloji belirtilen mekanik, optik, elektronik, ve fizikokimyasal özelliklere sahip malzemeleri tasarlamak için kullanılabilir. Bu malzemeler monolitler, filmler, fiberler veya tozlar olabilirler.

Ön başlatıcı moleküller saf ve çözünmüş olduğundan atomik yerleştirme ve bağlanma mekanik, optik, elektronik ve kimyasal özellikleri ayarlamak için kontrol edilebilir (McCormick ve Attia, 1994). Organik-inorganik materyallerin sentezlenmesi aktif bir araştırma alanı olup, enzimler, antikorlar, bakterilerin kapsüllemesi üzerine araştırmalarla biyoteknoloji alanında da gelişme göstermiştir. Bu teknoloji sadece oksit malzemelerin değil aynı zamanda nitrür, karbür, florür, sülfid, oksinitrür ve oksikarbit camları da içeren oksit dışı malzemelerin hazırlanmasında da kullanılmıştır. Bununla birlikte, son zamanlarda, mükemmel kimyasal ve fotonik işlemlere sahip gözenekli malzemelerde dahil olmak üzere, mezo gözenekli ve makro gözenekli malzemelerin sol jel yöntemiyle üretimi çok ilgi görmüştür (Sakka, 2004).



Şekil 2.9.Çeşitli sol jel türevli ürünlerin şematik gösterimi (Toygun vd., 2013).

Pechini yöntemi

Pechini yöntemi, çeşitli kimyasal sentez yöntemleri arasında öne çıkmaktadır (Ribeiro vd., 2013). Polimerik sol jel yöntemleri arasında, sitrik asit (CA) ve etilen glikol (EG) çifti kullanılarak, metal oksit nanoparçacıklarının hazırlanması Pechini yöntemi olarak bilinmektedir (Aflaki ve Davar, 2016).

Amerikan mucidi Maggio Pechini'nin adını taşıyan bu yöntem, kapasitör üretiminde kurşun ve alkali toprak elementlerinin titanat ve niyobat bileşiklerinin dielektrik filmlerini biriktirme tekniği olarak 1967'de önerilmiştir (Pechini, 1967). Pechini yöntemi, özellikle ince filmlerin hazırlanması için geliştirilmiş ve nanoparçacıkların sentezine uyarlanmıştır. Bu yöntem, homojen olarak dağıtılan metalik iyonları içeren bir polimerik ağ (reçine) oluşumuna dayanmaktadır. Reçine oluşumu üç aşamada gerçekleşir. Bunlar, metalik şelat oluşumu, ester oluşumu ve poliesterleşmedir (Jesus vd., 2010). Yöntem, bir çözeltideki pozitif iyonların yoğun bir şekilde karıştırılması, çözeltinin bir polimer jeline kontrollü olarak dönüştürülmesi, polimer matrisinin çıkarılması ve yüksek homojenlik derecesinde bir oksit öncül malzemenin geliştirilmesine dayanır. Metal tuzları veya alkoksitler etilen glikol ile sitrik asit solüsyonuna eklenir. Sitrik komplekslerin oluşumunun çözeltideki iyonların bireysel davranışlarındaki farkı dengelediği düşünülür. İyonlar daha iyi dağılırken, bileşenlerin ayrılmasını önler. Etilen glikol ile sitrik asitin polikondensasyonu, 100°C'nin üzerinde başlar ve polimer sitrat jel oluşumuna neden olur. Isıtma sıcaklığı 400°C'ı aştığında, polimer matrisinin oksidasyonu ve pirolizi başlar. Oluşması istenilen öncül madde elde edilir.

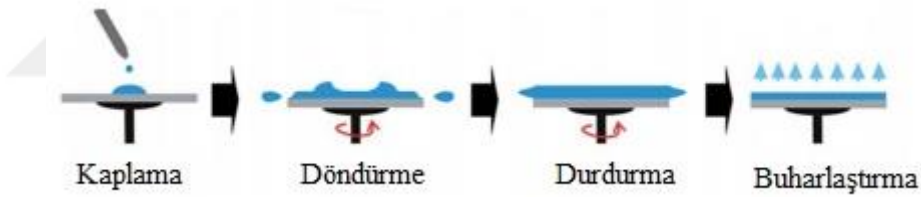
Günümüzde Pechini yöntemi, oksit film ve kaplamalar, dielektrik, floresan ve manyetik materyallerin, yüksek sıcaklık süper iletkenlerinin ve katalizörlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pechini, 1967). Ayrıca bu yöntemin avantajı; yapı, şekil, boyut ve kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerde parametre kontrolü sağlamasıdır (Aflaki ve Davar, 2016).

Döndürerek kaplama yöntemi

Döndürerek kaplama, cam veya metal altlık üzerine homojen bir şekilde ince filmlerin biriktirilmesine dayanan bir yöntemdir. Döndürerek kaplama için kullanılacak solüsyon hazırlanır. Hazırlanan solüsyon kaplanacak altlık üzerine damlatılarak, homojen bir tabaka oluşacak şekilde solün yayılması sağlanır. Döndürülen bir altlık üzerinde solün yayılması prensibine dayanan bir yöntemdir (Scriven, 1988).

Döndürerek kaplama yöntemi; birikme, döndürme, durdurma, buharlaştırma gibi basamaklarda gerçekleşir (Schneller vd., 2013). Genellikle, düşük hızda veya hiç döndürme olmadan altlık üzerine küçük miktarda kaplama malzemesi uygulanır. Altlık üzerinde kaplama malzemesini merkezkaç kuvvetiyle yaymak için yüksek hızda döndürme gerçekleştirilir. Film istenen kalınlığa ulaşana kadar, solüsyon altlık kenarlarından ayrılarak dönme devam eder. Uygulanan solüsyon genellikle uçucudur ve aynı anda buharlaşır. Döndürme açısız hızı ne kadar yüksek olursa, film o kadar ince oluşur. Filmin kalınlığı ayrıca çözeltilerin viskozitesine ve konsantrasyonuna da bağlıdır. Döndürerek kaplama, fonksiyonel oksit tabakalarının cam veya tek kristal altlıklar üzerinde, sol jel öncülleri kullanılarak, homojen ince filmlerin mikro üretimlerinde yaygın olarak uygulanmaktadır (Scriven, 1988; Hanaor vd., 2011).

Döndürerek kaplama yönteminin en yaygın kullanımı mikroelektronik uygulamalardır. Döndürerek kaplama yöntemi, fotorezist, sensörler, koruyucu kaplamalar, boya kaplamaları, optik kaplamalar ve membranlar üzerine kaplamalar gibi çeşitli uygulamalarda da kullanılır (Norrman vd., 2005).



Şekil 2.10. Döndürerek kaplama süreçleri (Han vd., 2016).

Daldırarak kaplama yöntemi

Daldırarak kaplama yöntemi, bir sıvı kaplama ortamından bir altlığın geri çekilmesiyle sıvı filmin biriktirilmesi prensibine dayanan bir yöntemdir. Mevcut kaplama teknikleri arasında, daldırarak kaplama, özellikle kolay uygulanması, düşük maliyet ve yüksek kaplama kalitesi gibi avantajlarıyla endüstriyel ve laboratuvar uygulamaları için yaygın kullanım alanına sahiptir (Puetz ve Aegerter, 2004). Daldırarak kaplama yöntemi, genellikle düz ve silindirik altlıklara, sol jel öncüllerinden ince filmler üretmek için uygulanmaktadır (Scriven, 1988). Daldırarak kaplama, film kalınlığı kolaylıkla kontrol edilebildiği için ince filmlerin biriktirilmesinde uygulanan basit bir yöntemdir (Kayani vd., 2015).

Daldırarak kaplama yöntemi beş aşamaya ayrılabilir (Rahaman, 2007):

Daldırma: Altlık, kaplama çözeltisine sabit bir hızda daldırılır.

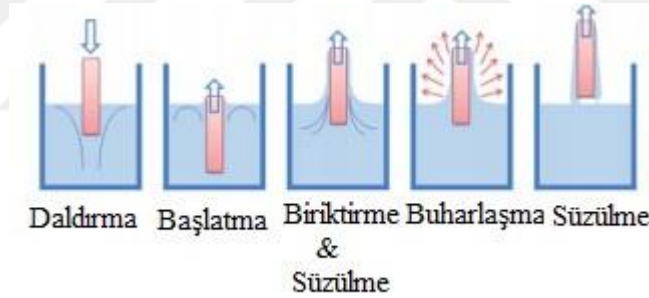
Başlatma: Altlık bir süre çözelti içinde kalır ve çekilmeye başlamıştır.

Biriktirme: İnce tabaka, çekilirken altlık üzerine birikmektedir. Çekme herhangi bir titreşimi önlemek için sabit bir hızda gerçekleştirilir. Hız, kaplamanın kalınlığını belirler (Quéré, 1999).

Süzülme: Fazla sıvının yüzeyden uzaklaşmasıdır.

Buharlaştırma: Solüsyon, sıvıdan buharlaşarak ince tabakayı oluşturur. Alkoller gibi uçucu çözücüler için buharlaşma, birikme ve süzülme aşamasında başlar. Sürekli işleme adımları birbiri ardına gerçekleştirilir.

Daldırarak kaplama yöntemi, çok tabakalı sensör kaplamaları, implant, hidrojel, sol jel nanoparçacıklı kaplamalar ve optik kaplamalar gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir (Riau vd., 2016).



Şekil 2.11. Daldırarak kaplama süreçleri (Han vd., 2016).

Püskürtme pirolizi veya sprey piroliz yöntemi

Sprey piroliz veya püskürtme pirolizi tekniğini kullanarak film biriktirme, ısıtılmış bir altlık üzerine bir metal tuzu çözeltisinin biriktirilmesini içeren yöntemdir (Perednis ve Gauckler, 2005). 1966 yılında Chamberlin ve Skarman'ın güneş pilleri için Kadmiyum Sülfür (CdS) film kaplamasında kullandıkları bu teknik ilgi çekmiş ve ince filmlerin hazırlanması üzerine birçok çalışma yapılmasına neden olmuştur.

Sprey piroliz yönteminde, bir prekürsör çözeltisi, nötr bir gaz (örneğin azot) vasıtasıyla toz haline getirilir, böylece altlıkta çok ince damlacıklar halinde oluşur. Bileşenler, altlık üzerine

bir kimyasal bileşik oluşturmak için reaksiyona girerler. Kimyasal reaksiyonda, oluşumu istenen bileşik dışındaki ürünler birikim sıcaklığında uçucu olacak şekilde seçilirler.

Temelde bu sistem, püskürtme nozulu, prekürsör çözeltilisi, altlık ısıtıcı, sıcaklık ve hava kompresöründen oluşur. Prekürsör çözeltilisinin akışını ölçmek için hava, sıvı ve gaz debimetreleri kullanılır. Bu teknikte, sabit veya doğrusal olarak hareket eden püskürtme nozulu ile dikey ve eğimli sprey biriktirme sıklıkla kullanılmaktadır.

Sprey piroliz tekniği için kritik iki aşama vardır. Bunlar; 1) düzgün ve ince damlacıkların hazırlanması ve 2) bu damlacıkların çevre, yer ve zaman açısından kontrollü termal ayrışmasıdır (Patil, 1999). Sprey piroliz yöntemiyle, soy metaller, metal oksitler, kalkojenitler, süper iletken bileşikler gibi ince filmlerin oluşumu sağlanmaktadır (Sabnis vd., 2013).

Ayrıca bu yöntem cam endüstrisinde ve güneş pili üretiminde de kullanılmaktadır (Perednis ve Gauckler, 2005). Sprey piroliz yönteminin bir takım avantajları vardır (Patil, 1999). Sprey piroliz yöntemi, yüksek kaliteli altlıklar veya kimyasallar gerektirmez. Yöntem, yoğun ve gözenekli filmlerin biriktirilmesi ve toz üretimi için kullanılmıştır. Çok katmanlı filmler bile bu çok yönlü teknik kullanılarak hazırlanabilir (Perednis ve Gauckler, 2005). Sprey piroliz yöntemi, herhangi bir aşamada vakuma ihtiyaç duymaz. Bu yöntem, endüstriyel uygulamalara iyi bir avantaj sağlayabilir. Sistem (200 ± 600 °C) gibi orta sıcaklıklarda çalışır (Sabnis vd., 2013). Püskürtme parametrelerini değiştirerek, filmlerin yoğunluğu ve filmlerin kalınlığı, geniş bir aralıkta kontrol edilebilir. Böylece sınırlı kalınlık aralığında film üretilebilen sol jel gibi kimyasal yöntemlerin başlıca dezavantajları ortadan kalkmış olur (Patil, 1999).

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme, buhar fazındaki kimyasal reaksiyondan ısıtılmış bir yüzey üzerinde bir katı maddenin biriktirilmesi olarak tanımlanabilir (Pierson, 1999). Kimyasal buhar biriktirmede, katı bir madde, gaz öncülerinden bir altlık üzerine çökeltilir. Altlık, çökeltme reaksiyonunu destekleyip istenen yapıyı oluşturmak ve atomların hareketliliğini sağlamak için ısıtılır.

Kimyasal buhar biriktirme sistemlerinde, bir buhar öncü besleme sistemi vardır. Bu sistem reaktör odasına başlangıç malzemelerini taşıma işlemini gerçekleştirir. Kimyasal buhar biriktirme reaktörü, altlığı ısıtmak için fırın benzeri bir işlev görür. Atık gaz taşıma sistemi ise, uçucu bileşen ve egzoz gazlarının uzaklaştırılmasını sağlayan sistemdir. Buhar prekürsörleri,

reaksiyon türüne ve biriktirilecek malzemeye bağlı olarak, bir indirgeyici (örneğin hidrojen) veya ametal olmayan bir kaynak gazı (örneğin oksidan) ile birlikte sistemde akarlar (Besmann vd., 1988).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin çeşitli türleri de mevcuttur. Bunlar;

- Atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme (APCVD)
- Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)
- Lazer kimyasal buhar biriktirme (LCVD)
- Alçak basınçlı kimyasal buhar biriktirme (LPCVD)
- Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) şeklindedir.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile karbon, silisyum, germanyum gibi birçok metal içermeyen elementin yanı sıra karbürler, nitrürler, oksitler, borürler ve daha birçok sayıda bileşik üretilmesi mümkündür. Bu teknoloji, yarı iletkenlerin ve diğer elektronik bileşenlerin üretiminde, kesici takımların, rulmanların ve diğer aşınmaya dayanıklı parçaların kaplanmasında ve birçok optik, optoelektronik ve korozyon uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin birkaç önemli avantajı vardır. Karmaşık şekillerin ve üç boyutlu yapıların kaplanması bu sistemle kolaylıkla yapılabilmektedir. Yüksek yoğunluklu ve kaliteli filmler üretilmektedir. Yüksek sıcaklık aralığında kaplama yapılabilmesi ve birçok altlığın bu sıcaklıklarda termal olarak kararlı olmaması sistemin dezavantajlarından bazılarıdır. Sistem sıcaklığa ve basınca dayanıklı numuneler kullanmayı gerektirmektedir. Diğer bir dezavantajı ise, genellikle zehirli ve yüksek buhar basıncına sahip kimyasal öncü maddelere sahip olma gerekliliğidir. Kimyasal buhar biriktirme reaksiyonlarının yan ürünleri de zehirli ve aşındırıcıdır (Pierson, 1999).

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme süreçleri, bir malzemenin atomlarının veya moleküllerinin, bir katı veya sıvı kaynaktan buharlaştırıldığı, vakum veya düşük basınçlı gaz halindeki bir ortamdan buhar halinde taşındığı ve altlık üzerinde yoğunlaştığı biriktirme işlemidir (Mattox, 1998). Çok sayıda inorganik malzeme-metaller, alaşımlar ve bileşiklerin yanı sıra bazı organik malzemeler de fiziksel buhar biriktirme teknolojileri kullanılarak depolanabilir. Kaplamaların yani birikmenin kalınlığı, angström seviyelerinden milimetreye kadar değişiklik gösterebilir

(Mubarak vd., 2005). En yaygın fiziksel buhar biriktirme işlemleri püskürtme /sıçratma ve buharlaşmadır (Selvakumar vd., 2012).

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) süreçleri aşağıdaki gibi kategorize edilebilir:

Vakumla buharlaşma: Bir termal buharlaşma kaynağından gelen malzeme, kaynak ve altlık arasındaki boşlukta gaz molekülleriyle çarpışma olmadan yüzeye ulaşır. Vakum ortamı aynı zamanda biriktirme sistemindeki gaz kirliliğini istenilen seviyeye düşürme imkânı sağlar.

Bu yöntemin avantajı, yüksek saflıkta kaynak malzemenin biriktirilebilmesidir. Dezavantajı ise, birçok alaşım ve bileşiğin zorlukla biriktirilmesidir. Vakumla buharlaşma; optik kaplamalar, ayna kaplamaları, dekoratif kaplamalar, esnek ambalaj filmleri üzerinde geçirgenlik bariyer filmleri, elektrik iletken filmler ve korozyon koruyucu kaplamalar oluşturmak için kullanılır.

Sıçratmalı veya püskürtmeli biriktirme: Bir yüzeyden buharlaşan parçacıkların fiziksel püskürtme işlemi ile biriktirilmesidir. Fiziksel püskürtme, yüzey atomlarının fiziksel olarak atomik boyutlu, enerjik bir bombardıman parçacığından momentum aktarımı ile fiziksel olarak dışarı atıldığı, genellikle bir plazma veya iyon tabancasından hızlanan bir gaz halindeki iyonlaşma prosesidir. Avantajı, püskürtme hedefinin, kararlı bir geometriye sahip uzun ömürlü bir buharlaşma kaynağı sağlaması ve element, alaşım ve bileşiklerini püskürterek biriktirebilmesidir. Dezavantajı ise, püskürtme oranının, termal buharlaşma ile elde edilebilenlere göre düşük olmasıdır. Püskürtme işlemi sırasında sistemin pompalama hızının azalması, gaz kirliliğinin sistemden kolay uzaklaşmamasıdır. Bu yöntemle, şeffaf iletken kaplamalar, kompakt diskler üzerindeki yansıtıcı kaplamalar, manyetik filmler, aşınmaya dayanıklı kaplamalar ve dekoratif kaplamalar yapılmaktadır.

Ark buhar biriktirme: Ark buharında biriktirilecek olan buhar, düşük basınçlı yüksek akım DC arkın anod veya katodundan, düşük basınçlı atmosferde, en yaygın fiziksel buhar biriktirme ark buharlaşma prosesi olan katodik ark buharlaşmasında oluşur. Yüksek akım yoğunluğu arkı, katı bir katodik elektrot üzerinde hareket ederek bölgesel ısınmaya ve buharlaşmaya neden olur. Ark hareketi, bir manyetik alan kullanılarak rastgele veya yönlendirilebilir olabilir. Birçok katodik ark buhar biriktirme sisteminde, büyük alanlar üzerinde birikme sağlamak için çok sayıda katodik ark kaynağı kullanılır.

Anodik ark buhar birikiminde elektronlar eriyerek anodik elektrotu buharlaştırır. Anodik ark için elektronlar, sıcak ısıtılan elektron yayan filament ya da iyon bombardımanı gibi bir

dizi kaynaktan gelebilir. Katodik ark buharı birikimi, sıhhi tesisat armatürleri ve kapı donanımları gibi çeşitli alt tabakalarda TiN (altın renkli) ve ZrN (pirinç rengi) gibi aşınmaya dayanıklı dekoratif ve işlevsel kaplamaların biriktirilmesinde kullanılır. Anodik ark buhar birikimi, bileşik malzemeler, optik kaplamalar için aşınmaya dirençli malzemeler biriktirmek için kullanılır.

İyon kaplama: Bu yöntem, kaplama filminin bileşimini ve özelliklerini değiştirmek ve kontrol etmek için biriken film malzemesinin eş zamanlı veya periyodik enerji parçacık bombardımanını kullanmaktadır. İyon kaplamada, biriktirilecek malzemenin kaynağı buharlaşma, püskürtme, ark, lazer ablasyonu veya diğer buharlaşma kaynağı olabilir. Bombardıman için kullanılan enerjik parçacıklar genellikle bir inert veya reaktif gazın iyonlarıdır. Bununla birlikte, bir ark aşındırma kaynağı kullanıldığında, buharlaştırılmış malzemelerin yüksek bir yüzdesi iyonize edilir ve film malzemesinin iyonları, büyüyen filmi bombalamak için kullanılabilir. İyon plazma, plazmadan bombardıman için iyonların çıkarıldığı bir plazma ortamında olabilir. Ayrı bir iyon tabancasında bombardıman için iyonların oluşturulduğu bir vakum ortamında da yapılabilir. İyon kaplama, yapışan sert metal kaplama malzemelerini biriktirmek için kullanılır (Mattox, 1998).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Boya Duyarlaştırılmış Güneş pilleri

3.1.1. Saydam iletken oksit (SiO) kaplı elektrotlar

Yapılan bu çalışmada flor katkılı kalay oksit (FTO,SiO) anot cam elektrotlar kullanılmıştır. Anot cam elektrotun özellikleri çizelge 3.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cam elektrotların (%) geçirgenlik, iletkenlik, kalınlık, ebat değerleri.

