

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO<sub>2</sub> MESOPOROUS/ZnO NANOTEL TABANLI TANDEM (KATMANLI) NANO  
YARIİLETKENLERİN ÜRETİLEREK OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ VE BOYA İLE DUYARLI FOTOVOLTAİK HÜCRELERİN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Volkan ÇELİK**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**MAYIS 2017**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO<sub>2</sub> MESOPOROUS/ZnO NANOTEL TABANLI TANDEM (KATMANLI) NANO  
YARIİLETKENLERİN ÜRETİLEREK OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ VE BOYA İLE DUYARLI FOTOVOLTAİK HÜCRELERİN ÜRETİLMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Volkan ÇELİK  
(105103013)**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**Tez Danışmanı: Doç.Dr. Bayram KILIÇ**

**MAYIS 2017**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 105103013 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Volkan ÇELİK** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TiO<sub>2</sub> Mesoporous/ZnO Nanotel Tabanlı Tandem (Katmanlı) Nano Yarıiletkenlerin Üretilerek Optoelektronik Özelliklerinin İncelenmesi ve Boya ile Duyarlı Fotovoltaik Hücrelerin Üretilmesi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı** : Doç.Dr. Bayram KILIÇ  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri** : Prof.Dr. Mustafa ÖZTAŞ  
Yalova Üniversitesi



: Doç.Dr. Bayram KILIÇ  
Yalova Üniversitesi



: Yrd.Doç.Dr. Gürkan SOYKAN  
Bahçeşehir Üniversitesi



Teslim Tarihi : 08 Mayıs 2017

Savunma Tarihi : 28 Haziran 2017



## ÖNSÖZ

Üniversite eğitimimiz süresince, bizlere desteğini esirgemeyen, akademik çalışmalarda bulunmamıza teşvik eden, geleceğimiz konusunda bizleri yönlendiren, değerli bilgi ve fikirlerini bize sunan Sayın Doç. Dr. Bayram KILIÇ' a ve tezim hakkındaki sorularıma yardımcı olan Sayın Araş. Görevlisi İrfan KÖSESOY' a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2017

Volkan ÇELİK  
Elektrik Mühendisi





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>v</b>
<b>SİMGE LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMA LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xvii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xix</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Geleneksel Güneş Hücreleri.....	2
1.2 Fotovoltaik (PV) Hücre Teknolojileri.....	4
1.2.1 PV Hücrelerin Temel Yapısı.....	5
1.2.1.1 Elektriksel İletkenliklerine Göre Malzemeler.....	6
1.2.1.2 Yarı İletken Malzemeler ve Çeşitleri .....	7
1.2.2 PV Hücrelerin Çeşitleri .....	14
1.2.2.1 Kristal Silisyum Hücreler.....	14
1.2.2.2 İnce Film Hücreler .....	17
1.2.2.3 Çok Eklemlili (Tandem) Güneş Hücreleri .....	19
1.3 Boya İle Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Hücreleri (DSSCs).....	20
1.3.1 DSSC'lerin Tarihsel Gelişimi .....	21
1.3.2 DSSC'lerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri .....	22
1.3.3 DSSC'lerin Avantajları .....	24
1.4 Grafenin Yapısı ve Özellikleri .....	26
1.5 Nanoyapıda TiO <sub>2</sub> Bileşik Yarı İletkeni .....	28
1.6 Grafenin Nanotabakalarının Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Fotovoltaik Hücrelerde Kullanımı.....	30
1.7 TiO <sub>2</sub> Gözenekli ve Bir Boyutlu (1D) ZnO Nanoteller Yapılar .....	31
1.7.1 Gözenekli TiO <sub>2</sub> Yapılar .....	31
1.7.2 ZnO nanoteller .....	33
1.7.3 TiO <sub>2</sub> /ZnO Tandem Nano Yapıların DSSC Uygulamaları .....	34
<b>2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>37</b>
2.1 Etkili Işık Verimliliği .....	42
2.2 Yüzeysel Mühendisliği .....	44
<b>3.MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>47</b>
3.1 Numune Hazırlama ve Temizlik Prosesi.....	47
3.2 Hummers Metodu ile Grafen Sentezi.....	48

3.3 Hidrotermal Yöntem.....	48
3.3.1 Deneyin Yapılışı.....	50
3.3.1.1 FTO/Grafen Üzerine TiO <sub>2</sub> Nanoyapıları Büyütme İşlemi .....	50
3.3.1.2 TiO <sub>2</sub> Gözenekli/ZnO Nanotel Tandem Nano Yapıların Sentezi .....	52
3.3.1.3 DSSC Fabrikasyonu .....	52
3.3.2 Karakterizasyon Teknikleri .....	54
3.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	54
3.3.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	55
3.3.2.3 UV-Vis Spektrofotometresi .....	56
3.3.2.4 X Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD) .....	56
3.3.2.5 Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi (EDAX) .....	58
3.3.2.6 Raman Spektroskopisi .....	58
3.3.2.7 J-V (Akım yoğunluğu-Voltaj) Karakterizasyonu .....	59
<b>4.KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ SONUÇLARI.....</b>	<b>61</b>
4.1 XRD Sonuçları .....	61
4.2 SEM Sonuçları .....	62
4.3 EDAX Sonuçları.....	64
4.4 XPS Sonuçları .....	65
4.5 UV-Vis Soğuma Spektroskopisi Sonuçları .....	65
4.6 Fotoluminesans (PL) Spektroskopisi Sonuçları .....	67
4.7 Üretilen İnce Filmlerin ve FTO/TiO <sub>2</sub> /ZnO Hibrit Yapıların Fotovoltaik Perf... ..	68
4.8 Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO Hibrit Yapıların Fotovoltaik Performansları.....	70
4.9 Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO Hibrit Yapıların ve Üretilen İnce Filmlerin Kuantum Ver. ....	71
<b>5.DSSC PANEL TASARIMI ve PV SANTRAL SİMÜLASYONU .....</b>	<b>73</b>
5.1 PV Panel ve Evirici Hakkında Teorik Bilgiler .....	73
5.1.1 PV Panel .....	73
5.1.2 Evirici .....	76
5.2 Matlab/GUI Programı ile Maliyet Analizi .....	81
5.2.1 FTO/ TiO <sub>2</sub> İle Üretilmiş Hücreler Kullanılarak Tasarlanan Santrale Ait Maliyet Analizi .....	82
5.2.2 İ FTO/ TiO <sub>2</sub> /Zno İle Üretilmiş Hücreler Kullanılarak Tasarlanan Santrale Ait Maliyet Analizi .....	82
5.2.3 Grafen/TiO <sub>2</sub> /Zno İle Üretilmiş Hücreler Kullanılarak Tasarlanan Santrale Ait Maliyet Analizi .....	83
5.2.4 Maliyet Analizi Sonuçları.....	83
<b>6.SONUÇ .....</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>89</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>97</b>

## SİMGE LİSTESİ

$\eta$	Verimlilik
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\text{\AA}$	Angstrom
<b>CdS</b>	Kadmiyum sülfür
<b>Ec</b>	İletkenlik bandı enerjisi
<b>Eg</b>	Yasak enerji aralığı
<b>Ev</b>	Valans bandı enerjisi
<b>F:SnO<sub>2</sub></b>	Flor katkılı kalay oksit
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Demir-III- sülfat
<b>GaAs</b>	Galyum arsenit
<b>Ge</b>	Germanyum
<b>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b>	Deiyonize su
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sülfirik asit
<b>h<math>\nu</math></b>	Işık (foton)
<b>Hz</b>	Frekans birimi
<b>I / I<sub>3</sub></b>	İyodür/Triiyodür redoks çifti
<b>I</b>	Hücrenin çıkış akımı (A)
<b>I<sub>0</sub></b>	Hücre doygunluk akımı (A)
<b>I<sub>1</sub></b>	Pik şiddeti
<b>I<sub>L</sub></b>	Hücre çıkış akımı (A)
<b>Impp</b>	Maksimum güç noktası akımı (A)
<b>Is</b>	Işığın ürettiği akım (A)
<b>Isc</b>	Kısa devre akımı(A)
<b>J</b>	Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>Jsc</b>	Kısa devre akım yoğunluğu(mA/cm <sup>2</sup> )
<b>K</b>	Kelvin
<b>k<sub>B</sub></b>	Boltzmann sabiti
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	Potasyum permanganat
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Niyobyum pentoksit
<b>P<sub>çıkış</sub></b>	Çıkış gücü (W)
<b>pH</b>	Çözelti asitlik bazlık derecesi
<b>P<sub>ışık</sub></b>	Yüzeye gelen ışık şiddeti (W/m <sup>2</sup> )
<b>Pm</b>	Maksimum güç (W)
<b>Pt</b>	Platin
<b>qV</b>	Elektronik yük
<b>R</b>	Işık absorpsiyonunda dalgaboyu (cm <sup>-1</sup> )
<b>R<sub>s</sub></b>	Hücrenin iç direnci ( $\Omega$ )
<b>R<sub>SH</sub></b>	Şönt direnci ( $\Omega \cdot m$ )
<b>S*</b>	Işığı absorblayan boyanın uyarılmış hali
<b>S<sup>+</sup></b>	Oksitlenmiş olan boya
<b>Si</b>	Silisyum
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Kalay oksit
<b>T</b>	Mutlak sıcaklık

<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titanyum dioksit
<b>V</b>	Gerilim
<b>V<sub>a</sub></b>	Hücre üzerine uygulanan gerilim
<b>V<sub>mpp</sub></b>	Maksimum güç noktasındaki gerilim (V)
<b>V<sub>oc</sub></b>	Açık devre gerilimi (V)
<b>WO<sub>3</sub></b>	Tungsten trioksit
<b>ZnO</b>	Çinko oksit
<b>α</b>	Soğurma katsayısı
<b>θ</b>	Büyüme açısı
<b>Ω</b>	Ohm



## KISALTMA LİSTESİ

<b>A</b>	Alan
<b>AA</b>	Asetilasetonat
<b>AFM</b>	Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>AM</b>	Aydınlatma şiddeti
<b>a-Si</b>	Amorf Silisyum İnce Hücreler
<b>CBD</b>	Kimyasal banyo depolama
<b>CdTe</b>	Kadmiyum Tellür
<b>CIS</b>	Bakır İndiyum Diselenid
<b>CSP</b>	Kimyasal sprey proliz
<b>CVD</b>	Kimyasal buhar biriktirme
<b>CVD</b>	Kimyasal buhar biriktirme
<b>DMF</b>	Dimetil formait
<b>DSSC</b>	Boya duyarlı güneş hücresi
<b>DTG</b>	Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
<b>ECN</b>	Hollanda Enerji Araştırma Merkezi
<b>EDAX</b>	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
<b>EPD</b>	Elektroforetik biriktirme
<b>eV</b>	Elektron volt
<b>FF</b>	Dolum Çarpanı
<b>FTIR</b>	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>FTO</b>	Flor katkılı kalay oksit
<b>ITO</b>	İndiyum katkılı kalay oksit
<b>ITO-PEN</b>	İndiyum katkılı kalay oksit - polietilen naftalat film
<b>JCPDS</b>	Kristallerin toz kırınım standartları ortak komitesi
<b>MPP</b>	Maksimum güç noktası
<b>m-Si</b>	Monokristal Silisyum PV Hücre
<b>n</b>	Katkılama sırasında yapısında elektron fazlalığı bulunduran yarıiletken
<b>p</b>	Katkılama sırasında yapısında hol, boşluk fazlalığı bulunduran yarıiletken PEDOT-Pt ve poly 3,4-ethylenedioxythiophene
<b>P-n</b>	Hetero Eklemlili Diyot
<b>P-Si</b>	Polikristal Silisyum PV Hücre
<b>PV</b>	Fotovoltaik
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TGA</b>	Termo Gavimetrik Analiz
<b>UV</b>	Ultraviyole Işın
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>XRD</b>	X Işınları Kırınımı Yöntemi



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	2012 yılı dünya enerji tüketimini karşılayan kaynakların payı [1].....	2
Şekil 1.2	Kristal silisyum güneş hücresinin şematik gösterimi (Herasimenka vd.,..... 2013).....	3
Şekil 1.3	Amorf silisyumlu güneş hücresinin şematik gösterimi [2].....	3
Şekil 1.4	Fotovoltaik hücre teknolojilerinin sınıflandırılması (Internationa Renewable Energy, 2012).....	4
Şekil 1.5	Güneş hücresinin temel yapısı (Zahedi., 2006).....	5
Şekil 1.6	Yalıtkan yarı iletken ve iletkenlerin tipik bant yapıları (Kittel, 1996).....	7
Şekil 1.7	Saf durumda bir silikon yarı iletken.....	8
Şekil 1.8	N tipi yarı iletken (Çıtıroğlu, 2000).....	8
Şekil 1.9	P tipi yarı iletken (Çıtıroğlu, 2000).....	9
Şekil 1.10	p-n Kavşağının Oluşumu (Çıtıroğlu, 2000).....	9
Şekil 1.11	p-n eklemesindeki aşamalar [3].....	10
Şekil 1.12	Teorik Akım Voltaj Eğrisi.....	11
Şekil 1.13	Gerçek Akım Voltaj Eğrisi.....	11
Şekil 1.14	DSSC'nin basit devre şeması (Ebong vd., 2002).....	12
Şekil 1.15	Bir güneş hücresinin akım (I)-voltaj (V) karakteristiği(Ebong vd., 2002).....	13
Şekil 1.16	PV Güneş Hücresinin Basit Eşdeğer Devresi (Hadipour a., 2008).....	14
Şekil 1.17	Silisyum elementi atomik yapısı(The German Solar Enegy Society,2008).....	15
Şekil 1.18	Monokristal silisyum hücrenin fotoğrafı (Parida vd., 2011).....	16
Şekil 1.19	Polikristal hücre (The German Solar Enegy Society, 2008).....	17
Şekil 1.20	Amorf silisyum hücrenin fotoğrafı (The German Solar Enegy Society, 2008).....	18
Şekil 1.21	CIS hücrenin katmanları ve fotoğrafı (The German Solar Enegy Society, 2008).....	18
Şekil 1.22	CdTe hücrenin katmanları ve fotoğrafı (The German Solar Enegy Society, 2008).....	19
Şekil 1.23	İnorganik tandem güneş hücrelerinde seri ve paralel bağlantı (Pral,2005).....	20
Şekil 1.24	Organik tandem güneş hücresinde J-V grafiği (Hadipour vd., 2008).....	20
Şekil 1.25	DSSC'nin yapısı (Halme, 2002).....	23
Şekil 1.26	DSSC'lerde enerji akış diyagramı [4].....	24
Şekil 1.27	Tek tabakalı grafenin bağ yapısı [5,6].....	27
Şekil 1.28	TiO <sub>2</sub> 'in rutil, anataz ve brukit kristal yapısı (Gri titanyum atomları,kırmızı oksijen atomları) [7].....	29
Şekil 1.29	Grafen tabanlı DSSC'lerin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.1	N3 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Jin vd., 2009).....	37
Şekil 2.2	N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Lee vd., 2009).....	40
Şekil 3.1	Hummers metodu ile grafen sentezi.....	48

Şekil 3.2 Otoklav cihazının şematik gösterimi .....	49
Şekil 3.3 Hidrotermal reaksiyon etüvü .....	50
Şekil 3.4 FTO/Grafen üzerine TiO <sub>2</sub> nanoyapıları büyütme işlemi .....	51
Şekil 3.5 TiO <sub>2</sub> nanoyapıların üzerine ZnO yarıiletkenin büyütülerek DSSC üretiminin şematik olarak gösterimi.....	53
Şekil 3.7 Taramalı elektron mikroskopunun şeması [10] .....	54
Şekil 3.8 Bir örneğin FTIR analiz prosesi [13].....	56
Şekil 3.9 XRD cihazı çalışma prensibi [16].....	57
Şekil 3.10 Demir atomu orbitaller arası elektron geçişi [11].....	58
Şekil 3.11 Raman spektroskopisi cihazının şematik gösterimi [18].....	59
Şekil 4.1 TiO <sub>2</sub> , ZnO ve TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit filmlerin XRD karakterizasyonu .....	61
Şekil 4.2 a) Grafen, b) ZnO, c) TiO <sub>2</sub> , d) Grafen/ TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapılarının SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.3 a) Grafen, b) Grafen/ TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapılarının EDAX sonuçları.....	64
Şekil 4.4 Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapılarının XPS karakterizasyonu .....	65
Şekil 4.5 Grafen /TiO <sub>2</sub> / ZnO yapılar, TiO <sub>2</sub> mesoporous ve ZnO nanowires yapıların UV-Vis soğurma sonuçları ve soğurma katsayısı/enerji grafiği.....	66
Şekil 4.6 (a) Oda sıcaklığında TiO <sub>2</sub> mesoporous, ZnO nanowires ve TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapıların PL analizi, (b) Foton uyarılması ile TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapıların yük oluşumu ve ayrışmasının şematik gösterimi.....	67
Şekil 4.7 Boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaik hücrelerin AM 1.5G solar radyasyon altında akım yoğunluğu- voltaj (J-V) karakteristiği.....	69
Şekil 4.8 Grafen tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaik hücrelerin AM 1.5G solar radyasyon altında akım yoğunluğu- voltaj (J-V) karakteristiği.....	70
Şekil 4.9 Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapıların ve üretilen ince filmlerin IPCE analizi .	71
Şekil 5.1 Fotovoltaik sistem tasarımında akım kriteri ve paralel hücreler [20].....	73
Şekil 5.2 Fotovoltaik sistem tasarımında gerilim kriteri ve seri hücreler [20] .....	74
Şekil 5.3 Hücre, modül, panel, dizi ve dizinin şematik gösterimi [20] .....	74
Şekil 5.4 Panellerden elde edilen dizi ve dize grubu [21].....	75
Şekil 5.5 Fotovoltaik panel ve evirici sistemi (Özgün, 2016).....	76
Şekil 5.6 Merkezi evirici içeren şebeke bağlantılı PV sistem (Özgün, 2016) .....	78
Şekil 5.7 Matlab/GUI simülasyon ile hesaplanan parametreler - 1 .....	81
Şekil 5.8 Matlab/GUI simülasyon ile hesaplanan parametreler - 2 .....	82
Şekil 5.9 Matlab/GUI simülasyon ile hesaplanan parametreler - 3 .....	83



## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 1.1</b> Hücre tipine göre ortalama hücre ve modül verimlilikleri (Thomas, 2000) .....	16
<b>Çizelge 1.2</b> ZnO ve TiO <sub>2</sub> tek kristallerinin metaryel özellikleri .....	34
<b>Çizelge 2.1</b> Çeşitli malzemelerden oluşan karşıt elektrotun performansı (Fang vd., 2004) .....	39
<b>Çizelge 2.2</b> TiO <sub>2</sub> elektroduyla farklı boyutlarda elde edilen DSSC'den alınan ölçümler (Lee vd., 2009).....	41
<b>Çizelge 2.3</b> Farklı karşıt elektrot kullanımıyla elde edilen DSSC'den alınan ölçümler (Xu vd., 2014) .....	42
<b>Çizelge 3.1</b> Numune temizlik prosesi .....	47
<b>Çizelge 4.1</b> Grafen nano yapıların ve Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapıların EDAX analizi.....	64
<b>Çizelge 4.2</b> Üretilen DSSC'lerin fotovoltaiik özellikleri. Aktif film yüzey alanı 0.25 cm <sup>2</sup> ve AM 1.5 solar radyasyon altında (100 mW cm <sup>-2</sup> ) .....	68
<b>Çizelge 4.3</b> Grafen tabanlı DSSC'lerin fotovoltaiik özellikleri. Aktif film yüzey alanı 0.25 cm <sup>2</sup> ve AM 1.5 solar radyasyon altında (100 mW cm <sup>2</sup> ) .....	71
<b>Çizelge 5.1</b> Örnek bir dizi evirici modelinin teknik özellikleri (Özgün, 2016).....	77
<b>Çizelge 5.2</b> Örnek bir merkezi eviricinin teknik özellikleri (Özgün, 2016) .....	78
<b>Çizelge 5.3</b> FTO/TiO <sub>2</sub> , FTO/TiO <sub>2</sub> /ZnO ve Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO hibrit yapıları ile elde edilen hücreler ile tesis edilen santrale ait maliyet analizi cetveli.....	84