İletken cam altlık	Geçirgenlik (%)	İletkenlik (ohm/sq)	Cam kalınlığı (mm)	Cam ebatı (cm)
FTO	80	7	2,2	2×2

Deneye başlamadan önce anot cam elektrotlara temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizleme işlemi, cam elektrotların sırasıyla saf su, etil alkol ve aseton çözücülerinde 15’er dakika ultrasonik banyo cihazında bekletilmesiyle tamamlanmıştır. Ardından ultrasonik banyodan alınan cam elektrotlar etüvde 100°C ısıda kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.1.2. Deneylede kullanılan malzeme ve kimyasallar

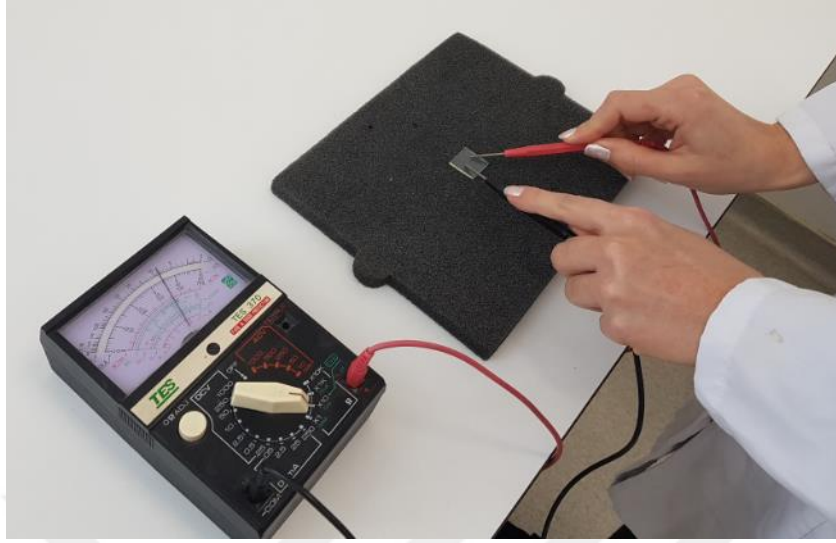
Çizelge 3.2.’de deneylede kullanılan malzeme ve kimyasallar belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları.

Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar	Kullanım Amacı
Vanadyum pentoksit (V_2O_5)	V_2O_5 kaynağı
Florin katkılı kalay oksit kaplama cam (FTO)	Anot cam altlık
Platin kaplı cam	Katot elektrot
Saf su	Çözücü ortam
Etilen glikol ($C_2H_6O_2$)	Çözücü ortam
Asetonitril (CH_3CN)	Çözücü ortam
Asetil Aseton ($C_5H_8O_2$)	Çözelti kararlılığının sağlanması
Degusa P25 (TiO_2)	Pasta yapımında kullanılan ticari TiO_2
Sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)	Gözenek yapıcı ve bağlayıcı
Pluronic P123 ($HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$)	Gözenek yapıcı ilave
Ruthenizer 535 bis-TBA	İnorganik boya
Iodolyte 750	Elektrolit çözeltisi

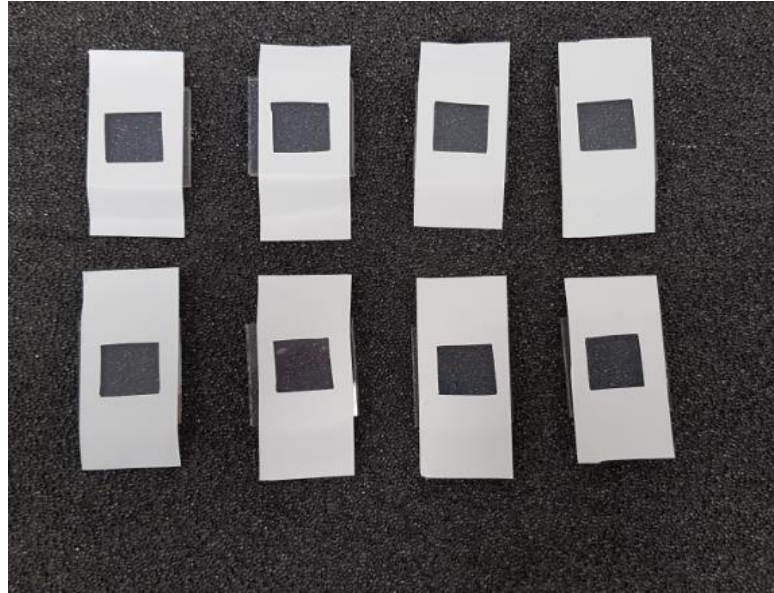
3.1.3. Anot cam altlığın kaplama işlemi için hazırlanması

Temizleme işlemi uygulanan anot FTO cam altlıklara, aktif yüzeyi tayin etmek için avometre cihazı ile ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.1. Avometre ile aktif yüzey tayini.

Daha sonra, aktif yüzeyleri tayin edilen anot FTO cam altlıklara 1×1 cm ebatında kaplama yapabilmek için bu ebatlarda kestiğimiz polimer bantlar yardımıyla maskeleme işlemi uygulanmıştır. Maskeleme de ki amaç, 2×2 cm ebatındaki camların 1×1 cm'lik kısmına, camın diğer kısımlarını kirletmeden kaplama yapabilmektir.

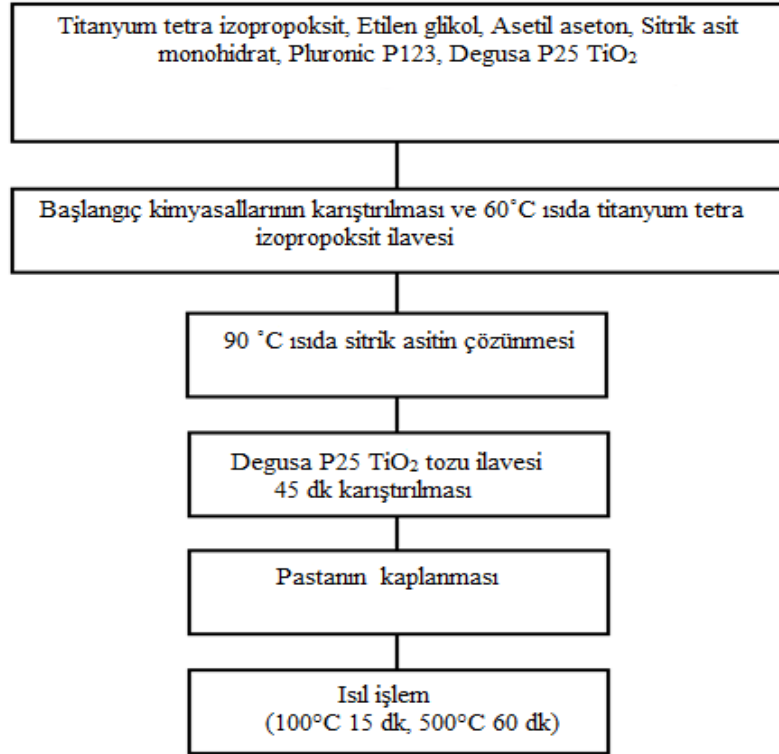


Şekil 3.2. Maskeleme yapılan anot FTO cam altlıklar.

4. İNCE FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ

4.1. Kaplama için Pastanın Hazırlanması

Titanyum pasta, 1:8:32 [titanyum (IV) izopropoksit: sitrik asit: etilen glikol] mol oranı kullanılarak oluşturulmuş reçeteye göre hazırlanmıştır. Titanyum pastanın hazırlanması aşamasında ilk olarak; behere eklenen etilen glikol (VWR Chemicals, %99,8) manyetik karıştırıcı üzerine konularak, damla damla asetil aseton (Merck,%99) eklenip, 30 dakika karıştırılmıştır. 60°C sıcaklığa ulaşan karışıma titanyum (IV) izopropoksit (Acros Organics,%98) malzemesi eklenerek karışması beklenmiştir. Sıcaklık 90°C'a çıktığında ise sitrik asit monohidrat (VWR Chemicals) eklenerek çözelti şeffaf sarı renk oluşturana kadar karışım sağlanmıştır. Por yani gözenek oluşumu sağlaması için Pluronic 123 (Aldrich) çözeltiye eklenip sıcaklık kapatılmıştır. Soğuması sağlanan çözeltiye, Degusa P25 TiO₂ tozu (Evonik) eklenerek, pastanın homojen yapıya ulaşması için 45 dakika karışımı sağlanmıştır.



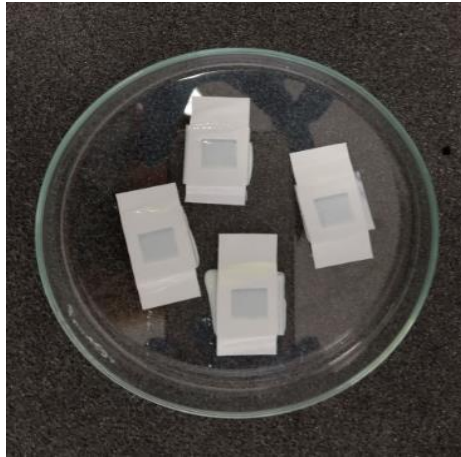
Şekil 4.1. Pastanın hazırlanması ve kaplanması akım şeması.

4.2. Pastanın Sıyırma Yöntemiyle Anot Cam Altlığına Kaplanması

Maskeleme işlemi yaptığımız FTO anot cam altlıklara, literatür de "doctor blade" olarak bilinen fakat bizim manuel olarak uyguladığımız sıyırma yöntemi kullanılarak kaplama yapılmıştır. Elde ettiğimiz homojen kıvamdaki pasta, Scotch 3M polimer bant ile maskelediğimiz FTO anot cam altlıklar üzerine, bir pastör pipet yardımıyla damlatılarak, cam bir aparatla sıyırarak kaplanmıştır. Bu işlem, homojen bir kaplama yüzeyi elde edilene kadar devam ettirilmiştir.

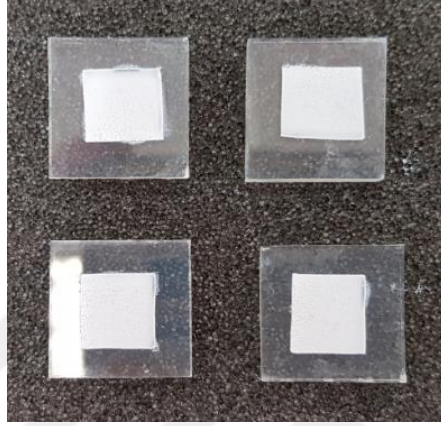


Şekil 4.2. Pastanın sıyırma yöntemiyle FTO anot cam altlığına kaplanması.



Şekil 4.3. Kaplama işlemi tamamlanmış FTO anot cam altlıklar.

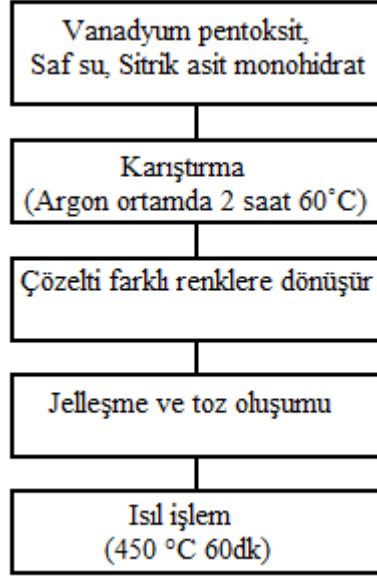
Kaplama işlemi tamamlanan FTO anot cam altlıklar, kurutma işlemi uygulamak için etüvde 100°C sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Etüvden alınan numuneler üzerinden Scotch 3M polimer bantlar çıkartılmıştır. FTO anot cam altlıklara uygulanan pasta, 500°C’de 60 dakika sinterlenerek, pastadaki organik yapıların kaplamadan uzaklaşması ve kaplamanın yüzeye iyi bir şekilde yapışması sağlanmıştır.



Şekil 4.4. Sinterlenmiş pasta kaplı FTO anot cam altlıklar.

4.3. V₂O₅ (Vanadyum Pentaoksit) Tozun Üretilmesi

Hazır bulunan V₂O₅ (Acros Organics,% 99,6) tozunun tane boyutunu küçültmek amacıyla tekrar toz üretme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin hazırlanma aşaması, Glove Box içerisinde inert gaz ortamı bulunan kapalı sistemde gerçekleştirilmiştir. Beher içerisine alınan saf su, Glove box içerisindeki manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur. Saf suya eklenen sitrik asit monohidrat (VWR Chemicals) çözününceye kadar karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 60°C’ya yükseltip V₂O₅ (Acros Organics,% 99,6) tozu eklenmiştir. Argon ortamında 2 saat karıştırılan çözelti; turuncu, yeşil ve mavi gibi renk geçişleri göstermiştir. Çözeltiden sıvı buharlaşarak, jelleşme ve ardından toz oluşumu sağlanmıştır. Toz, sinterleme işlemi için 450°C’da 60 dakika fırında bekletilmiştir. Fırından çıkarılan toz, agat havan ile güzel bir şekilde ezilerek topraklanma giderilmiştir.



Şekil 4.5. Tozun üretim akım şeması.



Şekil 4.6. Çözeltinin renk değişimleri.



Şekil 4.7. Ticari V_2O_5 (Vanadyum Pentaoksit) tozu.

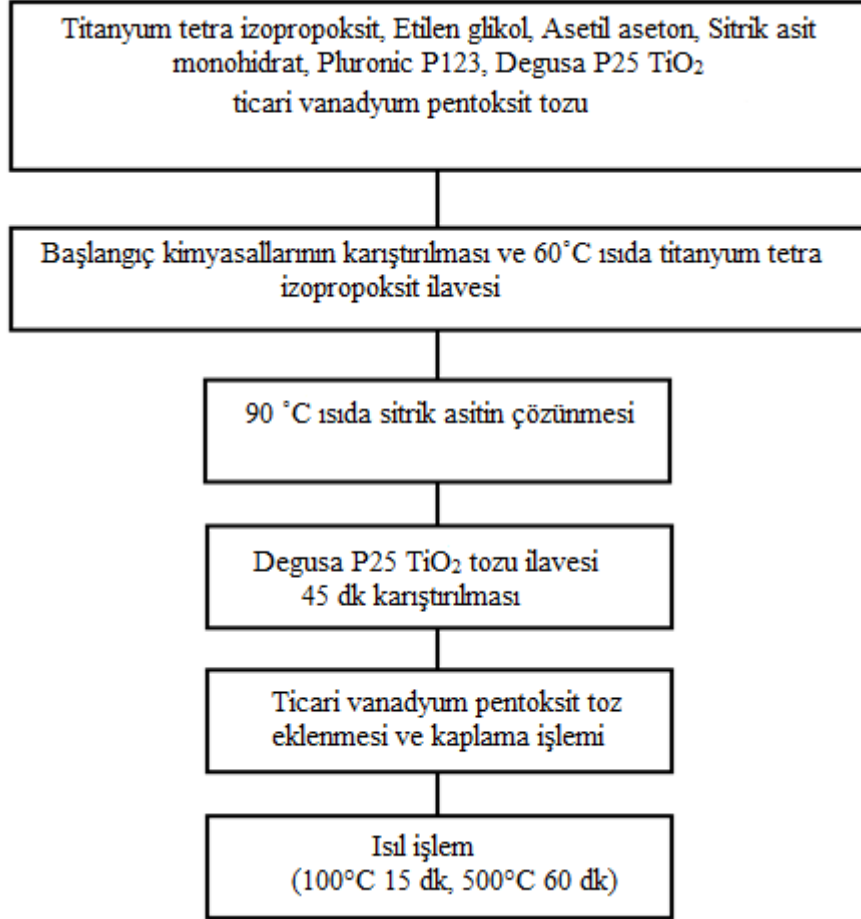


Şekil 4.8. Fırından çıkan V_2O_5 (Vanadyum Pentaoksit) tozu.

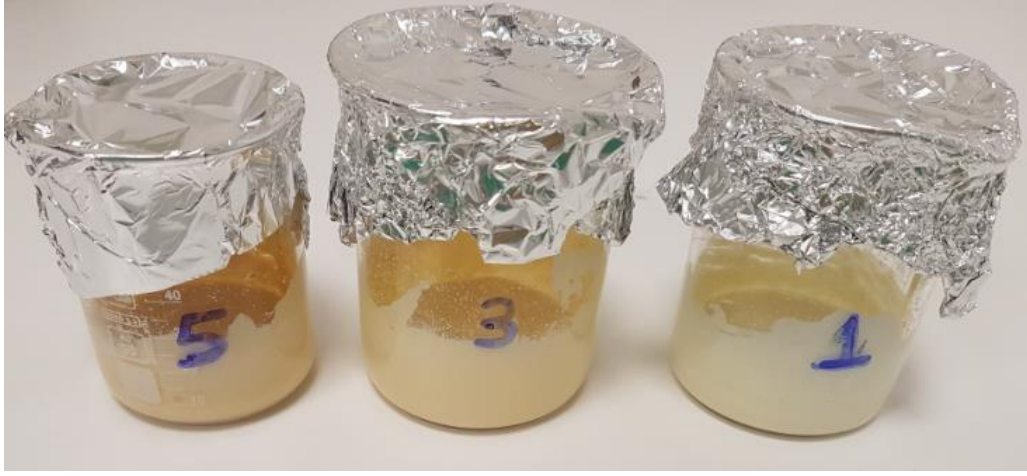
4.4. Ticari V_2O_5 Tozunun Pastaya Eklenmesi

Yukarıda 4.1 bölümünde anlattığım şekilde pasta hazırlanmaktadır. Hazırlanan pasta, üç farklı behere eşit olarak paylaştırılmıştır. Bu pastaların her birine ticari V_2O_5 (Acros Organics, %99.6) tozunu ağırlıkça %1, %3, %5 oranlarında ekleyerek, manyetik karıştırıcıdaki tozların homojen karışması için 60 dakika beklenmektedir. Pasta içerisinde homojen şekilde karışan vanadyum pentaoksit tozları, maskeleyesi Scotch 3M polimer bantlarla yapılan, 1×1 cm'lik

FTO anot cam altlık üzerindeki alana sıyırma yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan FTO anot cam altlıklar kurutma işlemi için etüvde 100°C’de 15 dakika bekletilmiştir. Kuruyan numuneler üzerinden Scotch 3M polimer bantlar çıkarılarak, 500°C’de 60 dakika sinterlenmek üzere fırına bırakılmıştır.



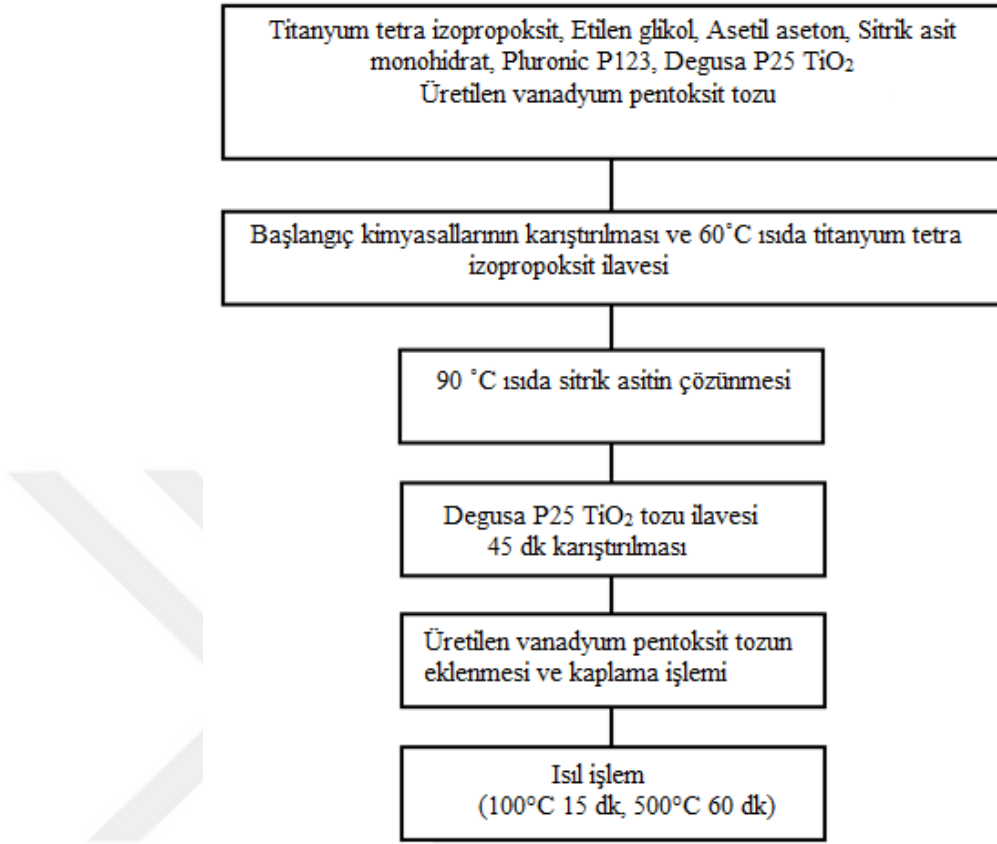
Şekil 4.9. Ticari V_2O_5 tozunun pastaya eklenmesini gösteren akım şeması.



Şekil 4.10. Ağırlıkça %1,%3,%5 ticari vanadyum pentaoksit tozların pastaya eklenmesi.

4.5. Üretilen V_2O_5 Tozunun Pastaya Eklenmesi

4.1 bölümünde anlattığım şekliyle pasta hazırlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Hazırlanan pasta, üç farklı behere eşit şekilde ayrılmaktadır. 4.3' te anlattığım şekliyle, tane boyutunu küçültmek amacıyla üretilen V_2O_5 tozu, ağırlıkça %1, %3, %5 oranlarında ayrılan pastalara eklenmektedir. Eklenen tozların pastada homojen karışabilmesi için manyetik karıştırıcıya alınan beherler 60 dakika beklenmektedir. Homojen bir şekilde karışımı sağlanan vanadyum pentaoksit tozlarından oluşan pasta, maskeleyme işlemi polimer bantlarla yapılmış $1 \times 1 \text{ cm}^2$ lik alan üzerine sıyırma yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan FTO anot cam altlıklar, kurutma işlemi için etüvde 100°C 'de 15 dakika bekletilmiştir. Kurutmadan çıkan numuneler, üzerinden polimer bantlar sökülerek fırınlama işlemine tabi tutulmuştur. Fırında 500°C 'de 60 dakika bekletilmiştir.