**TiO<sub>2</sub> MESOPOROUS/ZnO NANOTEL TABANLI TANDEM (KATMANLI)  
NANO YARIİLETKENLERİN ÜRETİLEREK OPTOELEKTRONİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BOYA İLE DUYARLI  
FOTOVOLTAİK HÜCRELERİN ÜRETİLMESİ**

**ÖZET**

Boya ile Duyarlı Hale getirilmiş Fotovoltaik Hücreler (DSSC); yeni bir dizayn ve metotla grafen tabanlı altlık üzerine TiO<sub>2</sub> mesoporous (mesogözenekli) yapılar içerisinde bir boyutlu (1D) ZnO nanowires'ların büyütülmesi ile üretilmiştir. FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) taban malzeme üzerine tek tabaka grafen nano tabakaların sentezlenmesi ile DSSC'lerde foto-elektron dönüşüm verimini sınırlayan standart TCO(saydam iletken oksit) taban malzeme problemi ortadan kaldırılmıştır. Grafen kaplı taban malzemesi üzerine standart DSSC'lerden farklı olarak TiO<sub>2</sub> mesoporous/ZnO nanowire tandem nano-yarıiletkenleri büyütülerek fotovoltaik hücre verimi incelenmiş ve standart FTO tabanlı (grafensiz) DSSC ile verim kıyaslaması yapılmıştır. Yapısal, optiksel ve termal karakterizasyon SEM, XRD, EDAX, DTG, TG, PL ve UV-Vis soğurma spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir. J-V ve IPCE ile de fotovoltaik hücre verimi ve kuantum verimleri (QE) incelenmiştir. XRD karakterizasyonu, grafen tabanlı TiO<sub>2</sub>/ZnO tandem nano-yarıiletkeninin tüm difraksiyon (kırınım) piklerinin hekzagonal wurtzite ZnO ve TiO<sub>2</sub> anatase yapıda olduğu ve yüksek kristal kalitesinde olduğu net bir şekilde gösterilmiştir. UV-Vis soğurma spektroskopisi ile tandem nanoyapıların bant aralığı 3.13 eV olarak gösterilmiştir. Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yarıiletkenlerinin fotovoltaik performansı; FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yarıiletkeni ile ve standart DSSC uygulamalarındaki FTO/TiO<sub>2</sub> mesoporous ve FTO/ZnO nanowire yarıiletkenleri ile ayrı ayrı kıyaslanarak hem taban malzeme hem de fotoanot malzemesi için en uygun ve en yüksek hücre verimi belirlenmeye çalışılmıştır. Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılar ile elde edilen DSSC'lerde hücre verimi  $\eta = \%8.7$ ,  $J_{sc} = 21.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.78V$  ve  $FF = 0.53$  olarak elde edilmiş ve FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılarla kıyaslandığında verimin %30 daha fazla olduğu gösterilmiştir. Sonuçlar açıkça göstermiştir ki taban malzemenin yüzeyinin grafenle kaplanmasıyla taban malzeme üzerinden karşıt elektrota yüksek elektron transferi sağlanmış, fotoanot malzemesinin TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılar ile oluşturulmasıyla da numune yüzeyinde yüksek yüzey hacim alanı elde edilmiş ve elektron transferi direkt ve rekombine olmadan sağlanmıştır.



**INVESTIGATION OF OPTOELECTRONIC PROPERTIES BY  
PRODUCING TiO<sub>2</sub> MESOPOROUS / ZnO NANOTEL BASED TANDEM  
(LAYERED) NANO SEMICONDUCTOR AND PRODUCING DYE-  
SENSITIZED SOLAR CELL**

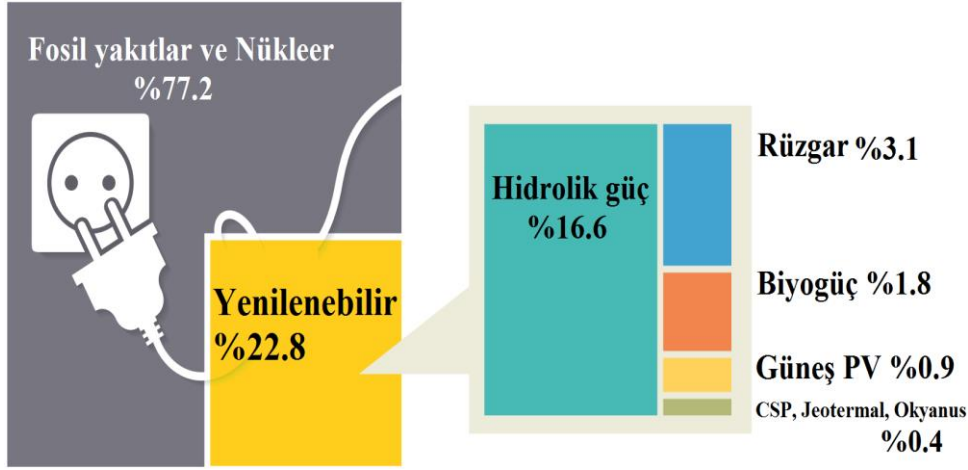
**SUMMARY**

Dye Sensitized Solar Cell were produced with innovative design and a new method which is growth of one dimensional (1D) ZnO nanowire within TiO<sub>2</sub> mesoporous on graphene substrate. Standard TCO (Transparent Conductive Oxide) problem in DSSC which is limiting photo-electron conversion efficiency were removed with monolayer graphene synthesis on FTO (F: SnO<sub>2</sub>) substrate. Solar Conversion Efficiency was investigated by growth of TiO<sub>2</sub> mesoporous/ZnO nanowire tandem nano-semiconductors on graphene covered substrate as different conventional DSSC and it was compared with FTO based substrate. Structural, optical and thermal characterization were carried out by using SEM, XRD, EDAX, DTG, TG, PL and UV-Vis absorption spectroscopy. Solar conversion efficiency and quantum efficiency (QE) were examined by J-V and IPCE measurements. XRD characterization shows that the all diffraction peaks of the tandem nanostructures films can be well indexed to a mixture of hexagonal wurtzite ZnO and anatase TiO<sub>2</sub> structures. The UV-Visible absorbance spectrum indicates that the tandem nanostructures based on TiO<sub>2</sub> mesoporous/ZnO nanowire arrays have 3.13 eV band gap energy. Photovoltaic performance of Graphene/TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid semiconductors, FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO, pure FTO/TiO<sub>2</sub> and pure FTO/ZnO were compared each other and the most useful materials as substrate and photo anode were determined. Solar conversion efficiency of Graphene/TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid based DSSC were obtained as  $\eta = 8.7\%$ ,  $J_{sc} = 21.3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.78\text{V}$  and  $FF = 0.53$  and it was shown that graphene based DSSC have much higher solar conversion efficiency 30% FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO. As a result, electron transport increase to counter electrode when graphene covered on substrate, In addition, high surface area were obtained on substrate by growth TiO<sub>2</sub>/ZnO hybrid structures which enable direct electron transfer without recombination.



## 1. GİRİŞ

Yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç; küresel ısınma ve çevre kirliliğine sebep olan yakıt türleri nedeniyle artmıştır (Ooyama vd., 2009). İnsanların sürekli enerjiye olan ihtiyacı sonucunda enerji kaynağı arayışı artmıştır. BP İstatistiklerine göre 2012 yılında enerji talebi 12,4 milyar TEP'tir (ton eşdeğer petrol). 2013'te 12,7 milyar TEP'e yükselerek %2'lik bir artış olmuştur. 2014 yılında ise 13,4 milyar TEP olarak yüksek bir artış olmuştur. 2012 yılında birincil enerji talebinin %56'sini OECD (Avrupa Ekonomik İşbirliği Örgütü) dışı ülkeler teşekkül etmiştir. 2014 yılında bu oran %57'ye yükselmiştir. 2035 yılındaki tahminler için ise Uluslararası Enerji Ajansı tarafından 3 farklı senaryo hazırlanmıştır. Birincisi, mevcut enerji politikaları ile devam eden tüketimle senaryosu, birincil enerji talebinin %47 oranında artışla 18,7 milyar TEP'e ulaşacağı öngörülmektedir. Yeni politikalar senaryosunda %35 artışla enerji talebinin 17,2 milyar TEP'e ulaşacağı öngörülmektedir. Üçüncüsü, 450 ppm\* senaryonuna göre %16'lık artışla enerji talebinin 14,8 milyar TEP'e ulaşması öngörülmektedir. Dünyamızın 2012 yılı enerji tüketiminin % 78.4'ü fosil yakıtlardan, %19'u ise yenilenebilir kaynaklardan sağlanmıştır. Daha güvenli ve temiz bir dünya için ise yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı sürdürülebilirlik açısından son derece önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi, gücünü güneşten alan ve hiç tükenmeyecek bir kaynaktır. Fotovoltaik (PV) güneş hücreleri sayesinde güneşten alınan ışınların direkt elektrik enerjisine dönüşmesi olayıdır. Toksik özellik göstermemesi, atık malzeme bulundurmaması, çevre kirliliğine neden olmaması gibi özelliklerinden dolayı fotovoltaik teknolojisi büyük önem kazanmıştır.



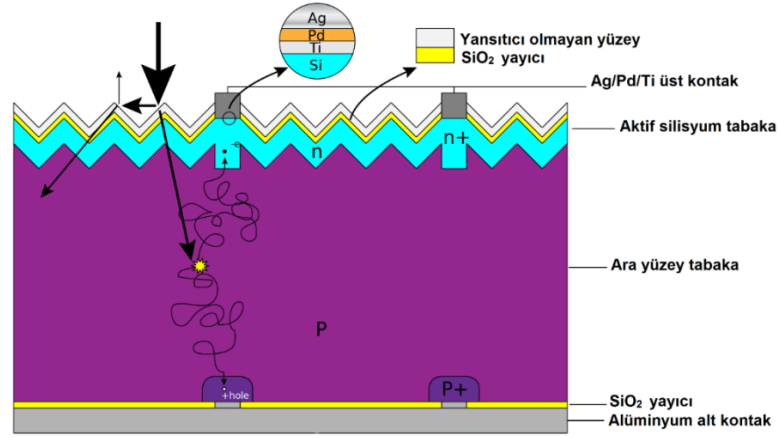
**Şekil 1.1:** 2014 yılı dünya enerji tüketimini karşılayan kaynakların payı [1].

\*Karbon emisyonunu sınırlı tutmak amacıyla, atmosferde bir milyon partikül içerisinde 450 partikül sera gazının hedeflendiği senaryodur.

### 1.1 Geleneksel Güneş Hücreleri

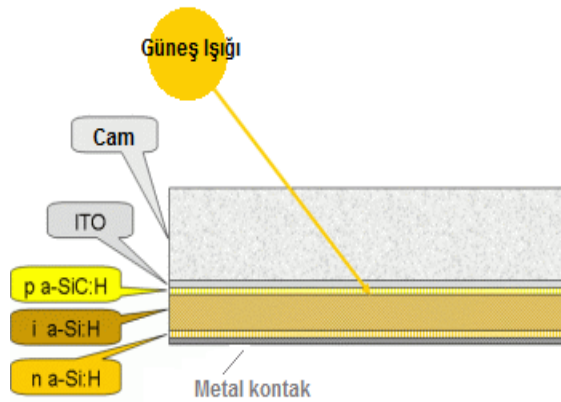
Elektronik devrelerde yaygın olarak kullanılan yarıiletken malzemeler, güneş hücresi üretiminde de önemli bir yere sahiptir. Silisyum tabanlı p-n eklem diyodu ile çalışan %6 verimli ilk kristal silisyum güneş hücreleri, Bell telefon laboratuvarındaki çalışanlar tarafından 1954 yılında elde edilmiştir. Daha sonra yine aynı hücre geliştirilerek %10 verimli kristal silisyum güneş hücreleri elde edilmiştir (Şekil 1.3). Laboratuvar ortamında %24 verime kadar üretilmiş kristal güneş hücrelerinin verimleri endüstride %12 ile %16 arasında değişmektedir. Kristal silisyum güneş hücreleri yüksek kararlılığa, çevresel etkilere karşı dayanıklılığa ve çalışma açısından güvenilirliğe sahiptir. Bu hücrelerin üretimleri sırasında toksik maddelerin kullanılması ve maliyetlerinin yüksek olması silisyum tabanlı güneş hücrelerinin yaygınlaşmasını engellemektedir (Li vd., 2006). Günümüzde de kristal silisyum güneş hücrelerinin maliyetini azaltmak, verimini arttırmak ve çevresel etkileri azaltmak için alternatif materyal arama çalışmaları sürmektedir.





**Şekil 1.2:** Kristal silisyum güneş hücresinin şematik gösterimi (Herasimenka vd., 2013).

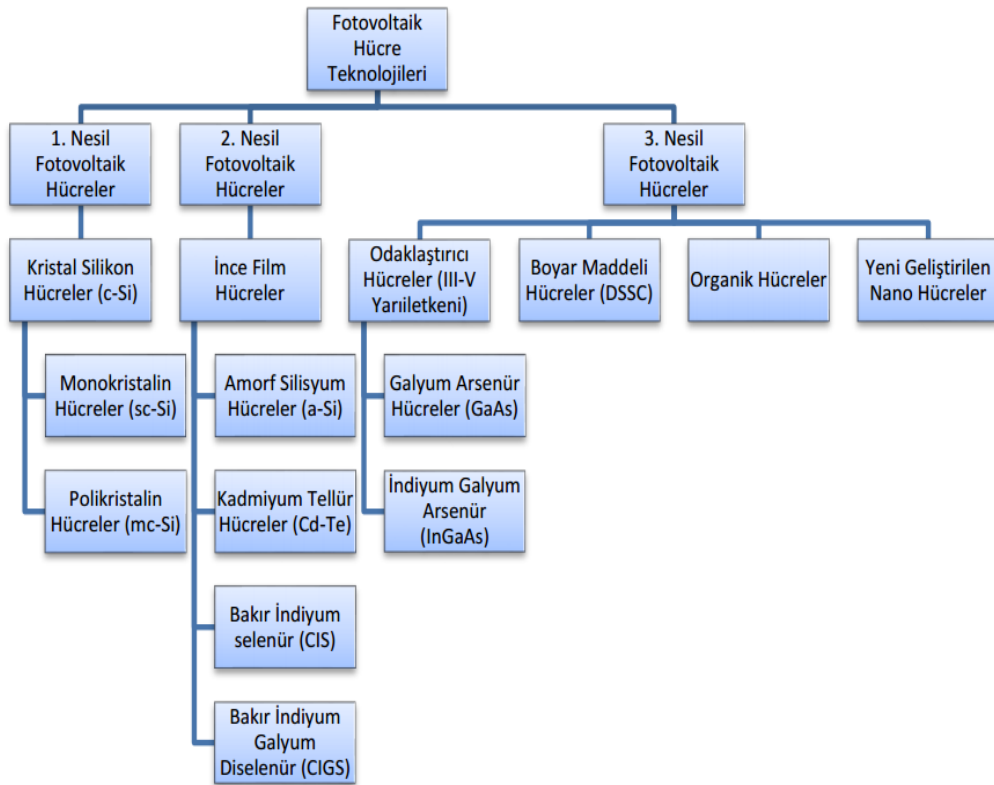
1950’li yıllarda üretilen kristal silisyum güneş hücrelerine alternatif olarak, 1970 yılında amorf silisyumlu ince film güneş hücreleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu ince filmler, 1980 yılının ikinci yarısında Amerika’da endüstriyel kullanım için üretilmeye başlanılmıştır (Şekil 1.3). Laboratuvar ortamında %13’lük verime sahip olan bu ince güneş hücreleri modül haline getirildiğinde %4 ile %8 arasında bir verim elde edilmiştir (Yang vd., 1997). Güneş hücrelerinin geniş yüzeyli ve yüksek verimli bir şekilde üretilebilmesi için kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum diselenid (CIS güneş hücreleri) gibi III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenleri ile üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek verim elde edilmiş ancak CdTe tabanlı yarıiletkenler yüksek toksik kimyasal içerdiği için fazla tercih edilmemiştir (Fthenakis vd., 1995 ).



**Şekil 1.3:** Amorf silisyumlu güneş hücresinin şematik gösterimi [2].

## 1.2 Fotovoltaik (PV) Hücre Teknolojileri

Görünür veya diğer ışık ışınlarının etkisinde kaldığında elektriksel gerilim farkı (voltaj) üretimi gerçekleştirebilme özelliğine fotovoltaik denir. “ Fotovoltaik “ kelimesi, ışık anlamını taşıyan “foton“ ve elektrik anlamını taşıyan “voltaik“ kelimelerinin birleşiminden meydana gelmektedir. Fotovoltaik modüller güneşten gelen enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken yapılardır (Şekil 1.4). Fotovoltaik modülleri birinci nesil, ikinci nesil ve üçüncü nesil fotovoltaik modüller olarak sınıflandırabiliriz.



Şekil 1.4: Fotovoltaik hücre teknolojilerinin sınıflandırılması (International Renewable Energy, 2012).

Fotovoltaik teknolojinin avantajları;

- Gerekli olan enerji kaynağı sonsuzdur ve maliyeti yoktur.
- Sistemin yıpranmasına veya bozulmasına sebep olacak hareketli parçası yoktur.
- Sistemler modülerdir ve kolay bir şekilde her yere monte edilebilir.

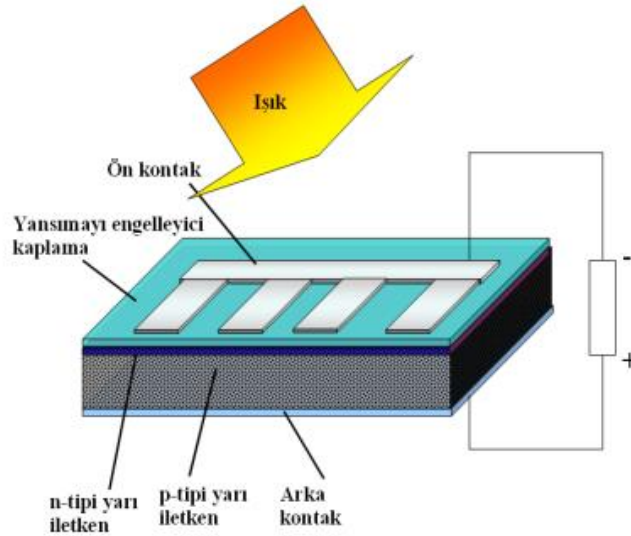
- Çalışırken çevreye zarar verecek zararlı emisyonları veya kirletici gazları yoktur.
- Nem, ısı, buzlanma, rüzgar gibi doğa olaylarına dayanıklıdır.
- Genelde enerjinin üretildiği noktayla kullanıldığı nokta arasında mesafe çok kısa olduğu için oluşabilecek kayıp çok azdır.

Fotovoltaik teknolojinin dezavantajları;

- Kırılgan bir yapıya sahip oldukları için çerçevelendirilmesi gerekmektedir.
- Büyük güçler elde edebilmek için büyük alanlar gerekmektedir.
- Ekonomik enerji depolama sistemine sahip değildir. Şebekeden ayrı bağımsız yapılarda depolama gerektirmektedir.
- Fosil esaslı yakıtlar gibi geleneksel yakıtlara göre yüksek teknoloji gerektirdiğinden maliyetleri daha yüksektir.

### 1.2.1 PV hücrelerin Temel Yapısı

Güneş hücresi, yarı iletken bir yapıya sahiptir. Yük taşıyıcılarının çoğu elektronlardan oluşan N tipi ile yük taşıyıcılarının çoğu oyuklardan meydana gelen P tipi yarı iletken yan yana getirilir. Işık enerjisi bu birleşme noktasına getirilirse dış devreden bir akım geçer (Şekil 1.5). Fotoelektrik olay prensibi ile hücreden fotonlar aracılığıyla kopartılan elektronlar eklem üzerinde harekete geçerek elektrik akımı oluştururlar.



Şekil 1.5: Güneş hücresinin temel yapısı (Zahedi., 2006).

Fotovoltaik güneş hücreleri, günümüz elektronik ürünlerde kullanılan doğrultucu diyotlar gibi yarıiletken maddelerden yapılır. Silisyum(1.1eV), galyum arsenit(GaAs-1.43eV), kadmiyum tellür(CdTe) gibi maddeler fotovoltaik güneş hücresi yapmak için en uygun yarıiletkenlerdir (Zahedi., 2006).