Şekil 4.11. Üretilen V_2O_5 tozunun pastaya eklenmesini gösteren akım şeması.



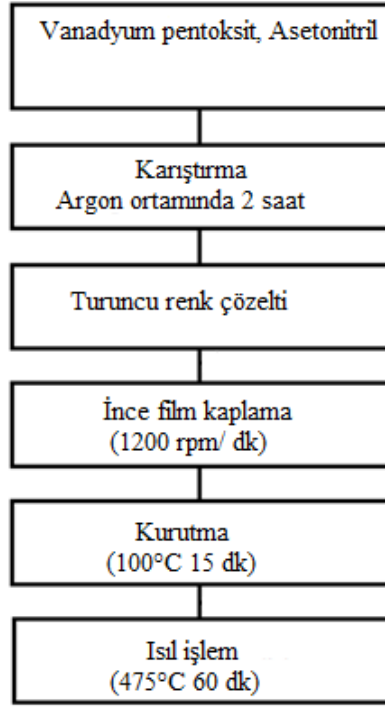
Şekil 4.12. Ağırlıkça %1,%3,%5 oranlarında üretilen vanadyum pentaoksit tozun pastaya eklenmesi.



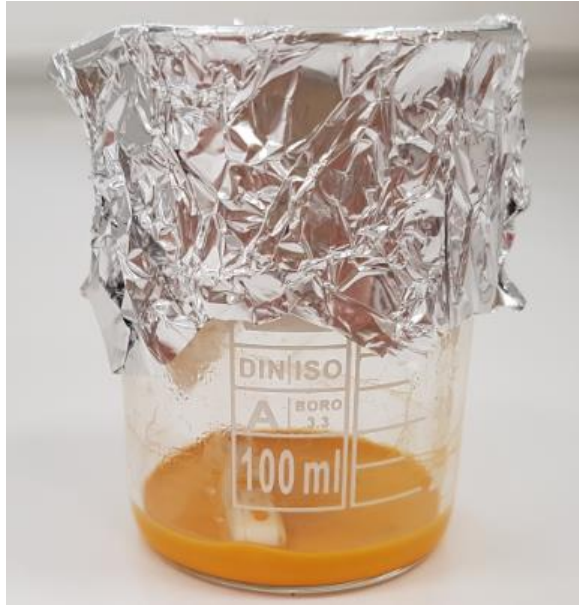
Şekil 4.13. Ağırlıkça %1,%3,%5 oranlarında pastaya eklenen vanadyum pentaoksitli numuneler.

4.6. Ticari V_2O_5 Tozundan Süspansiyon Çözelti Hazırlanması

İnce film kaplama yapabilmek için ticari V_2O_5 (vanadyum pentaoksit) (Acros Organics, %99.6) tozu, glove box içerisinde argon ortamında süspansiyon çözelti olarak hazırlanmaktadır. Çözelti hazırlamak için beher içerisine alınan Asetonitril (J.T.Baker, %99) manyetik karıştırıcı üzerinde $50^\circ C$ sıcaklık verilerek karıştırılmıştır. Sıcaklık $50^\circ C$ 'a ulaştığında ticari V_2O_5 (vanadyum pentaoksit) (Acros Organics, %99.6) tozu eklenmiştir. Tozun mümkün olduğunca çözünmesini sağlamak amacıyla 2 saat manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. Hazırlanan çözelti turuncu renkte olmuştur. Son olarakta, süspansiyon çözeltinin soğuması sağlanarak, kaplama için hazır hale getirilmiştir.



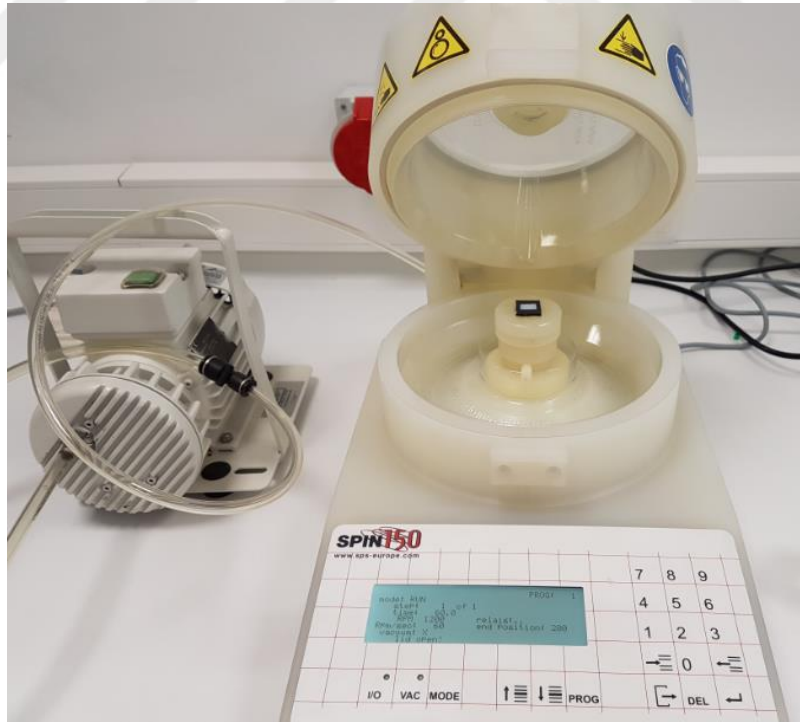
Şekil 4.14. Ticari V_2O_5 tozundan süspansiyon çözelti hazırlanması ve kaplama aşaması akım şeması.



Şekil 4.15. Ticari V_2O_5 tozundan hazırlanan süspansiyon çözelti.

4.7. Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Ticari V_2O_5 Süspansiyon Çözeltisinden İnce Film Oluşturulması

Burada ince film kaplama yapılacak camlar, önceden hazırlanan ve 4.2 bölümünde anlatılan pastayla kaplanmış FTO anot cam altlıklar olacaktır. Pasta kaplı bu anot cam altlıklara $1 \times 1 \text{ cm}$ ' lik Scotch 3M polimer bantlar kesilerek maskeleye yapılmıştır. Bunun yapılmasındaki amaç, ince film kaplamanın yalnızca pasta üzerinde oluşumunu sağlayarak, camın diğer kısımlarına kaplanmayı engellemektir. İnce film kaplama oluşumunu sağlamak için POLOS spin 150 marka döndürerek kaplama cihazı kullanılmıştır. Cihaz içerisine yerleştirilen numuneye damlatılan çözeltinin, çok yüksek hızlarda döndürülmesi sağlanarak ince film oluşumu gerçekleştirilmiştir. Pasta kaplı anot cam altlıklar, 1200 devir /dk dönme hızı kullanılarak cihazda kaplama yapılmıştır. İnce film kaplanan numuneler, kurutma işlemi için etüvde 100°C sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Etüvden alınan numuneler üzerindeki Scotch 3M polimer bantlar çıkarılmıştır. Sinterleme işleminin gerçekleşmesi için numuneler, 475°C sıcaklıkta 60 dakika fırın içerisinde bekletilmiştir.



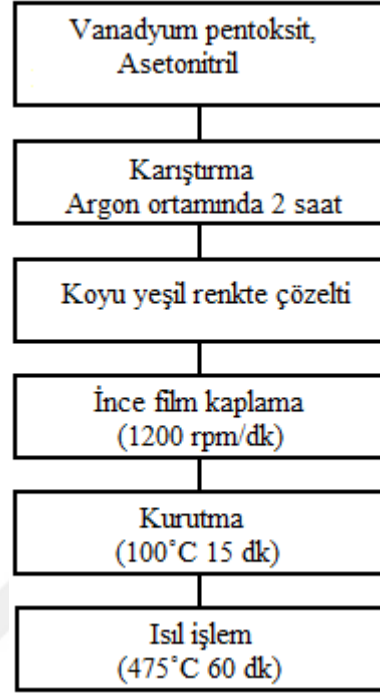
Şekil 4.16. Kullanılan POLOS Spin 150 marka cihaz.



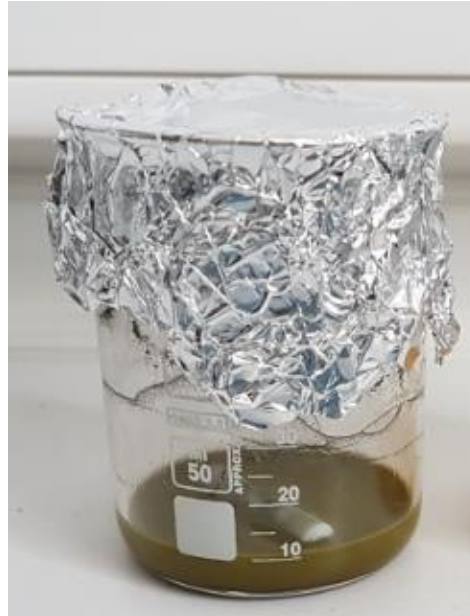
Şekil 4.17. Ticari V_2O_5 tozunun süspansiyon çözeltisinin kaplama işlemi.

4.8. Üretilen V_2O_5 Tozundan Süspansiyon Çözelti Hazırlanması

Tane boyunu küçültmek amacıyla üretilen V_2O_5 tozu, glove box içerisinde argon ortamında süspansiyon çözelti olarak hazırlanmıştır. Beher içerisine alınan Asetonitril (J.T.Baker, %99), manyetik karıştırıcı üzerinde 50°C sıcaklık verilerek karıştırılmış, sıcaklık 50°C 'a ulaştığında üretilen V_2O_5 tozu eklenmiştir. Karışımın iyi bir şekilde sağlanması ve tozun iyi çözünmesi için çözelti, 2 saat manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. Hazırlanan süspansiyon çözeltinin rengi koyu yeşil olmuştur. Çözeltinin soğuması sağlanarak kaplamaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.18. Üretilen V_2O_5 tozundan süspansiyon çözelti hazırlanması ve kaplama aşaması akım şeması.



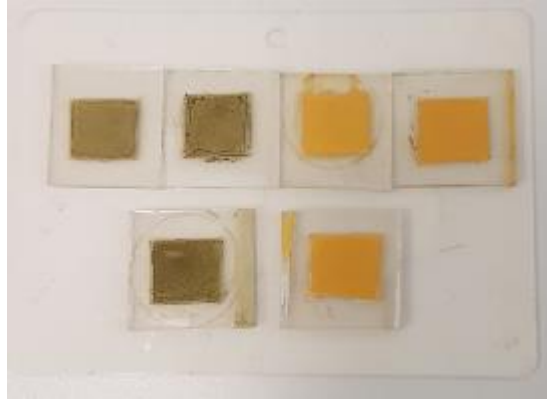
Şekil 4.19. Üretilen V_2O_5 tozundan hazırlanan süspansiyon çözelti.

4.9. Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Üretilen V_2O_5 Tozun Süspansiyon Çözeltilisinden İnce Film Oluşturulması

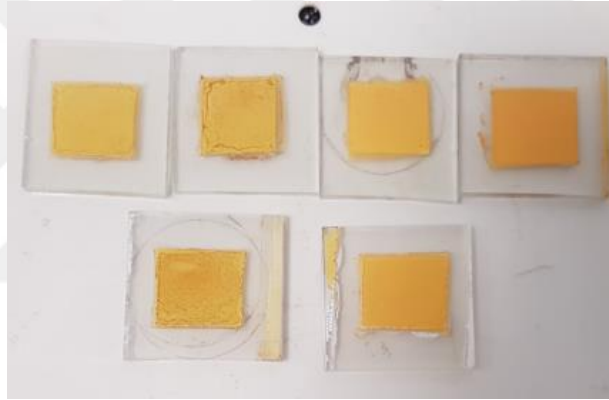
İnce film kaplama yapılacak camlar, önceden hazırlanan ve 4.2 bölümünde anlatılan pastayla kaplanmış FTO anot cam altlıklar olacaktır. Pasta kaplı bu anot cam altlıklara $1 \times 1 \text{ cm}^2$ lik Scotch 3M polimer bantlar kesilerek maskeleye yapılmıştır. İnce film kaplama oluşumunu sağlamak için POLOS spin 150 marka döndürerek kaplama cihazı kullanılmıştır. Pasta kaplı anot cam altlıklar, 1200 devir /dk dönme hızı kullanılarak cihazda kaplama yapılmıştır. İnce film kaplanan numuneler, kurutma işlemi için etüvde 100°C sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Etüvden alınan numuneler üzerindeki Scotch 3M polimer bantlar çıkarılmıştır. Sinterleme işleminin gerçekleşmesi için numuneler, 475°C sıcaklıkta 60 dakika fırın içerisinde bekletilmiştir.



Şekil 4.20. Üretilen V_2O_5 tozunun süspansiyon çözeltisinin kaplama işlemi.



Şekil 4.21. Numunelerin etüv sonrası görüntüsü (yeşil olanlar üretilen tozdan, turuncu olanlar ticari tozdan yapılan kaplamalar).



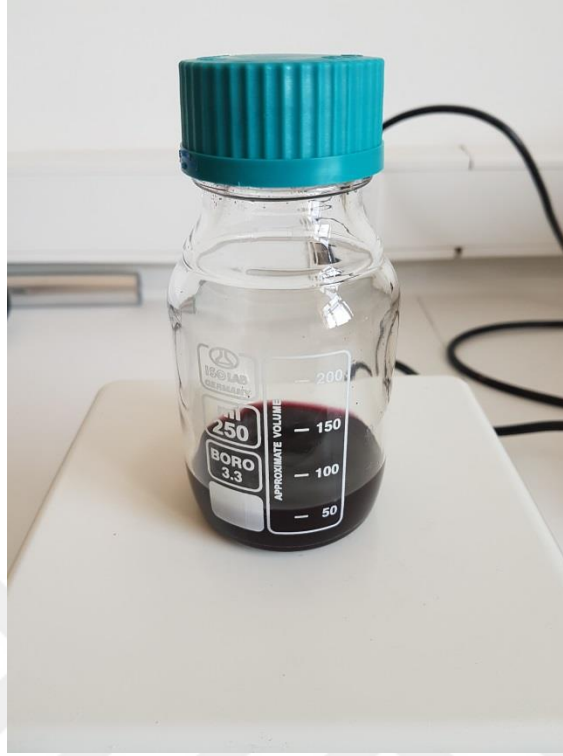
Şekil 4.22. Numunelerin fırın sonrası görüntüsü.

5. BOYA DUYARLILAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLİNDEKİ ANOT-KATOT ELEKTROTLARIN BİRLEŞTİRİLMESİ

FTO anot cam altlıklar üzerine kaplama işlemleri gerçekleştirildikten sonra pile dönüştürülebilmesi için farklı aşamalardan geçmektedir. Bu aşamalar tamamlandıca boya duyarlılaştırılmış güneş pili üretimi son bulmaktadır. Aşamalar sırasıyla, boya çözeltisinin hazırlanması ve FTO anot cam altlıkların boyada bekletilmesi, anot-katot elektrotların birleştirilmesi, birleştirilen pile elektrolit enjekte edilmesi ve pilin Keithley 2400 Source Meter cihazıyla verimlilik ölçümüne hazır hale getirilmesi şeklindedir.

5.1. Boya Çözeltisinin Hazırlanması ve FTO Anot Cam Altlıkların Boyada Bekletilmesi

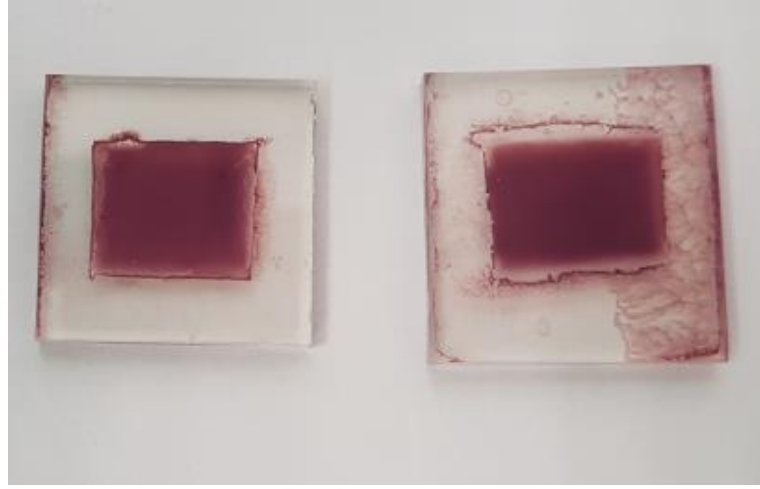
Boya çözeltisi hazırlamak için, literatürde N719 olarak adı geçen Ruthenizer 535-bisTBA ($C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$) boyası kullanılmıştır. Boya çözeltisi, yüksek saflıkta etil alkol (J.T.Baker,%99.9) kullanılarak hazırlanmıştır. Yüksek saflıktaki etil alkol (J.T.Baker,%99.9), hava almayan bir cam şişe içerisine alınmıştır. Şişe içerisine balık ve boya eklenerek, manyetik karıştırıcıda homojen bir çözelti oluşana kadar karışım sağlanmaktadır. Hazırlanan boya çözeltisi, FTO anot cam altlıkların içerisinde bekletilmesi için ayrı bir kaba alınmaktadır. İnce film kaplanmış FTO anot cam altlıklar, boya çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında 24 saat bekletilmektedir. Bunu yapmamızdaki amaç, boyanın ince film kaplı numuneler tarafından iyi bir şekilde absorbe edilebilmesini sağlamaktır. 24 saat sonra boyadan alınan numuneler, etil alkolle temizlenerek üzerindeki fazlalık boya molekülleri giderilmektedir.



Şekil 5.1. Boya çözeltisi.



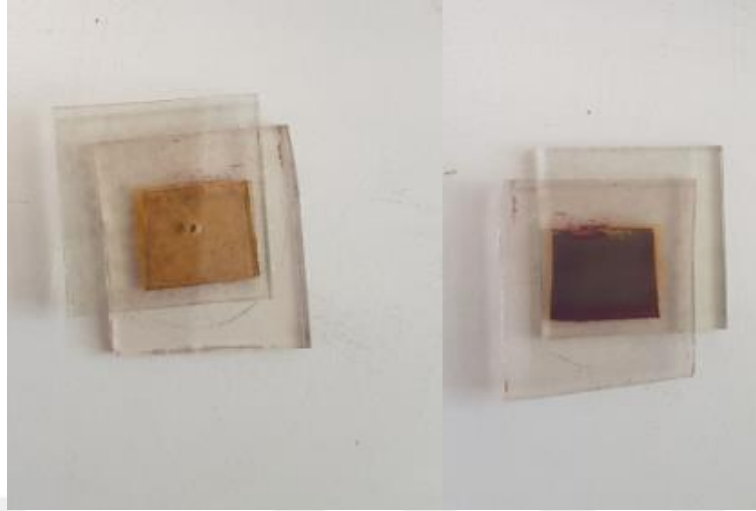
Şekil 5.2. Boya çözeltisi içerisinde bekletilen ince film kaplı anot altlıklar.



Şekil 5.3. Boya çözeltilisinden çıkarılmış ince film kaplı anot altlıklar.

5.2. Anot-Katot Elektrotların Birleştirilmesi

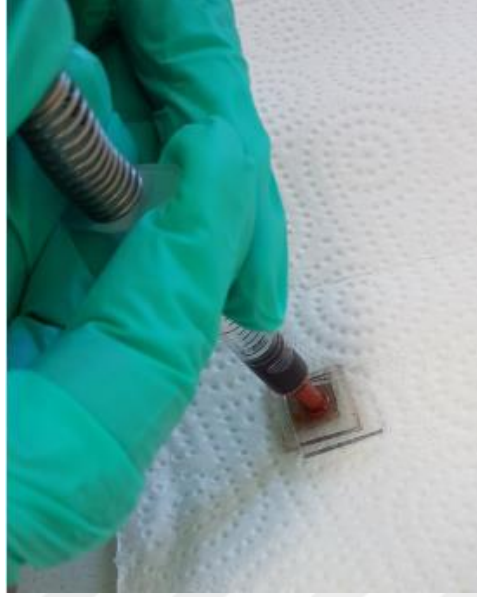
Boya çözeltilisinden çıkarılan ve kuruması sağlanan anot altlıklar, platin kaplı katot elektrotla birleştirilmeye hazır hale getirilmiştir. Anot üzerindeki boya duyarlaştırılmış oksit tabaka etrafına uygun ölçülerde kesilmiş termoplastik conta yerleştirilmektedir. Bu conta, hem platin kaplı katot elektrotla anotun birleşimini sağlamakta hem de elektrolit enjekte edildiğinde sızdırmazlık işlevi görmektedir. Platin kaplı katot elektrotun aktif yüzeyi avometre ile tayin edilmektedir. Aktif yüzeyi belirlenen platin kaplı katot elektrot, aktif kısım anot üzerindeki boya duyarlaştırılmış oksit tabakaya denk gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde birleştirilen yüzeyler, ısıtıcı üzerinde bekletilerek, sıcaklık etkisiyle aradaki termoplastik conta eriyip iki elektrotun birbirine yapışması sağlanmaktadır.