### 1.2.1.1 Elektriksel İletkenliklerine Göre Malzemeler

- *Yalıtkanlar*

Elektrik akımını iletmeyen maddelere yalıtkan denir. Elektronları atomlara sıkı sıkı bağlı durumdadır. Yalıtkanların bant aralığı değerleri 6eV'den küçüktür. Özdirençleri ise  $10^{22} \Omega\text{cm}$  civarındadır.

- *İletkenler*

Elektrik akımını ileten tüm maddelere iletken denir. Atomun, en dışta yer alan kabuğa valans bandı (Ev) denir. Valans bandında bulunan elektronlara valans (serbest) elektronları adı verilir. Atomların dış yörüngesinde bulunan valans elektronları atoma zayıf olarak bağlıdır. Bu elektronlar atomun en yüksek enerji seviyeli elektronlarıdır. Bu yüzden valans elektronları, atomdan ayrılmaya daha eğilimlidir. Valans elektronları maddelerin iletkenlik özelliğini belirlemektedir. Isı, ışık veya elektriksel bir etki altında atomdan kolayca ayrılabilirler (Kittel, 1996).

Metaller en iyi iletkenlerdir. Süper iletkenlerin direnci sıfır veya sıfıra yakındır. Bu maddeler elektriği en iyi ileten ve direnci en az olan maddelerdir. İletkenlik birimi Siemens (S)'tir. İletkenlerde iletkenlik ve değerlik bantları çakışıktır. Özdirençleri ise  $10^{-10} \Omega\text{cm}$  civarındadır.

Yalıtkanlar ve yarı iletkenler bir yasak enerji bandı (Eg) tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşur. Bu bantlara valans bandı (Ev) ve iletkenlik bandı (Ec) denir. Bir elektronun valans bandından iletim bandına geçebilmesi için sahip olması gereken enerjiye yasak bant enerjisi (Eg ) denir. Atomda, en yüksek enerji seviyesine sahip bant iletim bandıdır. İletim bandındaki elektron yoğunluğu maddelerin iletkenlik düzeyini belirler.

Yarıiletken, yalıtkan ve iletken malzemelerin tipik bant yapıları Şekil 1.6'te gösterildiği gibidir. Yasak bant aralığı yalıtkanlarda yarıiletkenlere göre büyüktür.

İletkenlerde ise yasak bant aralığından söz edilememektedir. Bu yüzden iletken maddelerde, elektronlar valans bandından iletim bandına kolayca atlayabilirler.



Şekil 1.6: Yalıtkan yarı iletken ve iletkenlerin tipik bant yapıları (Kittel, 1996).

- *Yarı iletkenler*

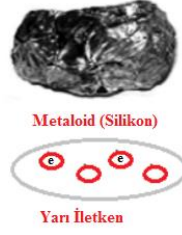
Yarı iletkenlerin direnci yalıtkanların direncinden düşük, iletkenlerin direncinden yüksektir. Normal halde yalıtkanlardır. Yarı iletkenler ısı, ışık ve magnetik etki ile karşılaştığında veya gerilim uygulandığı zaman birkaç valans elektronu serbest hale geçerek yarı iletken özellik kazanırlar. Bu şekilde kazanılan elektriksel özellik, dış etki kalktığı durumda yarı iletkenler eski hallerine geri dönebilirler. Bant aralıkları 0.5 ile 6 eV arasındadır. Yarı iletkenlerin öz dirençleri ise  $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$  civarındadır.

Yarı iletken maddeler serbest taşıyıcılarının (elektron ve boşluklar) rahat hareket edebilecekleri geniş bantlara sahiptir. Bu bantlar arasında farklı yasak bant aralıkları ( $E_g$ ) bulunmaktadır. Yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar ve elektron boşluk çifti oluşur.

### 1.2.1.2 Yarıiletken Malzemeler ve Çeşitleri

Elektrik iletkenliği bakımından yalıtkan ile iletken arasında kalan maddeler, yarı iletken maddelerdir. Yarı iletkenler; iletkenlerden  $10^{-10}$  defa az iletken, yalıtkanlara göre  $10^{14}$  defa daha fazla iletkenlik gösterebilirler.

Silikon önemli yarıiletken malzemelerden oluşur. Silikonun saf durumdaki görüntüsü Şekil 1.7’de gösterildiği gibidir.

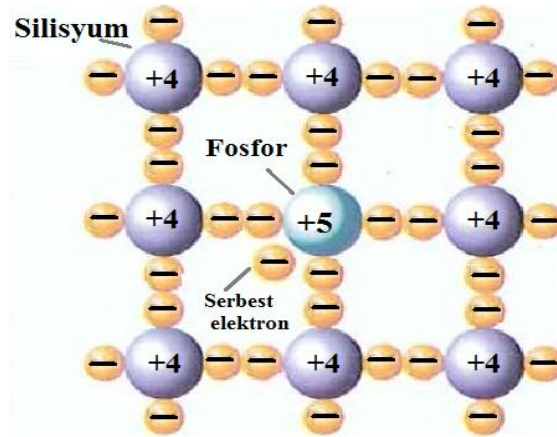


**Şekil 1.7:** Saf durumda bir silikon yarı iletken.

Elektronik devrelerde yaygın olarak kullanılan yarıiletkenler arasında en çok kullanılan ise silisyumdur. Silisyum ve germanyum gibi saf olarak kullanılmayan yarı iletken maddeler, katkılanarak değerlik bandı enerji seviyesi yukarıya veya iletkenlik bandı enerji seviyesi aşağıya çekilir. P tipi yarı iletkenler, değerlik bandının yukarı çekildiği yarı iletkenlerdir. N tipi yarı iletkenler ise iletkenlik bandının aşağıya çekildiği yarı iletkenlerdir. P tipi yarı iletkenlerde yüklü boşluk değişimi, n tipi yarı iletkenlerde ise yüklü elektron derişimi vardır.

- *n tipi yarı iletken*

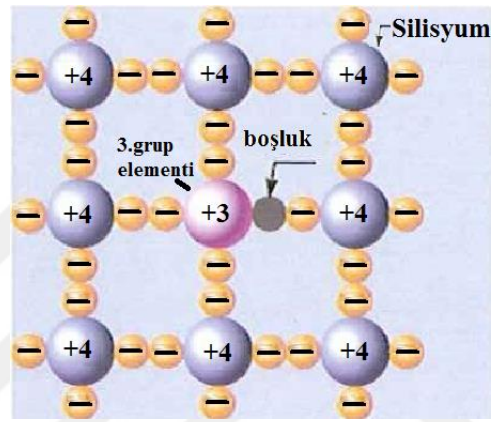
İletkenliği değiştirmek için Si ve Ge maddelerine, periyodik cetvelin III ve V. grup elementleri eklenir. Bu gruptaki arsenik, bor, fosfor, antimuan gibi elementler boş valans elektronu bulundururlar. Ergimiş haldeki Ge'a arsenik elementi ilave edilirse, arsenik atomları Ge atomunun yerini alır ve 4 elektronuyla kovalent bağ oluşturur. 5. Valans elektronu serbest kalarak iletkenliği sağlar. Yarı iletkenin N tipi ismine sahip olması için serbest (-) yüke sahip olması gereklidir. Bu serbest elektronlar, oda sıcaklığında iletkenlik bandına giderler (Çıtıroğlu, 2000).



**Şekil 1.8:** N tipi yarı iletken (Çıtıroğlu, 2000).

- *p tipi yarı iletken*

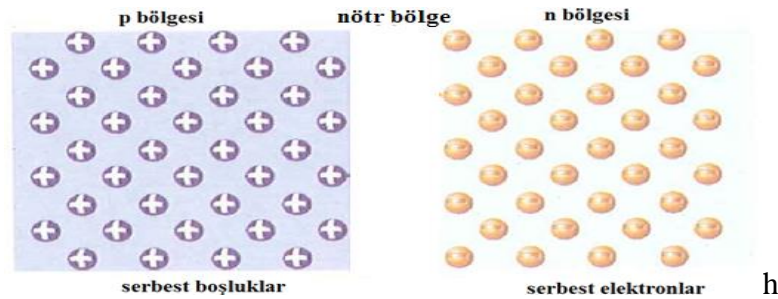
Ergimiş Ge elementine, III. Gruptan üç valans elektronu bulunduran indiyum, galyum gibi elementler eklenerek P tipi yarı iletken elde edilir. Eriyik olan karışım katı hale geçerken indiyum atomları kristal örgü içinde Ge atomunun yerini alır. Kovalent bağın oluşması için 3 elektron vardır ve komşu atomdan bir elektron kopararak kovalent bağ oluşturulur(Şekil 1.9). Komşu atomda bir boşluk oluşur ve bu sebeple elektron hareketliliği olur. Bir yarı iletkenin aktivasyon enerjisi ile kullanılabilme maksimum sıcaklığı artar. Yük taşıyıcıların hareketliliğinin artması ile kullanılabilme maksimum frekansı artar (Çıtıroğlu, 2000).



Şekil 1.9: P tipi yarı iletken (Çıtıroğlu, 2000).

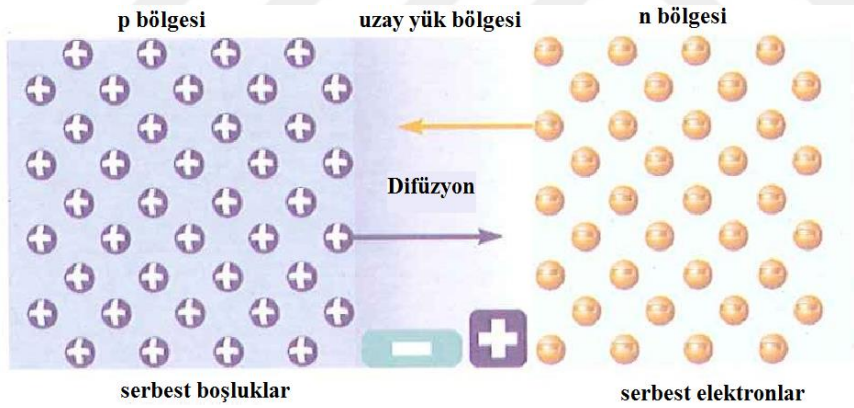
- *p-n eklem diyot*

Monokristal yarı iletkenin P tipinden N tipine geçiş bölgesine p-n kavşağı denir. Bu p-n kavşağı kristalleşme sırasında meydana gelir. N bölgesinde, ısı uyarımıyla azınlıkta olan boşluk, çoğunlukta olan elektronlar ve (+) iyonize atomlar vardır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 p-n Kavşağının Oluşumu (Çıtıroğlu, 2000).