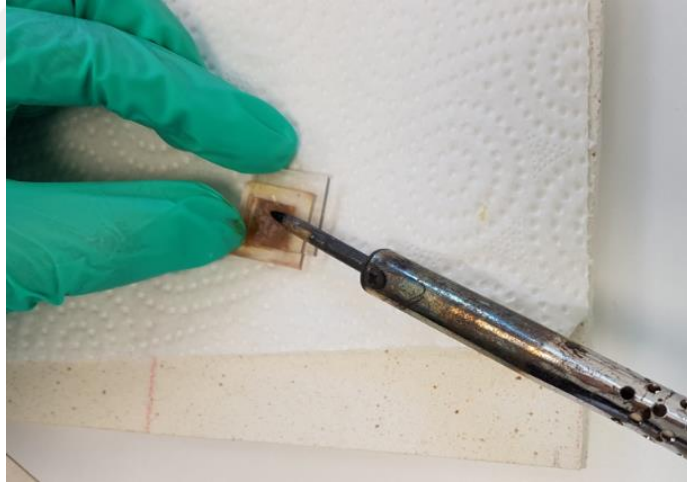
Şekil 5.4. Birleştirilen anot ve katot elektrotların alt ve üst yüzeylerinin görüntüsü.

5.3. Birleştirilen Pile Elektrolit Enjekte Edilmesi

Termoplastik conta yardımıyla birleştirilmesi sağlanan pile, platin kaplı katot elektrot üzerindeki delikten elektrolit enjekte edilmektedir. Bu işlem için Iodolyte 750 (Solaronix Z50) elektroliti kullanılmaktadır. Bu elektrolit, vakumlu şırınga yardımıyla, platin kaplı katot elektrottaki delikten anot cam altlık üzerindeki kaplamanın her yerine yayılacak şekilde enjekte edilmektedir. Elektrolitin havayla temasını önlemek için enjekte işleminin ardından delik termoplastik contayla kapatılmaktadır. Önceden ısıtılmış havaya yardımıyla termoplastik conta eritilerek delik tamamen doldurulmaktadır. Hazırlanan boya duyarlaştırılmış güneş pili; oksit yüzey, boya ve elektrolit etkileşimi olacağı için karanlık ortamda 24 saat bekletilmektedir. Bekletilme işlemi bittikten sonra, boya duyarlaştırılmış güneş pilleri ölçüm ve karakterizasyon işlemleri için hazır hale gelmektedir.



Şekil 5.5. Elektrolitin enjekte edilmesi.



Şekil 5.6. Deliğin termoplastik conta ile kapatılması.

5.4. Fotovoltaik Karakterizasyon

Üretilmiş olan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrileri, 300 W gücünde Xsenon lamba ile 1,5 AM (100 mW.cm^{-2}) standardındaki güneş simülatörü, Keithley 2400 kaynak ölçer cihazı ve bilgisayar ile gerçekleştirilmiştir. Akım-voltaj grafikleri güneş pillerinin karakteristik özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. Üretilen pillerin hangi verimde çalıştıklarını belirttikleri için güneş pillerinin performanslarını değerlendirme aşamasında en

önemli veri kaynağıdır. Pillerden verim almadan önce solar simülatörün lambası açılarak lambanın ısınması ve ışığın 1,5 AM spektrumuna ulaşması için beklenilmektedir. Ardından kaynak ölçerin anot ucuna bağlı olan krokodil pensi, pilin kaplama yapılmış olan camına tutturulmuştur. Kaynak ölçerin katot ucu ise platin kaplı olan cama tutturulmuştur. Piller tam olarak simülatör merceğinin altına yerleştirilmiştir. LabView ile hazırlanmış veri işleme yazılımı kullanılarak bilgisayar destekli ölçüm alınmaktadır. Bilgisayardan ölçüm komutu verildikten sonra ışık açılmış olup, yaklaşık 20 saniye içerisinde ölçüm alınmıştır.

Keithley 2400 kaynak ölçer cihazı hem kaynak sağlama hem de ölçme aşamalarında çok verimli bir şekilde çalışmaktadır. Piyasada kullanılan en güçlü ve en hassas kaynak ölçer cihazlarından biridir. Yüksek hassaslıkta değerler vermektedir. Bilgisayara iletilen tüm akım voltaj değerleri bu cihaz aracılığıyla elde edilmektedir.

Kaynak ölçer cihazı, boya duyarlı güneş pilinin üzerinden geçen akımı okuyabilmek için sisteme ampermetre gibi seri bağlanmış gibi davranır. Hücrenin üzerinden geçen voltajı okuyabilmek için ise sisteme voltmetre gibi paralel bağlanmış gibi davranır. Böylece, kaynak ölçer cihazı, içerisindeki reosta sayesinde sistemin direncini sürekli değiştirerek, ölçtüğü akım ve voltaj değerlerini bilgisayara iletir. Bunun sonucunda akım- voltaj eğrileri elde edilmiş olur.



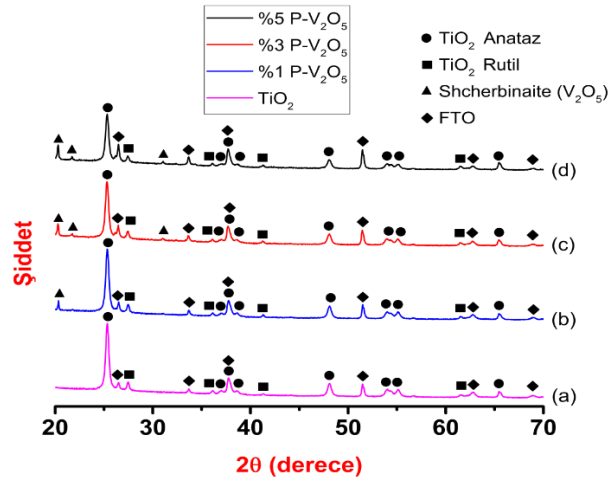
Şekil 5.7. Güneş simülatörü ve Keithley 2400 kaynak ölçer cihazı.

6. KARAKTERİZASYON

Üretilen ince film kaplamaların faz analizinde Rigaku Miniflex marka X ışını difraktometresi (XRD) (DPÜ İltem) kullanılmıştır. Mikro yapı görüntülerinin elde edilmesinde FEI NanoNova SEM 650 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) (DPÜ İltem), optik özelliklerin belirlenmesinde JASCO V-730 UV-Vis Double Beam Spectrophotometer cihazı kullanılmıştır. Üretilen ve ticari tozun tane boyut analizi Malvern Mastersizer Laser particle size analyzer cihazı ile yapılmıştır. Akım-voltaj eğrileri, Keithley 2400 Source-Meter birimine sahip PV Measurements, Inc (ABD) solar simülatör cihazı ile 300 W gücünde Xsenon lamba ile yapılan 1,5 AM (100 mW.cm⁻²) spektrum altında gerçekleştirilmiştir. Akım-voltaj eğrileri, boya duyarlı güneş pillerinin açık devre voltajı, kısa devre akımı, doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik (η) gibi parametrelerini hesaplamak için kullanılmıştır.

6.1. Üretilen İnce Film Kaplamaların XRD (X Işını Kırınımı Difraksiyonu) Analizleri

Şekil 6.1.' de TiO₂ pasta ve ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V₂O₅ tozu eklenerek hazırlanmış kaplamaların XRD faz analizleri verilmiştir.



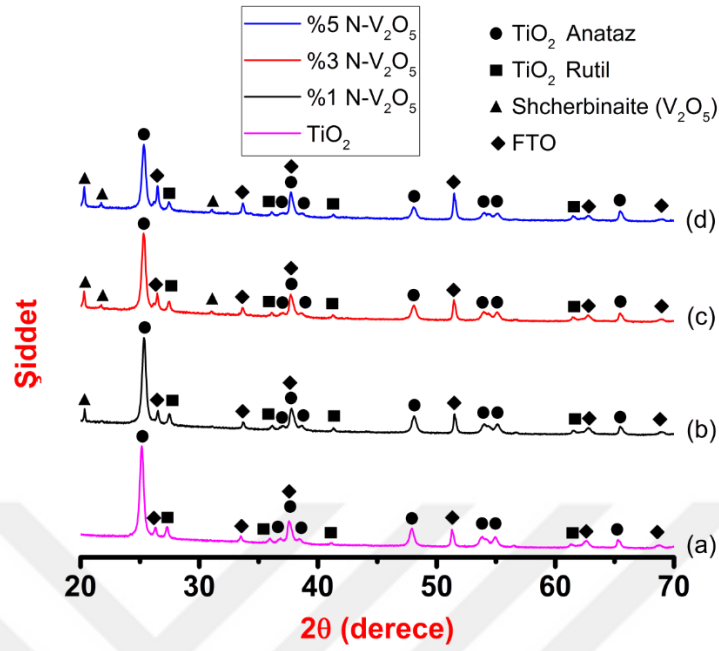
(a) TiO₂, (b) %1 P-V₂O₅, (c) %3 P-V₂O₅, (d) %5 P-V₂O₅

Şekil 6.1. TiO₂ pasta ve ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V₂O₅ tozu eklenerek hazırlanmış kaplamaların (500°C) XRD faz analizleri.

XRD ölçümleri 2θ değeri için 20° ve 70° arasında yapılmıştır. XRD (X ışını Kırınımı Difraksiyonu) numunelerin faz analizlerini belirlemek için yapılmıştır. XRD faz analiz grafiklerine göre, elde edilmek istenen kompozisyonların oluşturulabildiği görülmektedir. 500°C ' de ısıtılma tabii tutulan TiO_2 pasta (TiO_2 kodlu) kaplamasında yoğun anataz fazlarının yanı sıra rutil fazı bulunduğuda gözlenmiştir. Kaplamaların yapıldığı altlık üzerindeki aktif alanı sağlayan FTO (Florin doped tin oxide) bulunduğuda için XRD faz analiz grafiğinde görülmektedir. XRD grafiğinden alınan en şiddetli pik 25° ' de anataz fazında alınmıştır. En şiddetli anataz pikleri 25.16° , 37.8° , 48.05° 'de elde edilmiştir. En şiddetli rutil piklerinin ise 27.4° , 36.1° , 41.2° ' de olduğu görülmüştür. Ölçüm açısının artmasıyla birlikte anataz ve rutil fazların varlığı devam etmiş fakat şiddetleri azalmıştır.

XRD faz analiz grafiğinde de görüldüğü üzere (a) TiO_2 kodlu TiO_2 pasta numunesine ağırlıkça %1 oranında ticari V_2O_5 tozu eklenerek b, ağırlıkça %3 oranında ticari V_2O_5 tozu eklenerek c, ağırlıkça %5 oranında ticari V_2O_5 tozu eklenerek d numunesi elde edilmiştir. (b) %1 P- V_2O_5 , (c) %3 P- V_2O_5 , (d) %5 P- V_2O_5 numunelerinin analiz grafiklerinde de yine anataz, rutil ve FTO fazlarının varlığı görülmektedir. (b) %1 P- V_2O_5 kodlu %1 ticari V_2O_5 tozu eklenen numunenin 20° 'de 1 adet vanadyum pentaoksit piki verdiği görülmektedir. (c) %3 P- V_2O_5 kodlu %3 ticari V_2O_5 tozu eklenen ve (d) %5 P- V_2O_5 kodlu %5 ticari V_2O_5 tozu eklenen numunelerin ise 2 adet vanadyum pentaoksit piki verdiği gözlenmiştir. En şiddetli vanadyum pentaoksit pikleri yaklaşık 20.27° ve 21.70° 'de alınmıştır. Partiküllerin iyi kristal yapıda olması gürlüğünün az olmasına bu da şiddeti az olan piklerin dahi rahat görünmesine olanak sağlamıştır. Scherrer's formülü kullanılarak Anataz (TiO_2), Rutil (TiO_2) ve Shcherbinaite (V_2O_5) fazlarının en şiddetli piklerinin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır. En şiddetli shcherbinaite (V_2O_5) fazının 42.18 nm , en şiddetli anataz (TiO_2) fazının 28.39 nm ve en şiddetli rutil (TiO_2) fazının 42.73 nm ortalama kristal boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. XRD faz analizindeki anatazın (TiO_2) PDF numarası 21-1272, rutilin (TiO_2) PDF numarası 21-1276 şeklindedir. Shcherbinaite (V_2O_5) 41-1426 PDF kart numarasına sahiptir.

Şekil 6.2.'de TiO_2 pasta ve ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 tozu eklenerek hazırlanmış olan kaplamaların XRD faz analizleri verilmiştir.

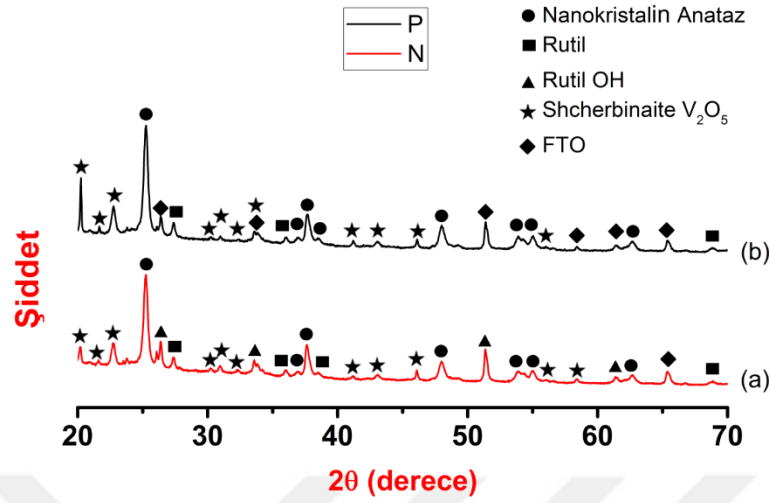


(a) TiO_2 , (b) %1 $\text{N-V}_2\text{O}_5$, (c) %3 $\text{N-V}_2\text{O}_5$, (d) %5 $\text{N-V}_2\text{O}_5$

Şekil 6.2. TiO_2 pasta ve ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 tozu eklenerek hazırlanmış olan kaplamaların ($500\text{ }^\circ\text{C}$) XRD faz analizleri.

Şekil 6.1.'deki ticari V_2O_5 tozu eklenmiş kaplamaların XRD faz analizleri ile Şekil 6.2.'deki üretilen V_2O_5 tozun eklenmesiyle elde edilen kaplamaların faz analiz grafiklerinin birebir aynı olduğu ve aynı noktalarda aynı pikleri verdikleri görülmektedir. Üretilen toz, tane boyutunu küçültmek amacıyla olduğundan ve yine aynı formda bir V_2O_5 üretildiğinden iki şekilde de aynı piklerin gözlenmesi çalışmada istenilen kompozisyonun üretildiğini destekler niteliktedir.

Şekil 6.3.'de TiO_2 pasta üzerine üretilen V_2O_5 tozu ve ticari V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan numunelerin XRD faz analizleri verilmiştir.



(a) N , (b) P

Şekil 6.3. TiO₂ pasta üzerine üretilen V₂O₅ tozu (N) ve ticari V₂O₅ tozunun (P) kaplanmasıyla oluşturulan numunelerin (475°C) XRD faz analizleri.

XRD ölçümleri 2θ değeri için 20° ve 70° arasında yapılmıştır. (a) N kodlu numune, üretilen V₂O₅ tozunun TiO₂ pasta üzerine kaplanmasını (b) P kodlu numune ise ticari V₂O₅ tozunun pasta üzerine kaplanmasıyla elde edilmiş numuneleri temsil etmektedir. (a) N ve (b) P numunelerinin her ikisinde de Shcherbinaite (V₂O₅) fazının çok yoğun bir şekilde pik verdiğini gözlemlemekteyiz. Her iki numune de 11 adet Shcherbinaite (V₂O₅) piki görülmektedir. Kaplamaların yapıldığı altlık üzerindeki aktif alanı sağlayan FTO (Florin doped tin oxide) XRD faz analiz grafiğinde görülmektedir. Şekil 6.1. ve şekil 6.2.'deki piklerde TiO₂ anataz olan yapı bu numunelerde kendini nanokristalin anataz olarak göstermiştir. Bunun sebebinin, TiO₂ pasta üzerine kaplanan süspansiyon içerisindeki çözücülerle etkileşime girerek sinterleme rejiminde form değiştirmiş olabileceği şeklinde düşünülmektedir. (a) N ve (b) P numunelerinin her ikisinde rutil yapının bulunmasının yanı sıra (a) N numunesinde buna ek olarak rutil OH yapısında gözlenmiştir. (b) P numunesinde rutil OH yapısına rastlanmamıştır. (a) N numunesi üretilen toz olduğundan tozun üretim aşamasında çeşitli organik çözücüler kullanılması ve sonrasında hazırlanan süspansiyonun içerisindeki çözücü maddenin rutil yapıda sinterleme aşamasında -OH (Hidroksil) şeklinde dallanma yapmış olabileceği düşünülmektedir. Scherrer's formülü kullanılarak nanokristal anataz (TiO₂), rutil (TiO₂), rutil OH ve shcherbinaite (V₂O₅) fazlarının en şiddetli piklerinin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır. En şiddetli

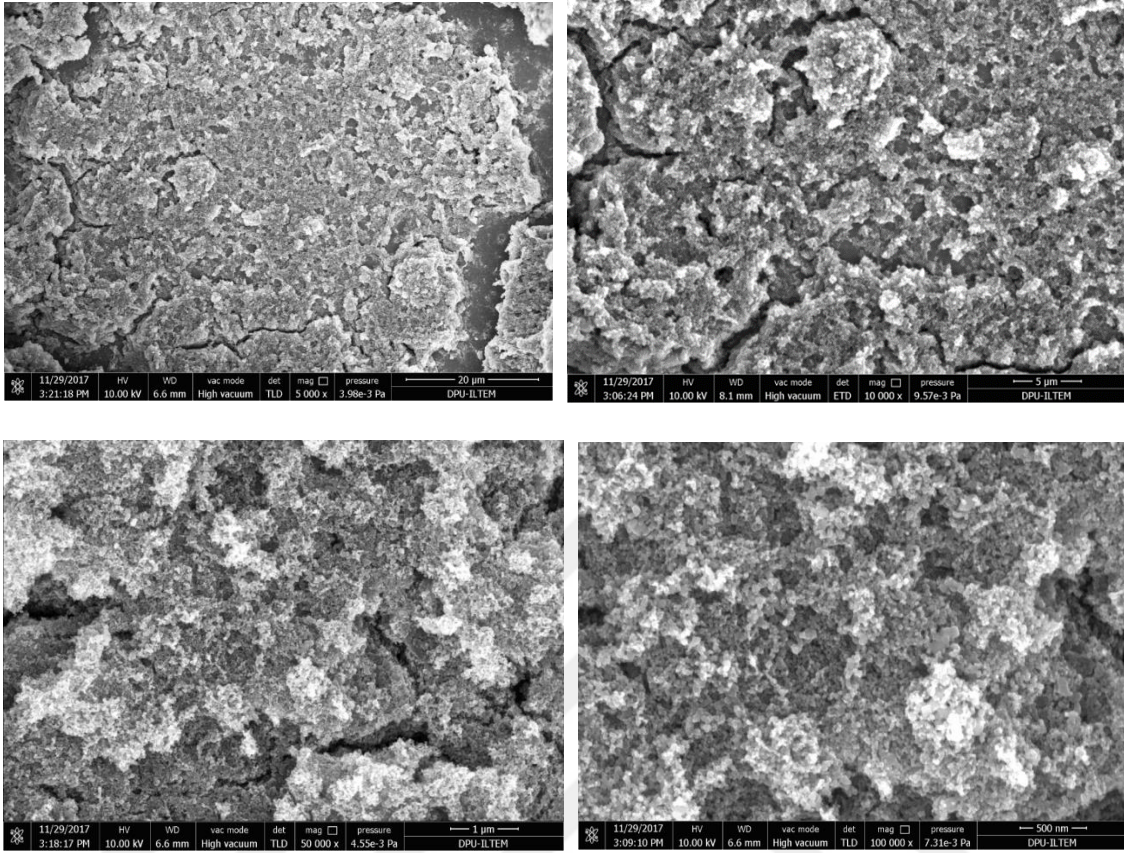
shcherbinaite (V_2O_5) fazı 84.31 nm, en şiddetli nanokristal anataz (TiO_2) fazı 42.55 nm, en şiddetli rutil (TiO_2) fazı 85.46 nm ve en şiddetli rutil OH fazının 92.16 nm ortalama kristal boyutlarında oldukları belirlenmiştir. XRD faz analizindeki anatazın (TiO_2) PDF numarası 21-1272, rutilin (TiO_2) PDF numarası 21-1276 şeklindedir. Shcherbinaite (V_2O_5) 41-1426 PDF kart numarasına sahiptir.

6.2. Üretilen İnce Film Kaplamaların SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri

SEM yani taramalı elektron mikroskobu ince filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. DPÜ İLTEM bünyesinde bulunan FEI NanoNova SEM 650 marka cihazda görüntüler oluşturulmuştur. EDX (Enerji saçınımlı X ışınları spektrometresi) verileri ise EDAX Tridient (DPÜ İLTEM) marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir.

6.2.1. TiO_2 pasta kaplı ince filmlerin mikroyapıları

Şekil 6.4.'te farklı büyütme oranlarında TiO_2 pasta kaplanmış ince filmlerin mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

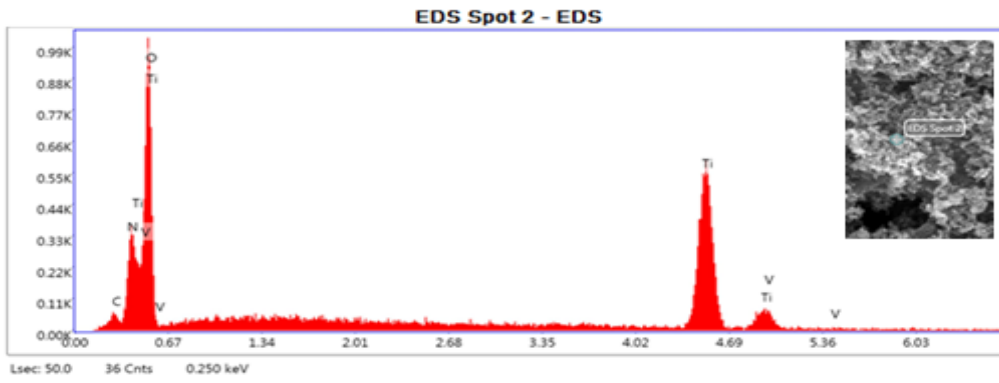
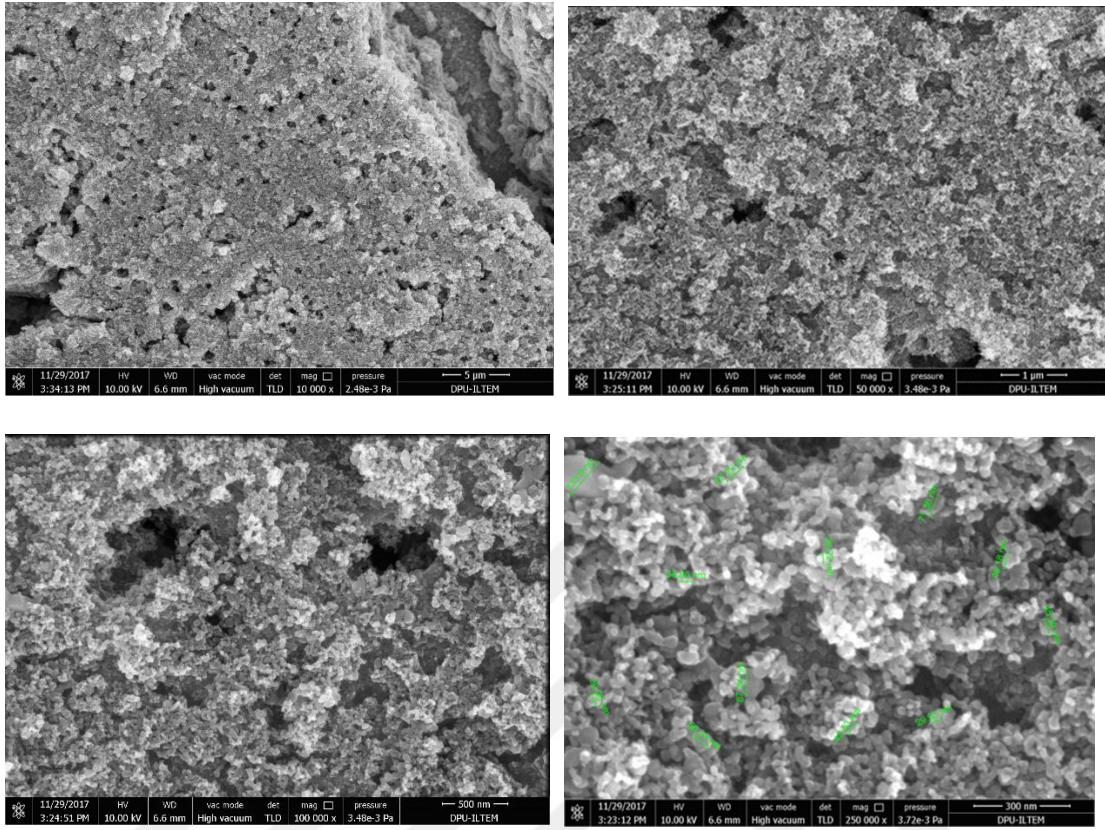


Şekil 6.4. TiO_2 pasta kaplanan ince filmlerin SEM mikroyapı görüntüleri.

TiO_2 pasta kaplama yüzeyinin nano boyutlu küresel tanelerden oluşmuş mezoporoz yapıda olduğu gözlenmektedir. Kaplamalarda topak oluşumuna rastlanmamıştır. Yapıda homojen faz dağılımı gözlenmiş olup çatlakların sinterleme sürecinde organiklerin uzaklaşması sırasında olduğu düşünülmektedir. Kaplamayı oluşturan tanelerin sinterleme sürecinden sonra da gözenekli yapısını yani porları kaybetmediği görülmüştür. Bu da, ısıl işlem sürecinin, anot üretimi ve boyayı absorblama aşamalarında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

6.2.2. Ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan ince film kaplamaların mikroyapıları

Şekil 6.5.'te ağırlıkça %1 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelerdeki mikroyapıları ve EDX analizi verilmiştir. EDX (Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi) analizi örnek üzerinde seçili olan noktasal yerlerin elementel analizinde kullanılmıştır.



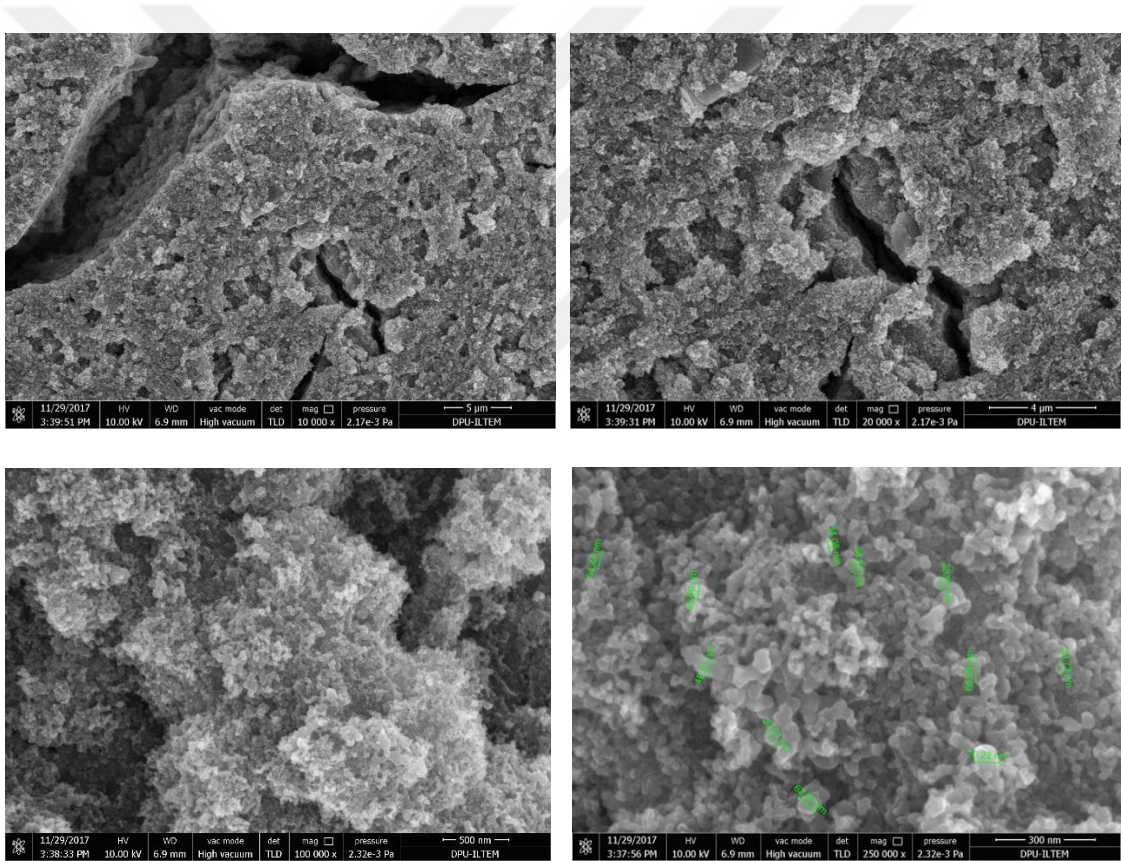
Element Ağırlık % Atomik%

Element	Ağırlık %	Atomik %
C O3	6.92	9.37
N 2O5	12.24	9.21
Ti O2	79.46	80.81
V 2O5	1.38	0.62

Şekil 6.5. Ağırlıkça %1 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve EDX analizi.

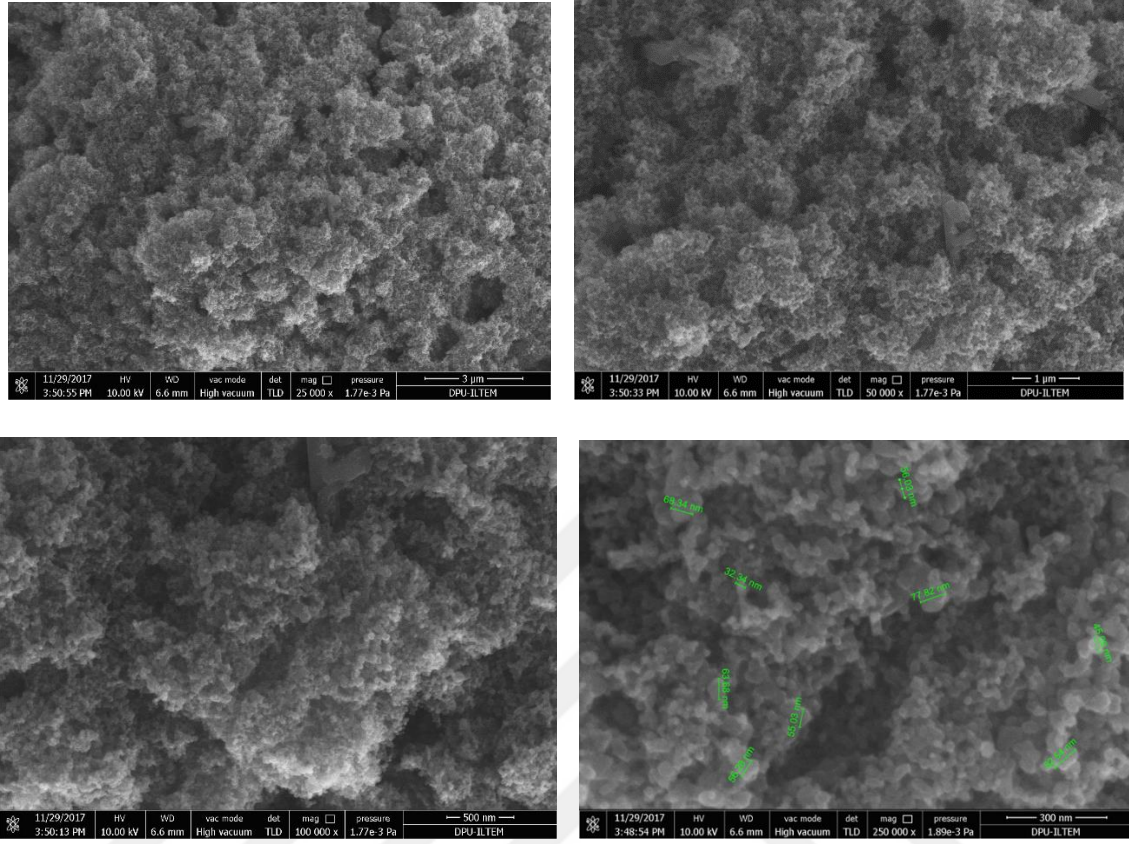
EDX sonuçlarına bakıldığında ağırlıkça %1 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerde C (karbon) ve N (azot) elementlerinin varlığı görülmektedir. Bu elementlerin kaplama için kullanılan organik maddelerin içeriğinden geldiği bilinmektedir. TiO_2 ve V_2O_5 varlığının EDX sonuçlarında da görülmesi XRD analiz verilerini destekler niteliktedir. 29.22 nm ve 133.9 nm aralığında değişen tane yapısına sahip olan kaplamanın mikroyapısı da son şekilde görülmektedir. Bu da yapıda nanometre boyutunda taneciklerin olduğunu ve bu taneciklerin farklı boyutlarda yapı içerisinde dağıldığını göstermektedir.

Şekil 6.6.'da Ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelerde mikroyapıları verilmiştir.



Şekil 6.6. Ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelerde mikroyapıları.

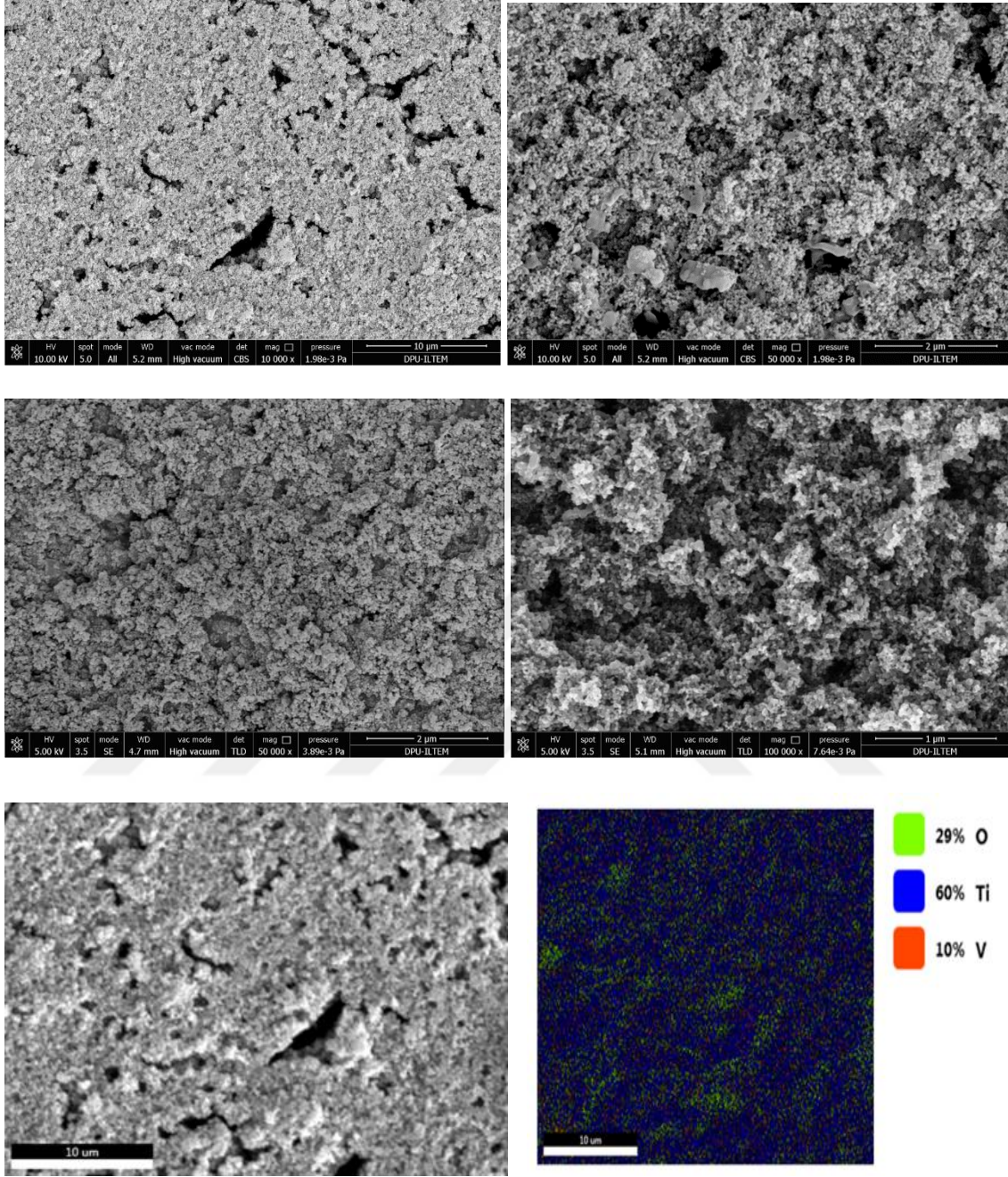
Şekil 6.7.'de Ağırlıkça %5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelerdeki mikroyapıları verilmiştir.



Şekil 6.7. Ağırlıkça %5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları.

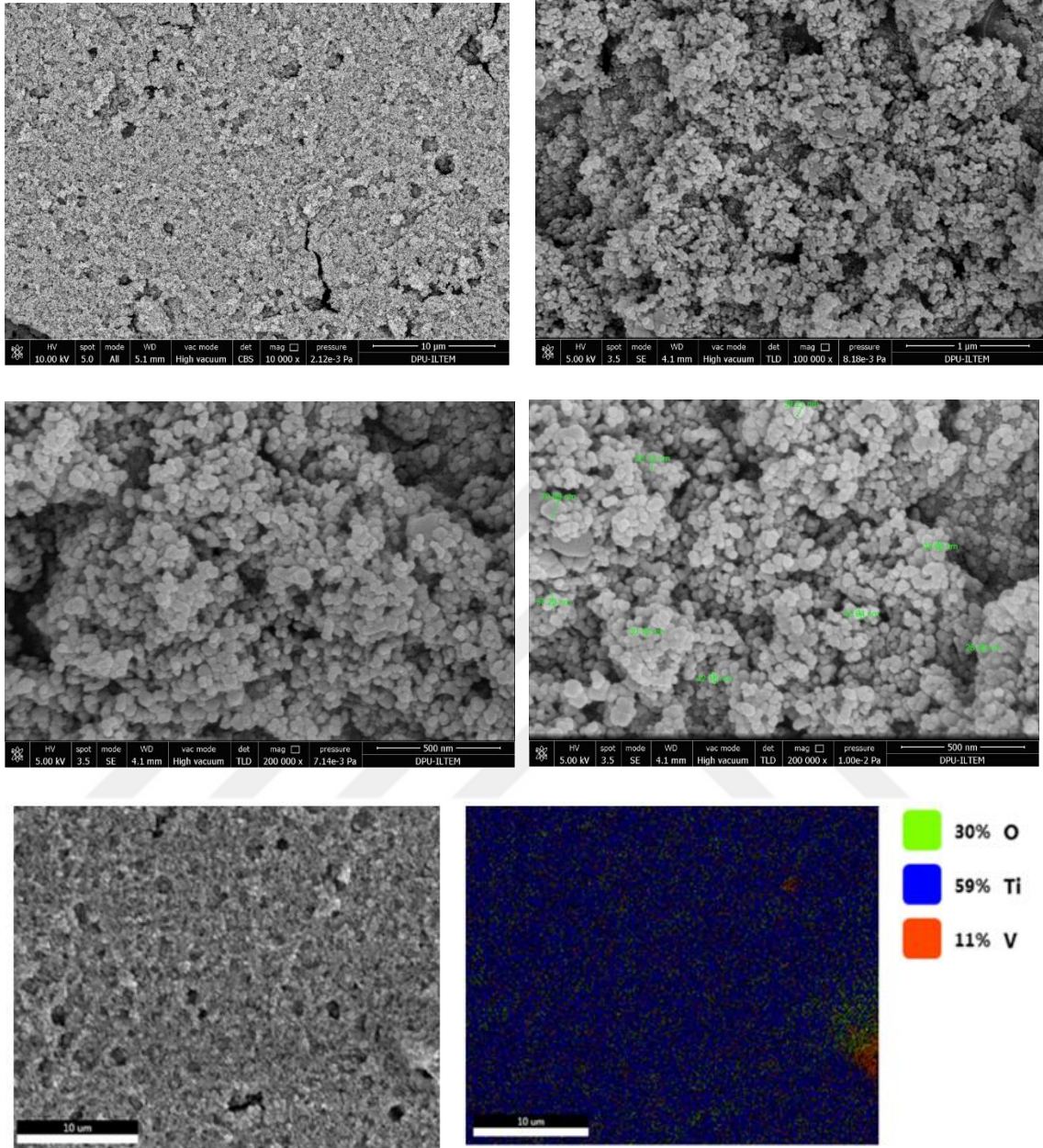
6.2.3. Ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek oluşturulan ince film kaplamaların mikroyapıları

Şekil 6.8.'de ağırlıkça %1 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama verilmiştir.