Bir ışık demetinin p-n eklemi üzerine düşmesiyle meydana gelen fiziksel olay Şekil 1.11’de görülmektedir. Işık demeti aynı zamanda bir foton demetidir. Foton, küçük atomik boyutlara sahiptir. Bu nedenle bir foton, bir özgür elektron, bir değer elektronu veya bir boşluk ile karşılaşabilir. Foton, bir elektron ile karşılaşırsa elektronun enerjisini fotona verir. Özgür bir elektronla karşılaşan fotonun enerjisini alma olasılığı zayıftır. Bir değer elektronu ile karşılaşan bir foton, yasak band genişliği  $E_g$ ’ye eşit ya da ondan daha büyük bir enerji verirse, değer bandından koparılan elektron arkasında bir boşluk bırakmış halde iletkenlik bandına geçer. Bu olay eklemin çeşitli noktalarında olursa Şekil 1.11’de 1 numara ile gösterilen elektrik alanı, elektronu N tipi bölgeye, boşluğu ise P tipi bölgeye doğru hızlandırır. Bu yük hareketi N tipi bölgeden P tipi bölgeye pozitif yük geçişini anlatır. Bu durumda N tipi bölge negatif, P tipi bölge pozitif yüklenmektedir. p-n kavşağında oluşan elektrik alan, kavşak civarındaki elektronu P bölgesinden N’ye doğru iter (N’deki elektronu geri iter, P’deki elektronu N’ye iletir). Bu şekilde elektron hareketinin tersi yönünde bir elektrik alan oluşur ve yayının sonsuza kadar devam etmesi önlenmiş olur (Çıtıroğlu, 2000).



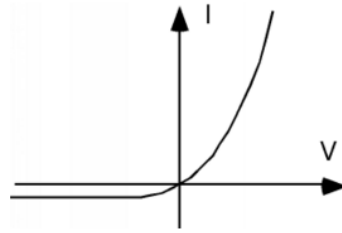
**Şekil 1.11:** p-n eklemindeki aşamalar [3].

N tipi bölgede elektron boşluk çifti oluşursa, azınlıkta olan yük taşıyıcısı P tipi bölgeye geçer. Bu durumda N tipi bölgeden P tipi bölgeye pozitif yük geçişi mevcuttur. Çoğunlukta olan yük taşıyıcılarının enerjileri gerilim duvarını aşmak için yeterli değildir. Elektron boşluk çifti P tipi bölgede olursa elektron eklemeye doğru hareket ederek N tipi bölgeye ulaşabilir. Bu durumda yine N tipi bölgeden P tipi bölgeye bir pozitif yük geçişi vardır. Eklemden uzakta oluşan elektronlar ve boşlukların yeniden birleşmesiyle elektron boşluk kaybolur. Bir azınlık yük taşıyıcısı

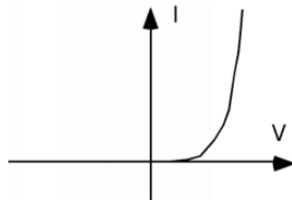


ise birçok çarpışmayla karşı karşıya kalarak rastgele doğrultularda hareket eder. Yük taşıyıcı düzensiz hareketi sırasında eklemeye doğru yönelmiş olursa, eklemdeki elektrik alandan dolayı eklemi aşabilir. Azınlık yük taşıyıcısının eklem etrafında bulunması, onun eklemi aşma olasılığını artırır (Çıtıroğlu, 2000).

Fotonlar tarafından oluşturulan akımdan yararlanabilmek için, önce p-n eklemine ışık alması sağlanmalıdır. Daha sonra ise oluşan akım bir dış devreye yansıtılmalıdır. Foton soğurulması ile meydana gelen yük taşıyıcılar çoğunlukla buldukları bölgelere doğru sürüklenmektedirler. Böylece eklemde bir  $I_s$  akımı geçer. Bu durumda ise P-tipi bölge pozitif, N-tipi bölge ise negatif olarak yüklenir.  $I_s$  akımının geçişiyle p-n eklemine ileriye doğru yönelir ve bu durumda eklemdeki gerilim duvarı alçalır. Eklem bir dış bağlantıya sahip değilse, Bu ileri yöndeki yönelmeden dolayı ön tarafta bir I akımı geçer. Geçiş olan I akımı ile N-tipi bölge pozitif yüke sahip olacağından, çoğunluk yük taşıyıcılarının geçişine engel olan gerilim duvarı yükselmeye başlar. P'den N'ye olan bu akım, gerilim duvarı yük taşıyıcılarının geçişine engel olacak duruma gelinceye kadar devam eder. Yeniden foton soğurulması durumu başlar. Eklemde mevcut olan elektrik alan, elektron-boşluk çiftini ayırarak bunların eklemi aşmalarını sağlar. Böylece gerilim duvarının çökmesi daha sonrasında yükselmesi sürüp gider ve açık devre durumunda  $I_s$  akımı I ile dengelenmiş olur (Şekil 1.12 ve Şekil 1.13).



**Şekil 1.12:** Teorik Akım Voltaj Eğrisi.



**Şekil 1.13:** Gerçek Akım Voltaj Eğrisi.

p-n eklemi dışardan bir  $R_1$  yük direnci ile sonlandırılırsa  $I_s$  akımının  $I_L$  kadar kısmı dış devreden akar, böylece p-n ışık enerjisini elektrik enerjisine çevirmiş olur.  $I_s$  akımı;

$$I_s = I + I_L \quad (1.1)$$

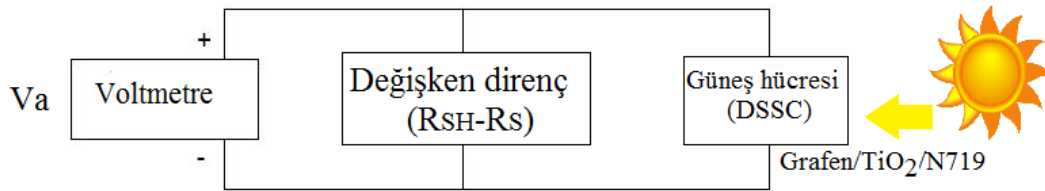
Eşitliği ile verilir. Doğru akımın

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1.2)$$

Değeri  $I_s$  eşitliğinde yerine konulursa 1.3 bağıntısını elde ederiz.

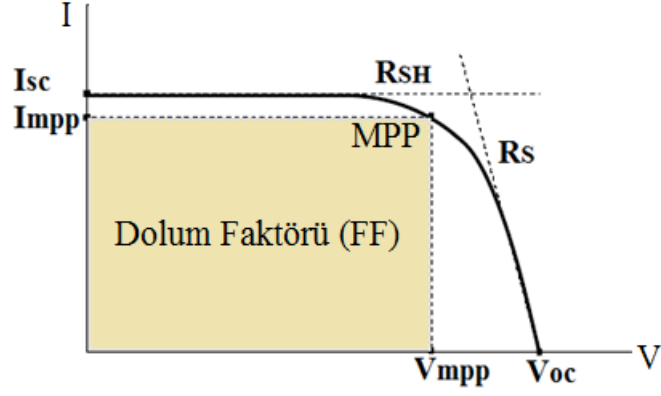
$$I_s = I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) + I_L \quad (1.3)$$

Burada  $I_0$ , hücre doygunluk akımı,  $I_s$  ışığın ürettiği akımı,  $I_L$  hücre çıkış akımı,  $qV$  elektronik yük,  $k_B$  Boltzmann sabiti,  $T$  mutlak sıcaklıktır. Renk ve sıklık bileşenleri verilen bir ışık demeti için  $I_s$  akımı ışık şiddeti ile orantılıdır.



**Şekil 1.14:** DSSC'nin basit devre şeması (Ebong vd., 2002).

Şekil 1.14'te DSSC'nin basit şematik diyagramı gösterilmiştir. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş hücrelerinde kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), hücre üzerine uygulanan gerilim  $V_a=0$  iken ölçülen akımdır (Şekil 1.15) ve bu durumda kısa devre akımı  $I_{sc}=I_{aydınlık}$  şeklinde yazılır. Kısa devre akımı ışınımın bir fonksiyonudur. Kısa devre akım yoğunluğu ise ( $J_{sc}$ ), kısa devre akımının fotoaktif yüzey alanına bölümüdür.



**Şekil 1.15:** Bir güneş hücresinin akım (I)-voltaj (V) karakteristiği (Ebong vd., 2002)

Devre üzerinde hiç akım geçmiyor iken ( $I=0$ ) ölçülen gerilim açık devre gerilimidir ( $V_a=V_{oc}$ ). Güneş hücresine  $V_a$  gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin ( $V_a$ ) çarpımıdır. Maksimum güç noktası (MPP) elde edilen gücün maksimum olduğu noktadır. Bu noktanın diğer adı  $P_{çıkış}$ 'tır. Güneş hücresinin çıkış gücü,  $P_{çıkış}$ , bu değişkenler cinsinden,

$$P_{çıkış} = V_{mp} \cdot I_{mp} \quad (1.4)$$

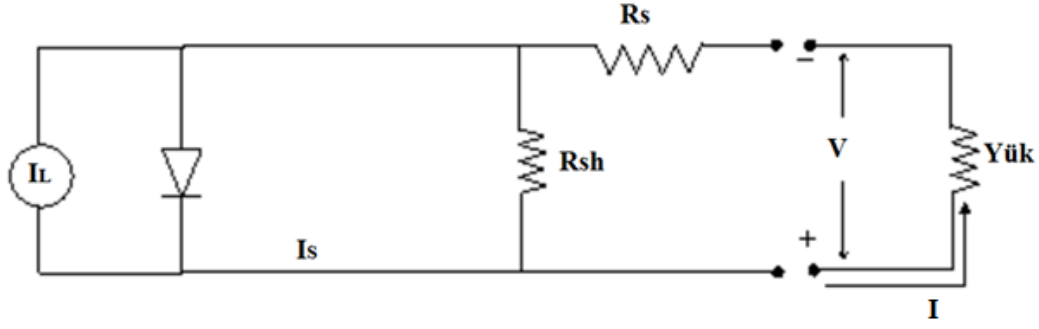
şeklinde hesaplanabilir.