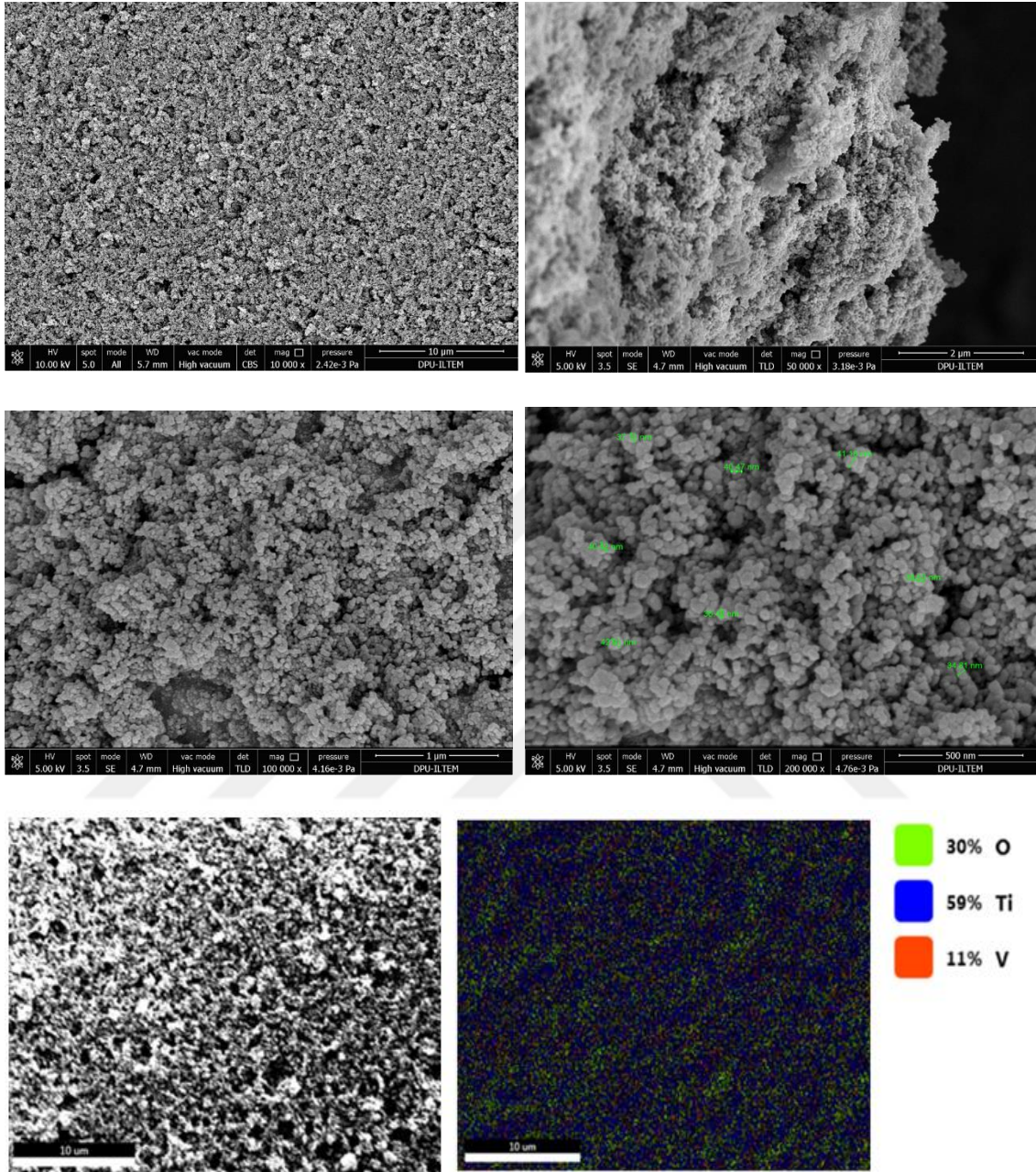
Şekil 6.8. Ağırlıkça %1 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama.

Şekil 6.9.'da Ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama verilmiştir.



Şekil 6.9. Ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama.

Şekil 6.10.'da Ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama verilmiştir.



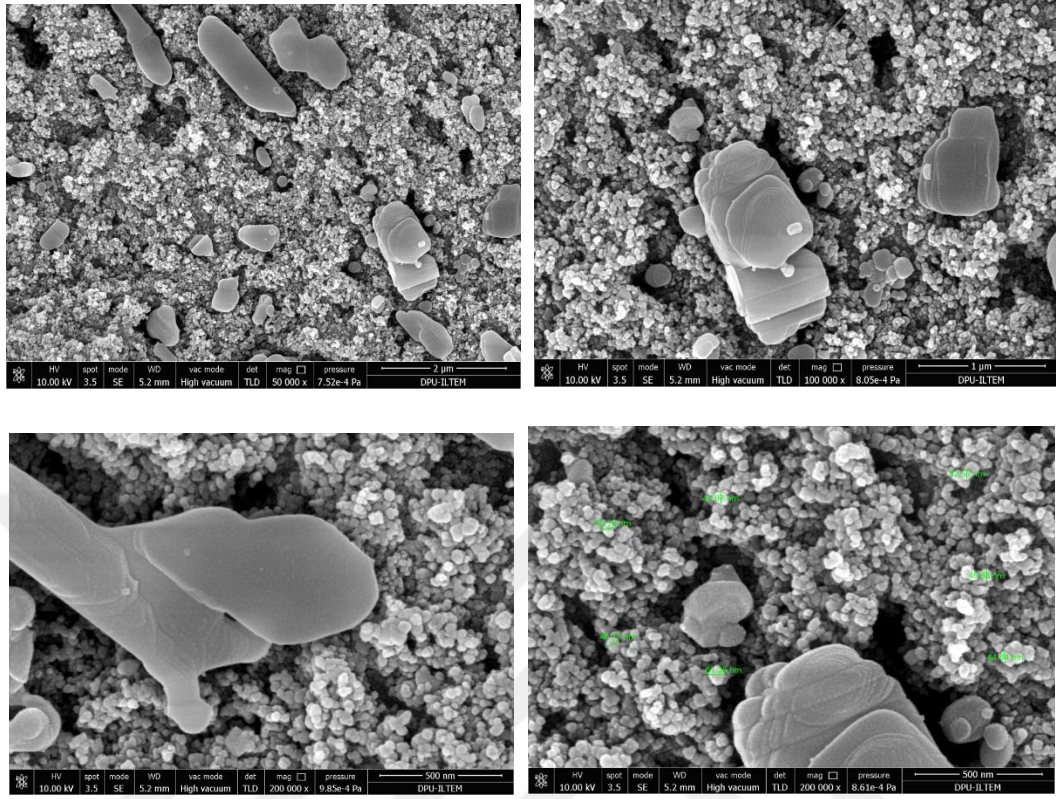
Şekil 6.10. Ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanmış ince filmlerin farklı büyütmelerdeki mikroyapıları ve elementel haritalama.

Ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanan ince filmlerin mikroyapı görüntülerini karşılaştırdığımızda, vanadyum pentaoksitin eklenme oranı arttıkça taneciklerin küreselleşmesinde bir farklılık olmadığı gözlenmiştir. Kaplamalarda por yani gözenekli yapının sinterleme ile yok olmaması üretilen boya duyarlı güneş hücresindeki anotun boyayı iyi

absorblamasını sağlamaktadır. Ağırlıkça %1 ve ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 tozdan eklenerek kaplanan ince film görüntülerinde belirli noktalarda az miktarda topaklanma olduğu görülmüştür. Kaplamaların içerdiği taneciklerin nanoboyutlu olduğu da mikroyapı analizinde görülmektedir. Tanecik boyutları homojen olmamakla birlikte genellikle 28-70 nm aralığında değişmektedir. Elementel haritalamaya baktığımızda, O (Oksijen) elementi yeşil renk, Ti (Titanyum) elementi mavi renk ve V (Vanadyum) elementi turuncu renk ile belirtilmiştir. Ağırlıkça %1 üretilen V_2O_5 tozdan eklenerek kaplanan ince filmlerdeki haritalamada %29 Oksijen, %60 Titanyum ve %10 oranında Vanadyum elementinin varlığı gözlenmiştir. Bu değerler, ağırlıkça %3 ve %5 üretilen V_2O_5 toz eklenerek kaplanan ince filmlerdeki haritalamada %30 Oksijen, %59 Titanyum ve %11 Vanadyum olarak görülmüştür. Eklenme oranının artmasının elementel dağılım yüzdelerinde %1 gibi küçük oran değişikliklerinde bulunduğu açıkça görülmektedir.

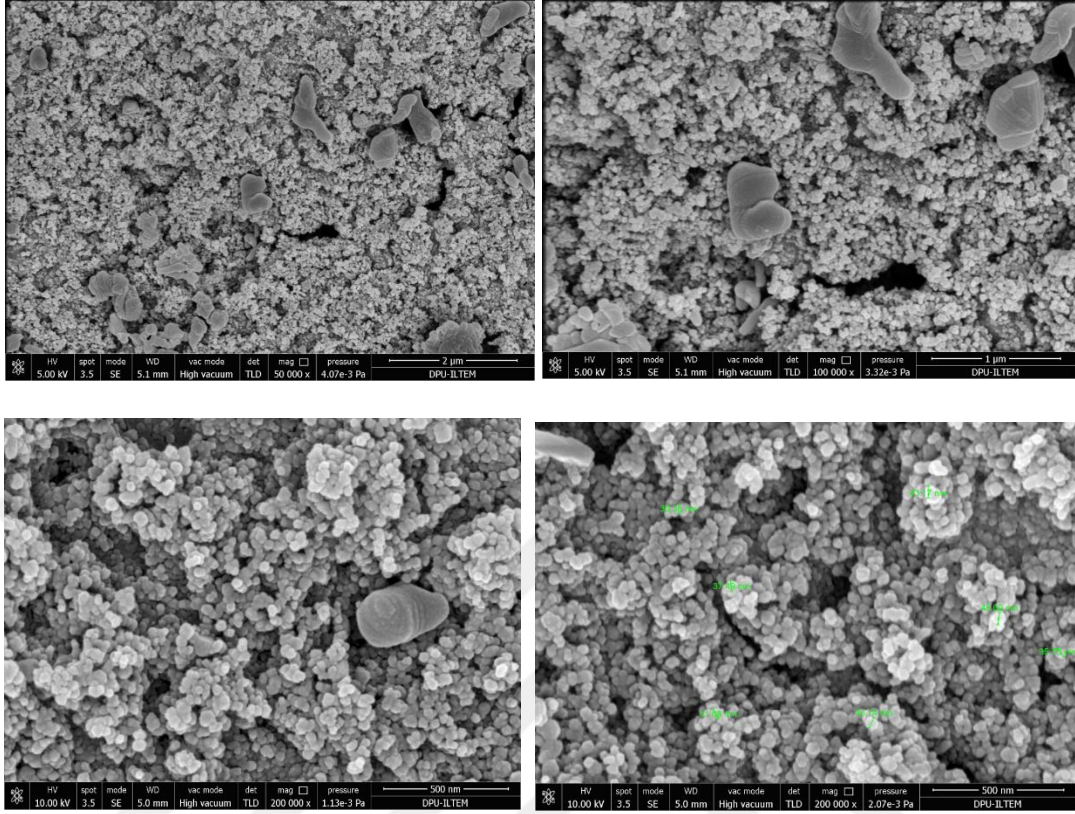
6.2.4. Ticari (P) ve Üretilen (N) V_2O_5 tozlarının TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları

Şekil 6.11.'de Ticari V_2O_5 tozunun TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları verilmiştir.



Şekil 6.11. Ticari V₂O₅ tozunun TiO₂ pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları.

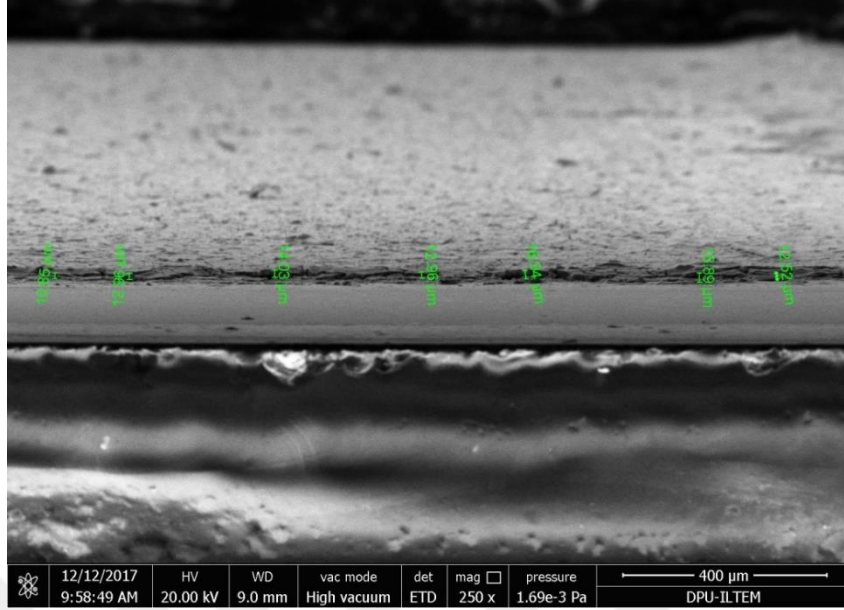
Şekil 6.12.'de Üretilen V₂O₅ tozun TiO₂ pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları verilmiştir.



Şekil 6.12. Üretilen V_2O_5 tozun TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmlerin mikroyapıları.

P kodlu ticari V_2O_5 tozun TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince filmler ve N kodlu üretilen V_2O_5 tozun TiO_2 pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan ince film mikroyapı görüntülerinde taneciklerin toplanmasının diğer numunelere göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Buna, kaplama yönteminin farklılığından ve pasta ile süspansiyon V_2O_5 arasındaki yüzey uyumsuzluğunun neden olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda ısıl işlem yani sinterlemenin de toplanmayı artırarak boya absorbe etme kapasitesini düşürdüğü de söylenebilmektedir. Kaplamaların mikroyapılarına bakıldığında P numunelerinde de N numunelerinde de gözenekli yapının varlığını sürdürdüğü rahatça görülmektedir. P ve N numunelerinde nanoboyutlu taneciklerin varlığını sürdürdüğünü de görmekteyiz.

Şekil 6.13.'te İnce film kaplamaların kaplama kalınlıklarını gösteren mikroyapı analizi verilmiştir.



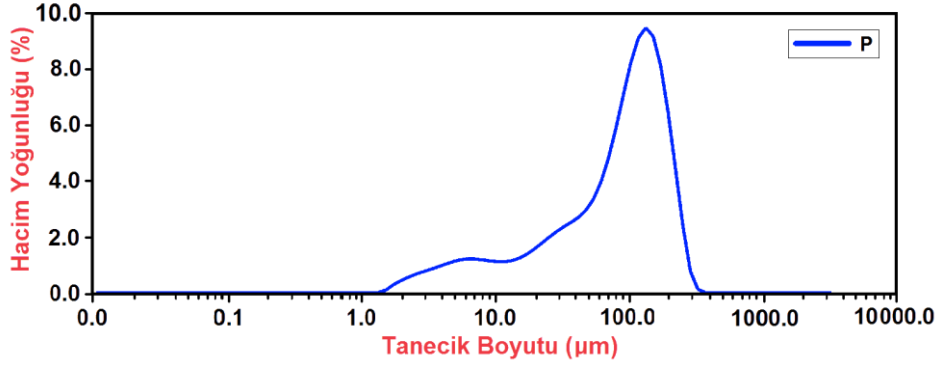
Şekil 6.13. İnce film kaplamaların kaplama kalınlıklarını gösteren mikroyapı analizi.

Şekil 6.13.'te Kaplama kalınlığının tüm yüzeyde homojen bir dağılım göstermediği görülmektedir. Kaplama kalınlığının ortalama 15 μm dolaylarında olduğu belirlenmiştir.

6.3. Ticari V₂O₅ ve Üretilen V₂O₅ Tozların Tane Boyut Analizi

Malvern Mastersizer Laser Particle size analyzer cihazı ile ticari V₂O₅ ve üretilen V₂O₅ tozların tane boyut analizi yapılmıştır. Bu cihaz, Mie teorisini kullanarak, ışığın ortam içerisinde tane boyutu etrafında kırılması ve geçirgenliği esasına dayanarak ölçüm almaktadır. Ortam genellikle su olmaktadır.

Şekil 6.14.'te Ticari V₂O₅ tozunun tane boyut analiz grafiği verilmiştir. Çizelge 6.1.'de Ticari V₂O₅ (P kodlu numune) tozunun hacim yoğunluğu ve tanecik boyutu değerleri belirtilmiştir.

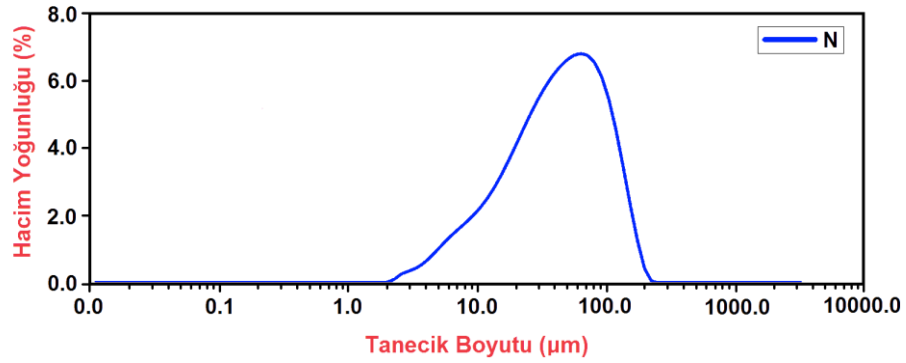


Şekil 6.14. Ticari V_2O_5 (P kodlu numune) tozunun tane boyut analiz grafiği.

Çizelge 6.1. Ticari V_2O_5 (P kodlu numune) tozunun hacim yoğunluğu ve tanecik boyutu.

Hacim Yoğunluğu D_v (%)	Tanecik Boyutu (μm)
10	9,28
50	95,3
90	193

Şekil 6.15.'te Üretilen V_2O_5 tozunun tane boyut analiz grafiği verilmiştir. Çizelge 6.2.'de Üretilen V_2O_5 (N kodlu numune) tozunun hacim yoğunluğu ve tanecik boyutu değerleri belirtilmiştir. Çizelge 6.3.'de ise Ticari (P) ve Üretilen (N) kodlu V_2O_5 toz numunelerin tane boyut değerleri (μm) verilmiştir.



Şekil 6.15. Üretilen V_2O_5 (N kodlu numune) tozunun tane boyut analiz grafiği.

Çizelge 6.2. Üretilen V_2O_5 (N kodlu numune) tozunun hacim yoğunluğu ve tanecik boyutu.

Hacim Yoğunluğu D_v (%)	Tanecik Boyutu (μm)
10	10,2
50	43,0
90	111

Çizelge 6.3. Ticari (P) ve Üretilen (N) kodlu V_2O_5 toz numunelerin tane boyut değerleri (μm).

Numune kodu	D_{10}	D_{50}	D_{90}
P	9,28	95,3	193
N	10,2	43,0	111

Ticari (P) ve Üretilen (N) kodlu V_2O_5 toz numunelerin tane boyut değerleri incelendiğinde geniş tane boyut aralıklarına sahip olduğu ve homojen olmadıkları görülmektedir. P yani ticari vanadyum pentaoksit (V_2O_5) tozunun 9,28 - 193 μm aralığında değişmekte olduğu görülmektedir. N yani üretilen Vanadyum pentaoksit (V_2O_5) tozunun ise

10,2-111 μm aralığında bulunduğu görülmüştür. Ticari vanadyum pentaoksit tozu gösteren eğride ki büyük tane boyut değerlerinde verdiği dalgalanmanın, üretilen vanadyum pentaoksit tozun eğrisinde düzeldiği ve tane boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir. D_{50} değeri incelendiğinde ticari (P) vanadyum pentaoksit tozun 95,3 μm boyutundan 43,0 μm boyutuna başarıyla indirilebildiği görülmüştür.

6.4. Üretilen İnce Filmlerin UV-Visible Spektrofotometre Analizi

Üretilen ince filmlerin ultra-viyole (UV) ve görünür (Visible) bölgede optik özelliklerinin tayini için JASCO V-730 UV-Vis Double Beam Spectrophotometer cihazı kullanılmıştır. Cihazın ölçüm aralığı 190 nm (nanometre) ile 1100 nm arasındadır. Numunelerin ölçümleri 350 nm ile 700 nm arasında alınmıştır. Literatürde verilen formüller kullanılarak ince filmlerin optik bant aralıkları bulunmuştur.

UV-Vis spektrofotometre ile ölçülen optik geçirgenlik (T) spektrumundan, d kalınlıklı bir ince film malzemenin optik soğurma (absorbsiyon) katsayısı;

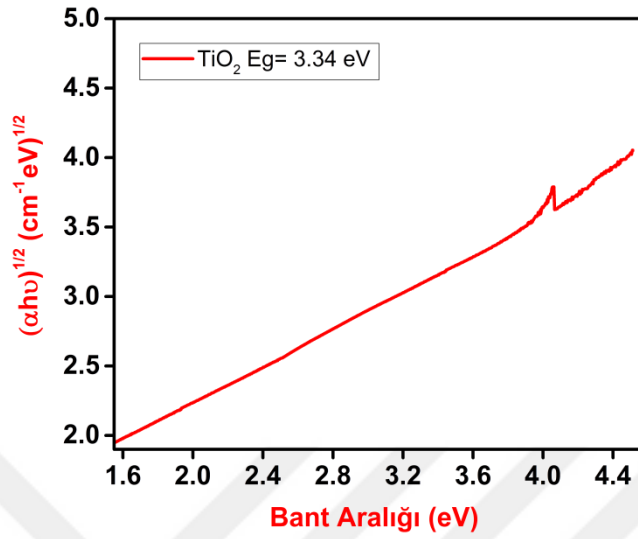
$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (6.1)$$

formülü ile hesaplanır. V_2O_5 gibi indirekt bant aralığına sahip yarıiletkenlerde optik soğurma katsayısı ile bant enerjisi E_g arasında;

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (6.2)$$

ilişkisi vardır. Burada B bir sabit $h\nu$ ise gelen fotonun enerjisidir. V_2O_5 filmlerin optik bant aralığı enerjisi $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişiminin doğrusal bölgesinin, doğrusal eğriye kesiştirilmesi ile belirlenebilir. Böylece, $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ olduğunda $h\nu$ eksenini kesen nokta yasak enerji aralığına karşılık gelmektedir (Dönmez, 2015).

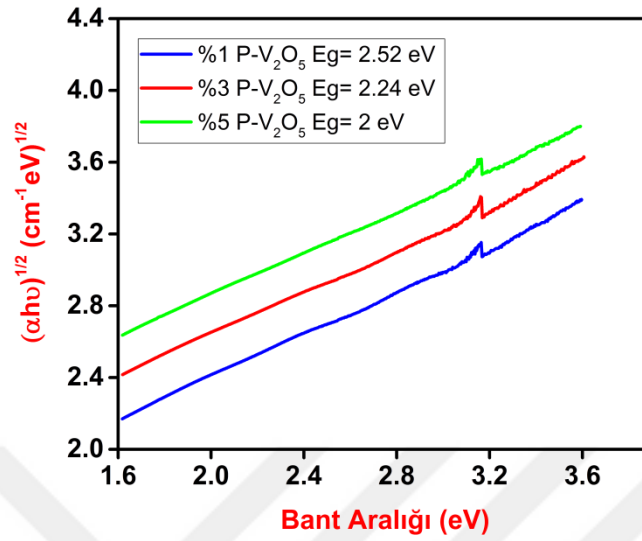
Şekil 6.16.'da TiO_2 pasta kaplı ince filme ait optik bant aralığı grafiği verilmiştir.



Şekil 6.16. TiO₂ pasta kaplı ince filme ait optik bant aralık grafiği.

TiO₂ pasta kaplanan ince filmlerin yasak enerji aralığı (E_g) değeri eşitlik 6.2'den hesaplanmıştır. E_g değeri, soğurma (absorbsiyon) spektrumunun doğrusal bölgesine yapılan doğrusal fit'in foton enerji eksenini kestiği noktanın belirlenmesi ile hesap edilmiştir. TiO₂ pasta kaplı ince film numunenin optik bant aralığı 3,34 eV (elektron Volt) olarak bulunmuş olup literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

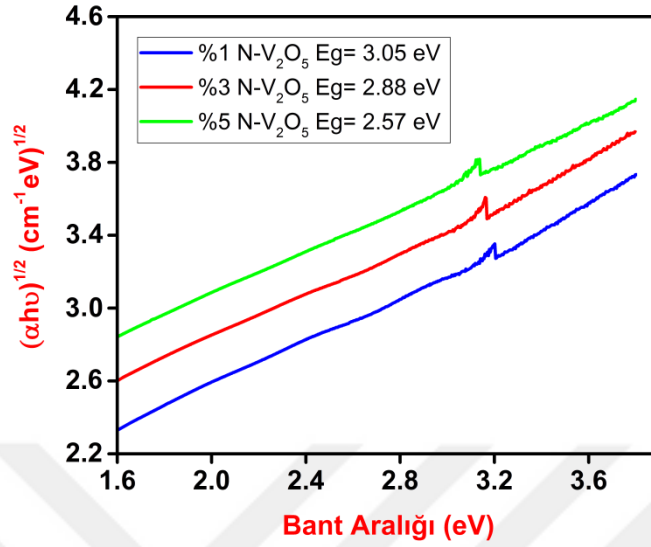
Şekil 6.17.'de Ticari V₂O₅ (P kodlu numune) tozundan ağırlıkça %1,%3,%5 TiO₂ pastaya eklenerek oluşturulan ince filmlerin optik bant aralıklarını gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 6.17. Ticari V₂O₅ (P kodlu numune) tozundan ağırlıkça %1,%3,%5 TiO₂ pastaya eklenerek oluşturulan ince filmlerin optik bant aralık grafiği.

TiO₂ pastaya ağırlıkça %1 V₂O₅ tozu eklenerek oluşturulan ince filmin optik bant aralığı 2,52 eV, ağırlıkça %3 V₂O₅ toz eklenerek oluşturulan ince filmin ki 2,24 eV ve ağırlıkça %5 V₂O₅ toz eklenerek oluşturulan ince filmin optik bant aralığı ise 2 eV olarak bulunmuştur. Saf halde TiO₂ pasta kaplı ince filmin bant aralığı değerinin 3,34 eV olduğunu düşündüğümüzde ağırlıkça %1 V₂O₅ eklemenin bile bant aralığını 2,52 eV değerine düşürdüğünü görmekteyiz. Ekleme oranı arttıkça bant aralığının gittikçe düştüğü de açıkça görülmektedir. Ağırlıkça %3 V₂O₅ toz eklemenin bant aralığını 2,24 eV değerine düşürdüğü ve ağırlıkça %5 V₂O₅ toz eklemenin ise bant aralığını 2 eV değerine düşürdüğü görülmüştür.

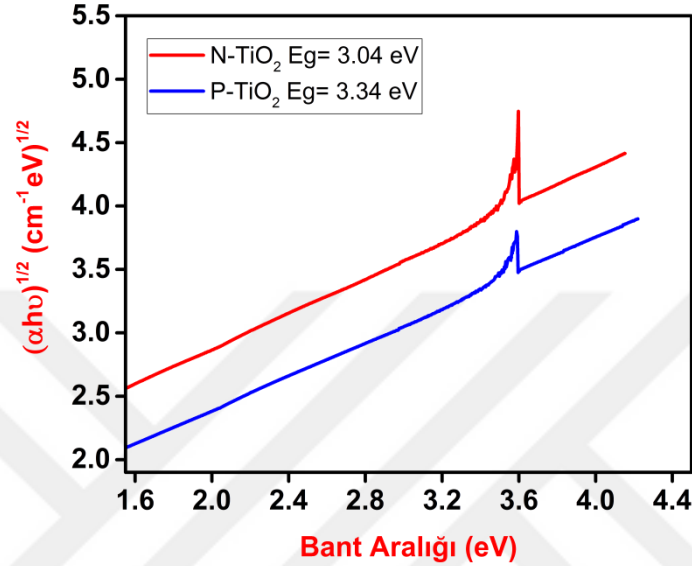
Şekil 6.18.'de Üretilen V₂O₅ (N kodlu numune) tozundan ağırlıkça %1,%3,%5 TiO₂ pastaya eklenerek oluşturulan ince filmlerin optik bant aralıklarını gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 6.18. Üretilen V_2O_5 (N kodlu numune) tozundan ağırlıkça %1,%3,%5 TiO_2 pastaya eklenerek oluşturulan ince filmlerin optik bant aralıklarını gösteren grafik.

Üretilen V_2O_5 tozdan ağırlıkça %1 oranında TiO_2 pastaya eklenerek oluşturulan ince filmin optik bant aralığı 3,05 eV, ağırlıkça %3 oranında eklenen ince filmin bant aralığı 2,88 eV ve ağırlıkça %5 oranında eklenerek oluşturulan ince filmin bant aralığı 2,57 eV olarak hesaplanmıştır. Saf TiO_2 pasta kaplanarak oluşturulan ince filmin optik bant aralığının 3,34 eV olduğuna bakıldığında, ağırlıkça %1 üretilen V_2O_5 tozdan eklenerek oluşturulan ince filmin bant aralığını 3,05 eV değerine düşürdüğü gözlenmiştir. Bu değer ticari olan V_2O_5 tozundan ağırlıkça %1 oranında eklenerek oluşturulan ince filmin bant aralığını düşürmesinden daha az bir düşüşe neden olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 tozdan oluşturulan numunenin bant aralığı 2,88 eV olarak hesaplanmış ve bu değer yine ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozdan oluşturulan numunenin bant aralık değeri olan 2,24 eV'a göre daha az bir düşüşe sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 tozdan oluşturulan numunenin bant aralığı 2,57 eV iken ağırlıkça %5 ticari V_2O_5 tozdan oluşturulan numunenin bant aralığı 2 eV değerindedir. Üretilen tozun TiO_2 pastanın bant aralık değerini çok fazla bir düşüşe uğratmadığı ancak ticari V_2O_5 tozun çok ani ve fazla bir bant aralığı düşüşüne neden olduğu gözlenmiştir.

Şekil 6.19.'da TiO₂ pasta üzerine üretilen ve ticari V₂O₅ tozlarından kaplanarak oluşturulan ince filmlerin optik bant aralık grafiği verilmiştir.



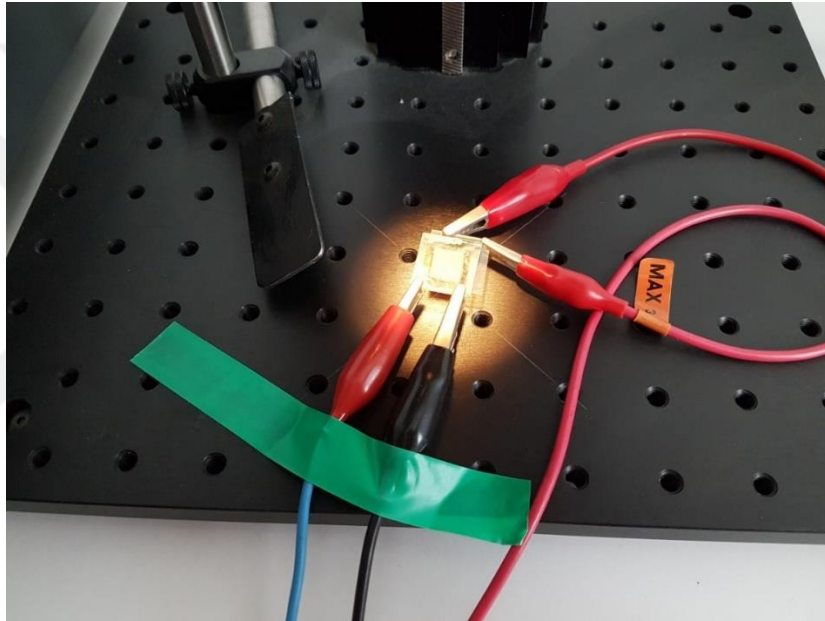
Şekil 6.19. TiO₂ pasta üzerine üretilen ve ticari V₂O₅ tozlarından kaplanarak oluşturulan ince filmlerin optik bant aralık grafiği.

Üretilen V₂O₅ tozun TiO₂ pasta üzerine kaplanmasıyla oluşturulan ince filmlerin (N-TiO₂) optik bant aralığı 3,04 eV iken ticari V₂O₅ tozun TiO₂ pasta üzerine kaplanmasıyla oluşturulan ince filmlerin (P-TiO₂) bant aralığı 3,34 eV olarak bulunmuştur. Ticari V₂O₅ tozunun kaplanmasıyla oluşturulan P-TiO₂ kodlu numunenin saf TiO₂ kaplı ince film numuneler ile aynı bant aralık değeri olan 3,34 eV değerini verdiği gözlenmiştir. Saf TiO₂ pasta üzerine kaplanan P-TiO₂ kodlu numunenin bant aralık değerinde hiçbir oynama yapmadığı görülmektedir. Üretilen V₂O₅ tozun TiO₂ pasta üzerine kaplanmasıyla oluşan N-TiO₂ kodlu numunelerin ise 3,04 eV bant aralık değerini verdiği ve saf TiO₂ pasta ince film numunelerin değeri olan 3,34 eV değerini biraz düşürdüğü gözlenmiştir.

6.5. Üretilen Boya Duyarlı Güneş Pillerinin % Verimlilik Analizleri

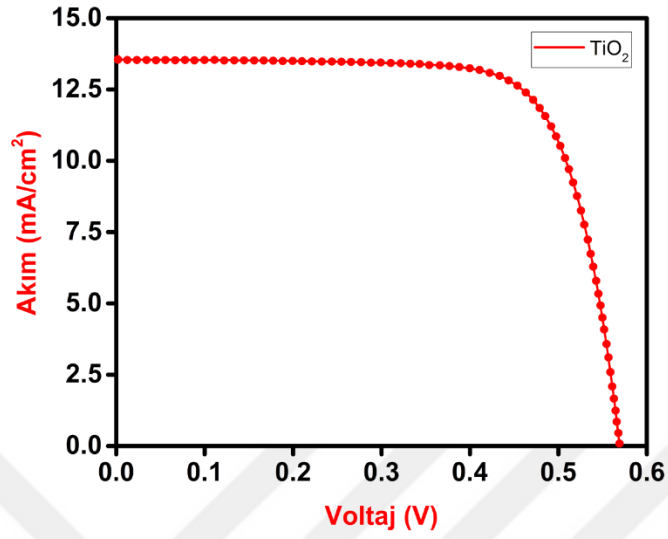
Karakterizasyonları tamamlanan ince film fotoanot hücreler, son olarak % verimlilik, doluluk faktörü (FF), akım (I), voltaj (V) gibi güneş pilleri için en önemli değerlerin ölçümlerinin alınması için fotokatot hücre ile birleştirilmektedirler. Boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj

grafikleri bilgisayar kontrollü potansiyostat (Keithley 2400 Source-Meter), Xenon lambaya sahip 1,5 AM filtreli güneş simülatörü ve LabView veri işleme yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Işık şiddeti, Fraunhofer ISE tarafından kalibre edilmiş silisyum referans güneş pili kullanılarak ölçüm için hazırlanmıştır. IPCE (gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi) ölçümleri, 300W Xenon lamba ve Gemini 180 monokromatör kullanılarak 1,5 AM ve 10 W/m^2 şiddetinde monokromatik ışık kullanılarak yapılmıştır. Akım-voltaj eğrileri, boya duyarlı güneş pillerinin açık devre voltajı (V_{oc}), doluluk faktörü (FF) , kısa devre akımı (I_{sc}), ve verimlilik (% η) değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

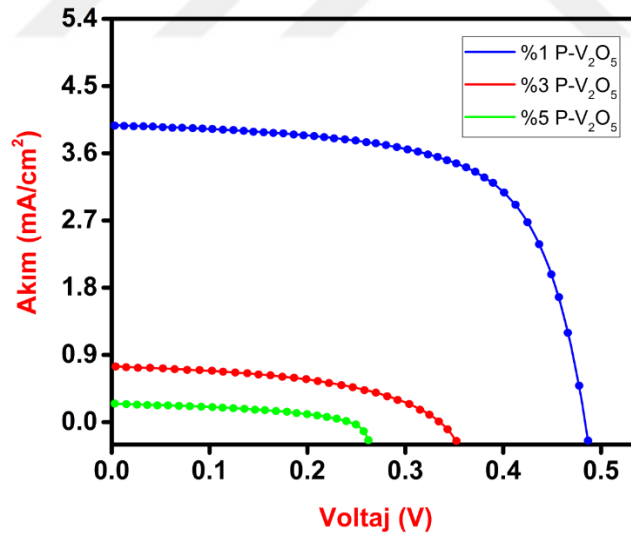


Şekil 6.20. Boya duyarlı güneş pilinin Keithley 2400 Source-Meter cihazında verimlilik değerlerinin belirlenmesi sırasındaki deney düzeneği.

Şekil 6.21.'de Üretilen TiO_2 pasta kaplı fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi verilmiştir. Şekil 6.22.'de ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V_2O_5 tozu (P) eklenerek üretilen fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi verilmiştir. Çizelge 6.4.'te Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri belirtilmiştir.



Şekil 6.21. Üretilen TiO₂ pasta kaplı fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi.



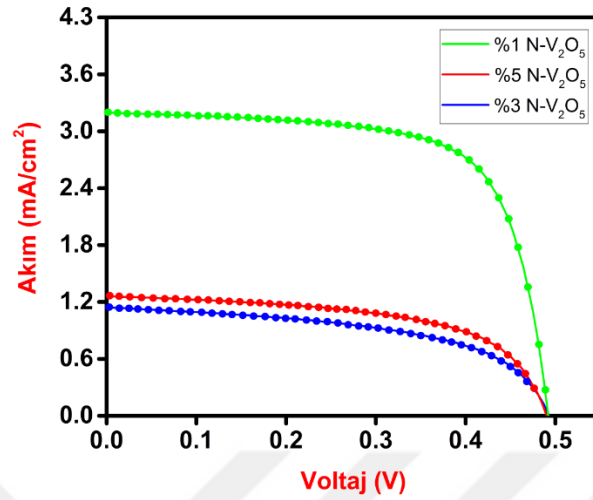
Şekil 6.22. Ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V₂O₅ tozu (P) eklenerek üretilen fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi.

Çizelge 6.4. TiO₂ pasta, ağırlıkça %1,%3,%5 ticari V₂O₅ tozu (P) eklenmiş boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri.

Numune Kodu	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
TiO ₂	0,570	13,360	74,4	5,6
%1 P-V ₂ O ₅	0,484	3,976	64,9	1,25
%3 P-V ₂ O ₅	0,352	0,752	47,46	0,13
%5 P-V ₂ O ₅	0,266	0,255	43,13	0,03

Ağırlıkça %5 ticari V₂O₅ tozu eklenen fotoanotlardan üretilen güneş pilleri en düşük akım değeri (0,225 mA/cm²) olarak bulunmuş dolayısıyla en düşük verimlilik (% 0,03) değerine sahip olmuştur. Ağırlıkça %3 ticari V₂O₅ tozu eklenen fotoanotlardan üretilen güneş pilinin verimliliği (% 0,13) iken ağırlıkça %1 ticari V₂O₅ tozu eklenen fotoanotlardan üretilen güneş pillerinin verimliliği (% 1,25) olarak bulunmuştur. V₂O₅ tozunun eklenme miktarı azaldıkça verimliliğin arttığı gözlenmiştir. TiO₂ pasta kaplı fotoanotlardan üretilen güneş pilleri en yüksek akım değerine (13,360 mA/cm²) sahiptirler. Boyanın ve elektrolitin fotoanota iyi şekilde absorbe olması da akım değerinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Akım değerinin yüksek olması güneş pilinin yüksek verimlilik (%5,6) göstermesini sağlamıştır.

Şekil 6.23.'te Ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V₂O₅ tozu (N) eklenen ve bu fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi verilmiştir. Çizelge 6.5.'te Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri belirtilmiştir.



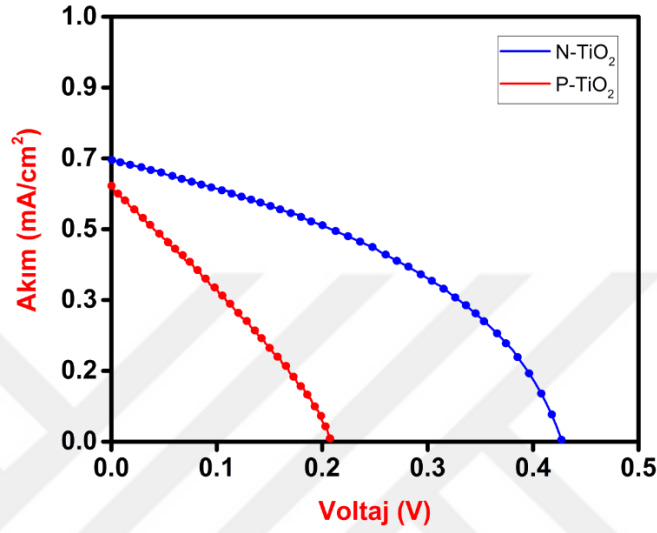
Şekil 6.23. Ağırlıkça %1,%3,%5 üretilen V_2O_5 tozu (N) eklenen ve bu fotoanot ince filmlerden oluşan boya duyarlı güneş pillerinin akım-voltaj eğrisi.

Çizelge 6.5. Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri.

Numune Kodu	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
%1 N- V_2O_5	0,493	3,237	69,3	1,11
%3 N- V_2O_5	0,496	1,159	65,9	0,38
%5 N- V_2O_5	0,496	1,281	55,2	0,35

Ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 tozu eklenen fotoanotlardan oluşan güneş pillerinin akım değeri (1,281 mA/cm²), verimlilik değeri ise (% 0,35)'dir. Ağırlıkça %1 ve %3 üretilen V_2O_5 tozu eklenen güneş pillerinin akım değerlerine ve verimliliklerine göre en düşük değerler ağırlıkça %5 olan numuneye aittir. Ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 tozu eklenen fotoanotlardan oluşan güneş pillerinin verimlilikleri (% 0,38) ve ağırlıkça %1 V_2O_5 tozu eklenen güneş pillerinin verimlilikleri ise (%1,11)'dir. Vanadyum pentaoksit (V_2O_5) ekleme miktarı azaldıkça akım ve verimliliğin arttığı açıkça görülmektedir. Ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozu eklenen güneş pillerinin verimlilikleri (% 0,13) ve ağırlıkça %5 ticari V_2O_5 tozu eklenen güneş pillerinin verimlilikleri ise (% 0,03) değerlerinde kalmıştır. Üretilen V_2O_5 tozdan ağırlıkça %3 ve %5 eklenerek oluşturulan güneş pillerinin verimliliklerinin, ağırlıkça ticari %3 ve %5 V_2O_5 toz eklenenlere göre daha yüksek olduğu da gözlenmiştir.

Şekil 6.24.'te TiO₂ pasta üzerine üretilen (N) ve ticari (P) V₂O₅ tozlarının kaplanmasıyla oluşan güneş pillerinin akım-voltaj eğrileri verilmiştir. Çizelge 6.6.'da Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri belirtilmiştir.



Şekil 6.24. TiO₂ pasta üzerine üretilen (N) ve ticari (P) V₂O₅ tozlarının kaplanmasıyla oluşan güneş pillerinin akım-voltaj eğrileri.

Çizelge 6.6. Boya duyarlı güneş pillerinin voltaj (V), akım (I), doluluk faktörü (FF) ve % verimlilik değerleri.

Numune Kodu	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Verim (%)
N-TiO ₂	0,427	0,676	40,9	0,12
P-TiO ₂	0,206	0,604	29,3	0,04

TiO₂ pasta üzerine üretilen V₂O₅ tozundan kaplanarak oluşturulan güneş pillerinin akım değeri (0,676 mA/cm²), verimlilik değeri ise (% 0,12) olarak tespit edilmiştir. TiO₂ pasta üzerine ticari V₂O₅ tozu kaplanarak üretilen güneş pillerinin akım değeri (0,604 mA/cm²), verimlilik ise (% 0,04) olarak bulunmuştur. Ticari V₂O₅ tozu kaplanarak oluşturulan güneş pillerinin, üretilen V₂O₅ toz kaplanarak oluşturulan güneş pillerinin akım ve verimlilik değerlerine göre daha düşük değerlere sahip olduğu açıkça görülmektedir.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, boya duyarlı güneş pillerinde kullanılması amacıyla üretilen ve ticari V_2O_5 tozunun hücre verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Verimliliklerin kıyaslanabilmesi için ağırlıkça % 1, % 3 ve % 5 oranlarında üretilen ve ticari V_2O_5 tozları ayrı ayrı TiO_2 pasta içerisine eklenerek ince film kaplamalar oluşturulmuştur. Ayrıca TiO_2 pasta kaplanmış FTO cam altlık üzerine de üretilen ve ticari V_2O_5 tozları süspansiyon çözelti oluşturularak ince film şeklinde kaplanmıştır.