**Dolum faktörü (FF):** Hücrenin kalitesini ifade eden bir ölçüdür. Işınım altındaki akım-gerilim eğrisinde, akımların eksi, gerilimlerin pozitif olduğu bölgede hesaplanan  $V_{mp} \times I_{mp}$  değerinin  $V_{oc} \times I_{sc}$  ye oranıdır.

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1.5)$$

**Hücre verimi ( $\eta$ ):** Maksimum gücün güneş hücresinin A alanındaki yüzeyine gelen ışık şiddetine ( $P_{ışık}$ ) oranı ise hücre verimi ( $\eta$ ) olarak ifade edilir. Verim güneş hücresinin performansının ifadesidir (Ebong vd., 2002).

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{ışık} \cdot A} \quad (1.6)$$



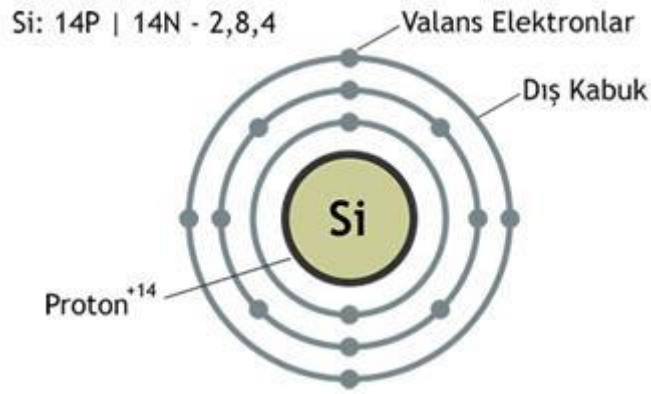
**Şekil 1.16:** PV Güneş Hücresinin Basit Eşdeğer Devresi (Hadipour a., 2008).

$I_s$  hücre tamamen gölge halindeyken diyot doyum akımı ve  $I_L$  ise güneş ışığının yarattığı potansiyel farkından oluşan akıma benzer bir akım kaynağıdır.  $R_{SH}$  şönt direnci ifadesidir (Şekil 1.16). Bazı elektron-boşluk çiftleri bağlantı üzerinde tekrar birleşecektir.  $R_{SH}$  ise akım akışına karşı oluşan dirençtir. İdeal bir güneş hücresinin sonsuz şönt dirence sahip olması beklenir.  $R_{SH} = \infty$  fakat bu durum gerçek hücreler için mümkün değildir.  $R_s$  hücrenin iç direncini ifade eder. Hücreler kendilerinin ürettiği enerjiyi soğuran iç dirence sahiptirler.  $I$ : Hücresinin çıkış akımı,  $V$ : çıkış voltajıdır (Hadipour vd., 2008).

## 1.2.2 PV hücrelerin Çeşitleri

### 1.2.2.1 Kristal Silisyum Hücreler

Günümüzde üretilen güneş hücrelerinin % 95'i silikondan yapılmaktadır. Yeryüzünde oksijen elementinden sonra en fazla bulunan element silisyum. Bu element Şekil 1.17'de kristal hücrelerin hammadresi olan yarıiletken özelliğine sahip silisyum elementinin atomik yapısı almaktadır. Si atomu 14 elektrona sahiptir. Yörüngelerindeki elektron dizilimi iç yörüngeden dış yörüngeye, 2, 8 ,4'tür (The German Solar Energy Society, 2008).



**Şekil 1.17:** Silisyum elementi atomik yapısı (The German Solar Energy Society, 2008).

Güneşten enerjisinden elektrik enerjisi üretimi uygulamalarında kullanılan silisyumun kirlilik oranı milyarda bir mertebelerinde olmalıdır. Hammadde halindeki silisyum kimyasal işlemlerle saflaştırılır. Daha sonra silisyum elementinin, gaz haldeki hidroklorik asit ile reaksiyona girmesi sonucunda hidrojen ve 31 °C’de buharlaşan triklorosilan sıvısı meydana gelir. Bu bileşenin kirlilik oranı gereken seviyeye düşüncüye kadar defalarca damıtma işlemine sokulur. Kimyasal süreçler için piyasada genel kabul görmüş “Siemens İşlemi” olarak bilinen “Kimyasal buhar çökeltimi metodu” yapılır. Bu işlem sonucunda, triklorosilan ve hidrojenden oldukça saf silisyum üretilir. Yüksek saflıkta ince silisyum çubuklarının bulunduğu reaktörlere triklorosilan ve hidrojen enjekte edilerek 1000 – 1200 °C’ye kadar ısıtılır. Sonuçta kristal yapı silisyum üretilmiş olur ve bu yapı “çoklu silikon” olarak bilinir. Çubukların üzerlerinde saf silisyum birikerek kalınlaşır ve çapları 10-15 cm olur. Oluşan silindirler külçeler halinde parçalara ayrılırlar ve PV hücreye dönüştürülecek olan monokristal ya da polikristal silisyum yonga plakalarının hammaddesi olarak kullanılırlar (Sick ve Erge, 1996).

Güneş hücresi ve modül verimlilikleri hücrenin tipine göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 1.1’ de görüldüğü gibi bir hücreden elde edilen verim, modülün verimine göre daha yüksektir. En yüksek verim monokristal silisyum hücrelerde elde edilmektedir.

**Çizelge 1.1:** Hücre tipine göre ortalama hücre ve modül verimlilikleri (Thomas, 2000).

Hücre Tipi	Ortalama hücre verimliliği (%)	Modül verimliliği (%)
Monokristal Silisyum	13-17	12-15
Polikristal Silisyum	12-15	11-14
Amorf Silisyum	5	1.5 - 4.9

- *Monokristal silisyum (m-Si) PV hücre*

Büyütülmüş olan kristal silisyum blokları 200 mikron kalınlıkta ince tabakalar halinde kesilir. Bu hücrelerden laboratuvar ortamında %24, ticari olarak kullanılanlarda ise %15'in üzerinde verim elde edilmektedir. Yarı iletken endüstrisinin çoğu monokristal silisyum malzemesine dayandırılmış olduğu için, üretim sürecinde büyük bir teknoloji zemini vardır. Saf monokristal silisyum hücrelerin üretiminde oldukça zor ve pahalı teknolojiye ihtiyaç vardır. İlk ticari fotovoltaik hücrelerde, Czochralski kristal çekme yöntemi ile büyütülen monokristal silisyum kullanılmıştır (Parida vd., 2011).

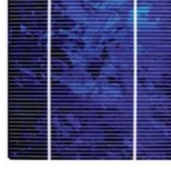


**Şekil 1.18:** Monokristal silisyum hücrenin fotoğrafı (Parida vd., 2011).

- *Polikristal silisyum (p-Si) PV hücre*

Çok kristal silisyum hücreleri Şekil 1.19'da görüldüğü gibi sivri köşeli bir yapıya sahiptir. Dökme silisyum bloklarından dilimlenerek oluşturulur. Monokristal silisyum hücrelere göre maliyeti daha az, ancak verimi düşüktür. Laboratuvar şartlarında bu hücrelerin verimi %18-20, ticari modüllerdeki verimi %14-16 civarındadır (Fraas ve Partain, 2010). Kare şeklinde 100mm x 100mm, 125mm x 125mm ve 150mm x 150mm boyutlarında 0,3 mm kalınlığında üretilebilmektedirler.

Mavirendeki polikristal hücreler yansımayı önleyici tabaka ile kaplıdır (The German Solar Energy Society, 2008).



**Şekil 1.19:** Polikristal hücre (The German Solar Energy Society, 2008).

Silisyumun farklı üretim metotları ile işlenmesi sonucunda elde edilen polikristal silisyum hücrenin daha az tercih edilen diğer türleri; power silikon hücreleri, efg silikon hücreleri, string-ribbon silikon hücreleri, tek kristal dendritic-web silikon hücreleri ve apex silikon hücreleridir (The German Solar Energy Society, 2008).

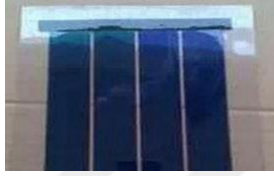
#### **1.2.2.2 İnce Film Hücreler**

İnce film hücrelerde yarı iletkenler ince tabakalar halinde destek yüzeyine uygulanırlar. Bu yüzeyler genellikle camdır. İnce film hücrelerin üretimi, kristal silisyum hücrelere göre daha kolay ve hızlıdır. Bu hücreler üretilirken daha az malzeme ve enerji harcanır. Boyutları isteğe göre tasarlanabilir, ancak elektrik üretimi için dikdörtgen şeklide tasarlanması daha verimlidir. Dikdörtgen geometrinin dışında kalan bölümlerinde elektrik üretimi gözlenmez. İnce filmler ilk olarak 1960 yılında keşfedilmiştir ve verimi %10'dur. En yaygın çeşitleri amorf silisyum ve kadmiyum tellürid hücreleri olup farklı malzemelerden de üretilebilmektedirler. Son yıllarda bu hücreler üzerine yapılan çalışmalarda verimleri yükseltilmektedir. İnce film hücreleri, kristal silisyum hücrelerden ayıran özellikleri; hücrelerin yekpare oluşu ve hücreler arası bağlantıların modül üzerindeki ince oluklarla sağlanmasıdır. Bu oluklar hücrelere şeffaflık kazandırmaktadırlar. Yarı geçirgenlik, hücreler arası mesafenin açılması ile artırılabilir (The German Solar Energy Society, 2008).

İnce film hücrelerin avantajları; ileri derecede esneklik, her türlü yapıyla uyum sağlama, hafiflik, incelik, darbe dayanımı ve çevre dostu malzemelerden oluşmasıdır (Pagliaro vd., 2008).