Bu çalışmadaki üretim yöntemleriyle V_2O_5 tozu kullanılarak boya duyarlı güneş hücresi üreten herhangi bir çalışmaya daha literatürde rastlanmamıştır. Dolayısıyla V_2O_5 tozunun farklı oranlarda eklenmesi ve üretilen-ticari V_2O_5 tozlarının farklı tane boyutlarında olması nedeniyle, boya duyarlı güneş pillerinin verimlilikleri üzerindeki etkilerinin görülebilmesi için faydalı bir çalışma olmuştur.

Ağırlıkça % 1,% 3,% 5 oranlarında ticari V_2O_5 tozu eklenen TiO_2 pasta, sıyırma yöntemiyle FTO cam altlıklara kaplanmıştır. Bunun sonucunda ağırlıkça %1 ticari V_2O_5 tozu eklenen TiO_2 pasta kaplı numuneden % 1,25, ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan numuneden % 0,13, ağırlıkça % 5 ticari V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan numuneden ise %0,03 verimlilik değerleri elde edilmiştir. V_2O_5 tozunun eklenme oranının artmasıyla verimliliklerin düştüğü görülmüştür. Buna göre, V_2O_5 tozunun eklenme oranı ile verimlilik arasında ters orantı olduğu düşünülmektedir. Ticari V_2O_5 tozunun tane boyutunun küçültülmesinin verimliliğe olan etkisini görebilmek için yapılan deneysel çalışmalarla tane boyutu küçültülmüştür. Ticari V_2O_5 tozunun tane boyutu 95,3 μm iken üretilen V_2O_5 tozu 43 μm boyutuna indirilmiştir. Ağırlıkça %1 oranında üretilen V_2O_5 tozu eklenen TiO_2 pasta kaplı numuneden % 1,11 civarında verimlilik elde edilirken, ağırlıkça % 3 üretilen V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan numuneden %0,38, ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 tozu eklenerek oluşturulan numuneden ise % 0,35 verimlilik değerleri elde edilmiştir. Üretilen V_2O_5 toz eklenerek oluşturulan numunelerde de eklenme oranı arttıkça verimliliğin düştüğü görülmektedir. Ancak üretilen V_2O_5 toz eklenerek oluşturulan numunelerin verimlilik değerlerinin, ticari V_2O_5 toz eklenerek oluşturulan numunelerden daha yüksek olduğu yani tane boyutunun küçülmesinin verimliliği arttırdığı açıkça görülmüştür. TiO_2 pasta kaplı numuneler üzerine üretilen ve ticari V_2O_5 tozu süspansiyon çözelti oluşturularak kaplanmıştır. Üretilen V_2O_5 tozundan yapılan süspansiyon çözeltinin kaplandığı numuneden % 0,12, ticari V_2O_5 tozundan yapılan süspansiyon çözeltinin kaplandığı numuneden ise % 0,04 verimlilik değerleri elde edilmiştir.

Vanadyum pentaoksitin (V_2O_5) süspansiyon çözelti oluşturması kaplama yüzeyinde homojen olmayan görüntüler oluşturmuştur. Bunun yanı sıra boya da bekleme aşamasında bu numunelerde üst katmandaki V_2O_5 ince film kaplamaların boyayı absorbe etmediği, alttaki titanyum katmanının boyayı iyi şekilde absorbe ettiği görülmüştür. Vanadyum pentaoksitin boyayı iyi absorbe edememesinden kaynaklı olarak bu numunelerde iyi verimlilik elde edilemediği düşünülmektedir. Saf TiO_2 pasta kaplanan numunelerde ise % 5,6 verimlilik değeri elde edilmiştir. Literatürde yoğun olarak çalışılan TiO_2 için belirtilen ticari verimlilik değerlerine ulaşılmıştır.

Vanadyum pentaoksitin üretilen numunelerin bant aralıklarını etkilediği de yapılan UV-Visible spektroskopî analizleri sonucunda görülmüştür. Saf TiO_2 pasta kaplı ince film numunenin bant aralığı 3,34 eV olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %1 ticari V_2O_5 tozu TiO_2 pastaya eklenerek hazırlanan ince film numunenin bant aralığı 2,52 eV, ağırlıkça %3 ticari V_2O_5 tozu TiO_2 pastaya eklenen numunenin bant aralığı 2,24 eV, ağırlıkça %5 ticari V_2O_5 tozu TiO_2 pastaya eklenen numunenin bant aralığı ise 2 eV olarak tespit edilmiştir. Ağırlıkça %1 üretilen V_2O_5 tozu TiO_2 pastaya eklenerek hazırlanan ince film numunelerde ise bant aralığı 3,05 eV, ağırlıkça %3 üretilen V_2O_5 tozu TiO_2 pastaya eklenen numunede bant aralığı 2,88 eV, ağırlıkça %5 üretilen V_2O_5 tozu TiO_2 pastaya eklenen numunede bant aralığı 2,57 eV olarak bulunmuştur. V_2O_5 tozunun TiO_2 pastaya eklenme oranının artması bant aralığının da düşmesine neden olmuştur. Üretilen ve ticari V_2O_5 tozların tane boyutları farklı olmasına rağmen bant aralıklarını düşürme açısından bir farklılık olmamıştır. Üretilen V_2O_5 tozundan yapılan süspansiyon çözelti kaplanan numunenin bant aralığı 3,04 eV iken, ticari V_2O_5 tozundan yapılan süspansiyon çözelti kaplanan numunenin bant aralığı 3,34 eV'dur. Ticari V_2O_5 tozundan yapılan süspansiyon çözelti kaplı olan numunenin bant aralığı saf TiO_2 pasta kaplı numune ile aynı değerde olup ikisi de 3,34 eV değerine sahiptir. Ancak üretilen V_2O_5 tozundan süspansiyon çözelti kaplanan numunenin bant aralığı 3,04 eV olup tane boyutu daha küçük olan üretilen V_2O_5 tozunun bant aralığını düşürdüğü görülmüştür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aflaki, M., Davar, F. (2016). Synthesis, luminescence and photocatalyst properties of zirconia nanosheets by modified Pechini method. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1071-1079.
- Attia, Y. A. (2012). *Sol-gel processing and applications (1)*. New York: Springer Science & Business Media, 3-115.
- Banfield, J. F., Veblen, D. R., Smith, D. J. (1991). The identification of naturally occurring TiO_2 , (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance least squares refinement. *American Mineralogist*, 343-353.
- Benli, H. (2016) Potential application of solar water heaters for hot water production in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 99-109.
- Bera, B., Esther, A. C. M., Dey, A., Mukhopadhyay, A. K. (2016). Structural, optical and electrical properties of V_2O_5 xerogel thin films. *Indian Journal of Physics*, 90(6), 687-692.
- Besmann, T. M., Stinton, D. P., Lowden, R. A. (1988). Chemical vapor deposition techniques. *MRS bulletin*, 13(11), 45-51.
- Błaszczuk, A. (2017). Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 707-718.
- Ceyhan, Y. (2011). TiO_2 ile Suların Fotokatalitik Dezenfeksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 63s.
- Chakrabarti, A., Hermann, K., Druzinic, R., Witko, M., Wagner, F., Petersen, M. (1999). Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study. *Physical review B*, 59(16), 10583.
- Chan, C. K., Peng, H., Twesten, R. D., Jarausch, K., Zhang, X. F., Cui, Y. (2007). Fast, completely reversible Li insertion in vanadium pentoxide nanoribbons. *Nano letters*, 7(2), 490-495.
- 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. *Journal of Applied Physics*, 676-677.
- Chatterjee, P., Gupta, S. S., Sen, S. (2001). Particle fracture and plastic deformation in vanadium pentoxide powders induced by high energy vibrational ball-mill. *Bulletin of Materials Science*, 24(2), 173-180.
- Chen, X., Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Chowdhury, S., Sumita, U., Islam, A., Bedja, I.(2014). Importance of policy for energy system transformation: Diffusion of PV technology in Japan and Germany. *Energy policy*, 285-293.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Conibeer, G. (2007). Third-generation photovoltaics. *Materials today*, 10(11), 42-50.
- Darling, R. B., Iwanaga, S. (2009). Structure, properties, and MEMS and microelectronic applications of vanadium oxides. *Sadhana*, 34(4), 531.
- De Jesus, F. A. A., Andreetta, M. R. B., Hernandes, A. C., Macedo, Z. S. (2010). Bismuth germanate films prepared by Pechini method. *Optical Materials*, 32(10), 1286-1290.
- Dönmez, M. (2015). V₂O₅ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 56s.
- Einstein, A. (1905). Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der physik*, 132-148.
- Ellerby, L. M., Nishida, C. R., Nishida, F., Yamanaka, S. A., Dunn, B., Valentine, J. S., Zink, J. I. (1992). Encapsulation of proteins in transparent porous silicate glasses prepared by the sol-gel method. *Science*, 255(5048), 1113-1115.
- Frey, H., Khan, H. R. (2015). *Handbook of thin film technology* (1). Berlin: Springer, 1-12.
- Grätzel, M. (2009). Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1788-1798.
- Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6841-6851.
- Goetzberger, A., Knobloch, J., ve Voss, B. (1998). *Crystalline silicon solar cells* (1). England: John Wiley & Sons, 163-180.
- Halka, M., Nordstrom, B. (2011). *Lanthanides and actinides* (1). USA: Facts on File, XIV-28.
- Han, Z. W., Wang, Z., Feng, X. M., Li, B., Mu, Z. Z., Zhang, J. Q., Ren, L. Q. (2016). Antireflective surface inspired from biology: a review. *Biosurface and Biotribology*, 2(4), 137-150.
- Hanaor, D. A. H., Triani, G., Sorrell, C. C. (2011). Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. *Surface and Coatings Technology*, 205(12), 3658-3664.
- Hu, T., Liu, Y., Zhang, Y., Nie, Y., Zheng, J., Wang, Q., Jiang, H., Meng, C. (2018). Encapsulating V₂O₃ nanorods into carbon core-shell composites with porous structures and large specific surface area for high performance solid-state supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 262, 199-206.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hu, X., Yue, Y., Peng, X. (2018). Release kinetics of vanadium from vanadium (III, IV and V) oxides: Effect of pH, temperature and oxide dose. *Journal of Environmental Sciences*, 67, 96-103.
- Hughes, J. M., Finger, L. W. (1983). The crystal chemistry of shcherbinaite, naturally occurring V_2O_5 . *American Mineralogist*, 68(11-12), 1220-1222.
- Jäger, K., Isabella, O., Smets, A. H., van Swaaij, R. A., & Zeman, M. (2016). *Solar Energy: Fundamentals, Technology and Systems (2)* İngiltere: 5-215.
- Kalogirou, S.(2017). *McEvoy's Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications (1)* United Kingdom: Academic Press, 75-560.
- Kaltschmitt, M., Streicher, W., Wiese, A. (2007). *Renewable energy: technology, economics and environment (1)* Switzerland: Springer Science & Business Media, 1-25.
- Kalyanasundaram, K.(2010). *Dye-sensitized solar cells (1)*. Switzerland:EPFL press, 22-85.
- Kalyanasundaram, K., Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination chemistry reviews*, 177(1), 347-414.
- Karami, H., Mohammadi, A. (2015). Poly Vinyl Alcohol-Based Sol-Gel Synthesis of V_2O_5 Nanoflakes as Positive Electrodes of Li-ion Batteries. *Electrochemical Science*, 10, 7392-7408.
- Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C., Scheel, H. J. (1996). Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *Journal of the American Chemical Society*, 118(28), 6716-6723.
- Kayani, Z. N., Iqbal, M., Riaz, S., Zia, R., Naseem, S. (2015). Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method. *Materials Science-Poland*, 33(3), 515-520.
- Kok, B., Benli, H.(2017). Energy diversity and nuclear energy for sustainable development in Turkey, *Renewable Energy*, 870-877.
- Kosyachenko, L. A. (2011). *Solar Cells: Dye-sensitized Devices (1)*. Ukraine: InTech, 20-420.
- Krebs, F.C. (2008). *Polymer photovoltaics a practical approach (1)* Washington USA: SPIE Press, 1-9.
- Lamsal, C., Ravindra, N. M. (2013). Optical properties of vanadium oxides-an analysis. *Journal of materials science*, 48(18), 6341-6351.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, Y., Liu, J., Wang, D., Pan, G., Dang, Y. (2018). Effects of the annealing process on the structure and valence state of vanadium oxide thin films. *Materials Research Bulletin*, 100, 220-225.
- Lin, H. (2010). A new sight towards dye-sensitized solar cells: material and theoretical (1). Switzerland: Trans Tech Publications, 60-100.
- Liu, B., Zheng, S., Wang, S., Zhang, Y., Du, H. (2016). The electrowinning of vanadium oxide from alkaline solution. *Hydrometallurgy*, 165, 244-250.
- Long, S., Cao, X., Sun, G., Li, N., Chang, T., Shao, Z., Jin, P. (2018). Effects of V_2O_3 buffer layers on sputtered VO_2 smart windows: Improved thermochromic properties, tunable width of hysteresis loops and enhanced durability. *Applied Surface Science*, 441, 764-772.
- Madiba, I. G., Simo, A., Sone, B., Kotsedi, L., Maaza, M. (2015). Thermochromic properties of VO_2 -PVP composite coatings. *Materials Today: Proceedings*, 4006-4018.
- Masson, G., Latour, M., Rekinge, M., Theologitis, I. T., ve Papoutsis, M. (2013). Global market outlook for photovoltaics 2013-2017. European Photovoltaic Industry Association, 12-32.
- Mattox, D. M. (2002). Physical vapor deposition (PVD) processes. *Metal Finishing*, 409-423.
- Mbonyiryivuze, A., Zongo, S., Diallo, A., Bertrand, S., Minani, E., Yadav, L. L., Mwakikunga, B., Dhlamini, S. M., Maaza, M. (2015). Titanium Dioxide Nanoparticles Biosynthesis for Dye Sensitized Solar Cells application: Review. *Physics and Materials Chemistry: Cilt 3*, 12-17.
- Mjejri, I., Rougier, A., Gaudon, M. (2017). Low-cost and facile synthesis of the vanadium oxides V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 and their magnetic, thermochromic and electrochromic properties. *Inorganic chemistry*, 56(3), 1734-1741.
- Morris, G. C., McElnea, A. E. (1996). Fluorine doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solutions. *Applied surface science*, 167-170.
- Mubarak, A. M. A., Hamzah, E. H. E., Tofir, M. T. M. (2005). Review of physical vapour deposition (PVD) techniques for hard coating. *Jurnal Mekanikal*, 20(2), 42-51.
- Mukherjee, D., Dey, A., Esther, A. C. M., Palai, D., Sridhara, N., Bera, P., Bhattacharya, M., Rajendra, A., Sharma, A. K., Mukhopadhyay, A. K. (2018). Reversible, repeatable and low phase transition behaviour of spin coated nanostructured vanadium oxide thin films with superior mechanical properties. *Ceramics International*, 44(8), 8913-8921.
- Naik, P., Su, R., El-Shafei, A., Adhikari, A. V. (2017). Improved photovoltaic performances of Ru (II) complex sensitized DSSCs by co-sensitization of carbazole based chromophores. *Inorganic Chemistry Communications*, 241-245.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar energy*, 85(6), 1172-1178.

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 Grätzel, M. (2001). Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613-1624.

Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos N., Grätzel, M. (1993). Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(14), 6382-6390.

Nesheva, D., Dzhurkov, V., Stambolova, I., Blaskov, V., Bineva, I., Moreno, J. M. C., Preda, S., Gartner, M., Vasileva, H. T., Shipochka, M. (2018). Surface modification and chemical sensitivity of sol gel deposited nanocrystalline ZnO films. *Materials Chemistry and Physics*, 209, 165-171.

Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., Larsen, N. B. (2005). 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section C .Physical Chemistry*, 101, 174-201.

O'regan, B., Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737.

Oshani, F., Marandi, R., Rasouli, S., Farhoud, M. K. (2014). Photocatalytic investigations of TiO₂-P25 nanocomposite thin films prepared by peroxotitanic acid modified sol-gel method. *Applied Surface Science*, 311, 308-313.

Park, J., Ahn, K., Yu, S., An, J., Lee, T. H., Kim, M. G. (2018). Oxidation state control of solution-processed vanadium oxide thin-films and resistive switching of VO₂ thin-film in a metastable state. *Thin Solid Films*, 648, 69-75.

Patil, P. S. (1999). Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and physics*, 59(3), 185-198.

Pechini M. P. (1967). US Patent 3,3306,97.

Perednis, D., Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14(2), 103-111.

Pettit, R. B., Brinker, C. J. (1986). Use of sol-gel thin films in solar energy applications. *Solar Energy Materials*, 14(3-5), 269-287.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pierre, A. C. (2013). Introduction to sol-gel processing (Vol. 1). New York: Springer Science & Business Media, 1-5.
- Pierson, H. O. (1999). Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications (2). USA: Noyes Publications, 20-40.
- Puetz J., Aegerter M.A. (2004) Dip Coating Technique. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Boston: Springer, 37-38.
- Quééré, D. (1999). Fluid coating on a fiber. Annual Review of Fluid Mechanics, 31(1), 347-384.
- Rahaman, M.N. (2007). Ceramic Processing. Boca Raton: CRC Press, 242–244.
- Reynolds, D. C., Leies, G., Antes, L. L., Marburger, R. E. (1954). Photovoltaic effect in cadmium sulfide. Physical Review, 533-534.
- Riau, A. K., Mondal, D., Setiawan, M., Palaniappan, A., Yam, G. H., Liedberg, B., Mehta, J. S. (2016). Functionalization of the Polymeric Surface with Bioceramic Nanoparticles via a Novel, Nonthermal Dip Coating Method. ACS applied materials and interfaces, 8(51), 35565-35577.
- Ribeiro, P. C., Costa, A. C. F. D. M., Kiminami, R. H. G. A., Sasaki, J. M., Lira, H. L. (2013). Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. Materials Research, 16(2), 468-472.
- Sabnis, S. M., Bhadane, P. A., Kulkarni, P. G. (2013). Process flow of spray pyrolysis technique. Journal of Applied Physics, 7-11.
- Sakka, S., Kozuka, H. (2005). Handbook of sol-gel science and technology. Sol-gel processing (Cilt. 1).New York: Kluwer Academic Publishers, 3-110.
- Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D. (2013). Chemical solution deposition of functional oxide thin films (1). London: Springer, 260-265.
- Scriven, L.E. (1988). Physics and applications of dip coating and spin coating. Better ceramics through chemistry III. MRS Online Proceedings Library Archive, 717–729.
- Selvakumar, N., Barshilia, H. C. (2012). Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid-and high-temperature solar thermal applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 98, 1-23.
- Seshan, K. (2002). Handbook of Thin film deposition processes and techniques (Vol. 2).USA: Noyes Publications, 10-15.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Song, G. Y., Oh, C., Sinha, S., Son, J., Heo, J. (2017). Facile Phase Control of Multivalent Vanadium Oxide Thin Films (V_2O_5 and VO_2) by Atomic Layer Deposition and Postdeposition Annealing. *ACS applied materials and interfaces*, 9(28), 23909-23917.

Szymanski, N. J., Liu, Z.T.Y., Alderson, T., Podraza, N.J., Sarin, P., Khare, S.V. (2018). Electronic and optical properties of vanadium oxides from first principles. *Computational Materials Science*, 310-318.

Tiwari, A., Sharon, M., Boukherroub, R. (2013). *Solar cell nanotechnology*. USA: Wiley, 165-175.

Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013). General Principles Of Sol-Gel. *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4), 456-476.

Ureña-Begara, F., Crunteanu, A., Raskin, J. P. (2017). Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Applied Surface Science*, 403, 717-727.

Vidadili, N., Suleymanov, E., Bulut, C., Mahmudlu, C. (2017). Transition to renewable energy and sustainable energy development in Azerbaijan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1153-1161.

Wang, D., Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in organic coatings*, 64(4), 327-338.

Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G. (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 115(5), 2136-2173.

Xiao, Z. R., Guo, G. Y. (2009). Structural, electronic and magnetic properties of V_2O_5-x : An ab initio study. *The Journal of chemical physics*, 130(21), 214704.

Yamaguchi, I., Manabe, T., Kumagai, T., Kondo, W., Mizuta, S. (2000). Preparation of epitaxial V_2O_3 films on C-, A- and R-planes of $\alpha-Al_2O_3$ substrates by coating-pyrolysis process. *Thin Solid Films*, 366(1-2), 294-301.

Zhang, J., Wang, J., Yang, C., Jia, H., Cui, X., Zhao, S., Xu, Y. (2017). Mesoporous SiO_2/VO_2 double-layer thermochromic coating with improved visible transmittance for smart window. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 162, 134-141.

Zhang, C., Yang, Q., Koughia, C., Ye, F., Sanayei, M., Wen, S. J., Kasap, S. (2016). Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 620, 64-69.

Zulkifili, A. N. B., Kento, T., Daiki, M., Fujiki, A. (2015). The basic research on the dye-sensitized solar cells (DSSC). *Journal of Clean Energy Technologies*, 3(5), 382-387.