- *Amorf silisyum (a-Si) ince hücreler*

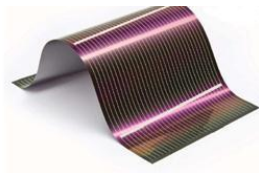
Amorf silisyum hücreler kristal yapı özelliği göstermemektedirler. Bu hücrelerden elde edilen verim % 10, ticari modüllerde ise % 5-8 arasındadır. Her formda üretilebilmektedirler. En fazla 0,79m x 2,44m boyutlarında üretilmekte olup, özel üretimlerde boyutları 2m x 3m'ye kadar çıkabilmektedir. Amorf silisyum hücreler kırmızı, kahverengi ile siyah arasındaki renklerde üretilmekte ve homojen bir görüntüye sahiptirler (The German Solar Energy Society, 2008). Amorf silisyum fotovoltaik malzemeler küçük elektronik cihazlarda güç kaynağı olarak, yapılarda dış koruyucu ve enerji üreticisi olarak kullanılabilir. Şekil 1.20'de amorf silisyum hücrelerin fotoğrafı gösterilmiştir.



**Şekil 1.20:** Amorf silisyum hücrenin fotoğrafı (The German Solar Energy Society, 2008).

- *Bakır indiyum diselenid (CIS) tipi ince hücreler*

CIS tipi fotovoltaik hücrelerde aktif olan yarı iletken madde bakır indiyum diseleniddir. Bu hücrelerden oluşan modüllerin verimliliği %9-11 arasındadır. Standart modül boyutları en fazla 1,2m x 0,6m'dir. Hücre kalınlığı cam kaplama olmaksızın 2 mm ile 4 mm arasında değişmektedir. İnce film yarı iletken malzemeler silisyum elementine göre daha yüksek soğurma katsayısına sahiptir. İnce film hücrelerde 1 µm kalınlığında bir yarı iletken film yeterli olurken, silisyum fotovoltaik hücrelerde ise bu değer 1000 katı daha kalın bir filme ihtiyaç vardır. Homojen bir görünüme sahip olan CIS tipi hücrelerin renkleri koyu gri ile siyah arasında değişebilmektedir (The German Solar Energy Society, 2008). Şekil 1.21' de CIS tipi hücrelerin fotoğrafı gösterilmektedir.



**Şekil 1.21:** CIS hücrenin katmanları ve fotoğrafı (The German Solar Energy Society, 2008).



- *Kadmiyum tellürid (CdTe) ince hücreler*

Kadmiyum tellürid hücrelerde de cam alt tabaka bulunmamaktadır. 3 mm kalınlıkta üretilen bu hücreler homojen yapıdadır. Hücre verimi %10-12 arasındadır. Standart modül ölçüleri 1,2 m x 0,6 m olan olup, yansıtıcı koyu yeşil ile siyah arasında bir renge sahiptirler. Şekil 1.22’te (CdTe) hücrelerin fotoğrafı (The German Solar Energy Society, 2008).



**Şekil 1.22:** CdTe hücrenin katmanları ve fotoğrafı (The German Solar Energy Society, 2008).

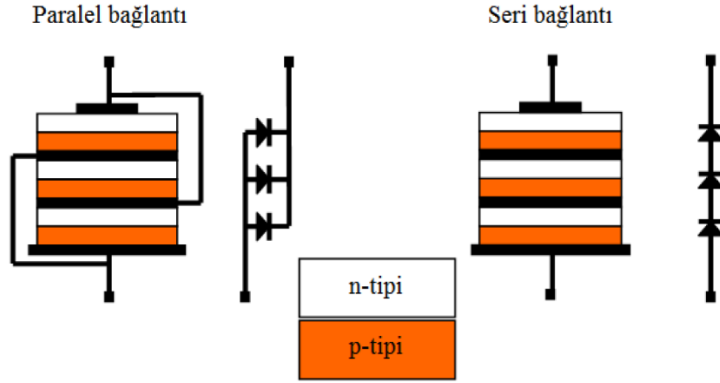
- *Mikrokristal ve mikroşekilli hücreler*

Geleneksel ince film teknolojisinin düşük ısıli sistemlerinin şekilsiz silikon teknoloji ile üretilen bir hücre çeşididir. Silikon filmler 200 ile 600 °C arasında ısıtıldıktan sonra ince grenli mikrokristal strüktürlerle birbirinden uzaklaştırılır. Düşük ısıli sistemler, cam, metal ya da plastik gibi maliyeti düşük malzemelerin kullanılmasına olanak sağlar (The German Solar Energy Society, 2008). Günümüzde üzerinde çalışılan mikro kristal hücrelerin verimi % 11’dir. Pazar payını arttırmak ve hücreleri yaygınlaştırmak için, üretim maliyetini azaltmak ve verimini arttırmak üzere çalışmalar sürmektedir (Avrutin vd., 2014).

### **1.2.2.3 Çok Eklemlı (Tandem) Güneş Hücreleri**

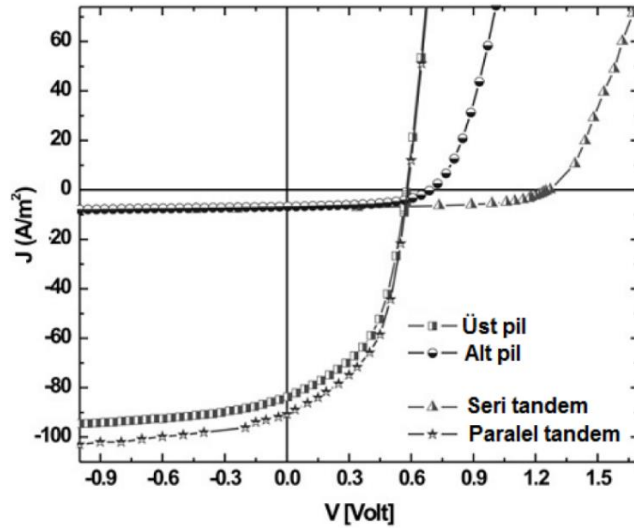
Tandem güneş hücreleri birden çok aktif katmana sahiptir. Bu tür hücrelerin yapılış amacı, her katmanı farklı dalga boyuna duyarlı olacak şekilde tasarlayarak ışık spektrumunun daha geniş kısmından yararlanmak ve performansı artırmaktır. Performansın artmasıyla birlikte tek katmanlı bir güneş hücresine göre daha fazla verim elde edilmiş olur. Tandem yapılarıdaki katmanlar organik, inorganik veya hem organik hem de inorganik (hibrit yapı) olabilir. Katmanlarda paralel ve seri olmak üzere iki farklı biçimde bağlantı yapılabilir (Şekil 1.23). Paralel olarak bağlanmış yapılarda, ara elektronlar her bir ayrı hücreden yük toplanmasını sağlarlar. Bu elektrotlar foton kayıplarını azaltmak için saydam, yük taşıyıcılarının toplanmasını

sağlamak için de yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir. Seri bağlantılarda, her bir hücreyi ayırmak için ince, kesintisiz, ışığı soğurmayan metalik katmanlara ihtiyaç olmaz



Şekil 1.23: İnorganik tandem güneş hücrelerinde seri ve paralel bağlantı (Prall, 2005).

Paralel bağlantıda kısa devre akımı artar, seri bağlantıda ise açık devre gerilimi artar. Organik tandem güneş hücresi ile yapılmış paralel ve seri bağlantılarla ilgili J (akım yoğunluğu), V (gerilim) ölçümleri Şekil 1.24de gösterilmiştir (Prall, 2005).Güneş hücrelerinin tandem yapıda tasarlanmasıyla %40 ve daha üzerinde verim elde etmek mümkündür (Green ve ark., 2011).



Şekil 1.24: Organik tandem güneş hücresinde J-V grafiği (Hadipour vd., 2008).

### 1.3 Boya İle Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Hücreleri (DSSCs)

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş hücreleri (DSSCs) 1991 yılında Gratzel ve

O'Regan tarafından keşfedilmiştir. Son 10 yılda boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş hücreleri (DSSCs) büyük önem kazanmıştır.

Verimi daha yüksek hücre elde edilebilecek boya sentezi yapılması, daha kaliteli nano yapıları film üretimi yapılması ve ara yüzey yük transfer yönteminin daha iyi anlaşılması üzerinde DSSC'lerin organik ve inorganik hibritleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Mikroyannidis vd., 2010). PV teknolojilerinin gelişiminde maliyet, uygulanabilirlik ve sürdürülebilirlik önemlidir. DSSC'ler ucuz malzemeler kullanılarak düşük maliyetle üretilebilirler (Dai vd., 2004).

Güneş hücreleri veya fotovoltaik hücreler, yarıiletkenlerin fotovoltaik etki özelliğiyle güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretirler. Bu tip güneş hücrelerinde ışığa duyarlı boya ve yarıiletken kısım temelidir. Gerischer ve Tributsch tarafından keşfedilen yapay fotosentez (Gerischer vd., 1968), Michael Graetzel tarafından nanokristal yapıya sahip olan  $TiO_2$  kullanılarak %11 verime ulaşılmıştır (O'Regan ve Gratzel 1991). Genel bir ifade ile organik boyar maddeli güneş hücreleri fotosenteze benzer bir prensip ile çalışmaktadır. Fotosentezin çalışma prensibi örnek alınarak DSSC geliştirilmiştir. DSSC ışığı absorbe ederek sistemdeki boyar maddeler yardımıyla enerji üretimi sağlar. Işığı absorbe eden boya molekülleri, geniş bant aralığı bulunan yarı iletkenlerde değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişi yaparlar, böylece elektron akışı sağlanmış olur.

Güneş hücresinde verimin yüksek olması için seçilen yarı iletken malzemenin bant genişliğinin yüksek olması gereklidir. DSSC yapımında yarıiletken olarak  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdS$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  gibi yarı iletkenler kullanılabilir (Hagfeldt ve Gratzel, 1995). Fakat  $TiO_2$  ve  $ZnO$  yarı iletken malzemeleri geniş bant aralığı içerdiği için (3,2 eV) daha fazla tercih edilmektedir.

### **1.3.1 DSSC'lerin Tarihsel Gelişimi**

Fotovoltaik olay ilk olarak 1839'da Becquerél tarafından, gümüş çubukların elektrolit çözeltisi içerisine batırılmasıyla çubuklar üzerine düşen ışığın akım oluşumu şeklinde gözlemlenmiş ve bu durumu raporunda belirtmiştir. 1877 yılında ise Adams ve Day daha detaylı tanımlamış, selenyum elektrodu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj gözlemlenmiştir (Adams ve Day 1876). İlk zamanlarda metal-yarı iletken ara yüzeyinden oluşan fotovoltaiklerin verimlerinin düşük olması nedeniyle

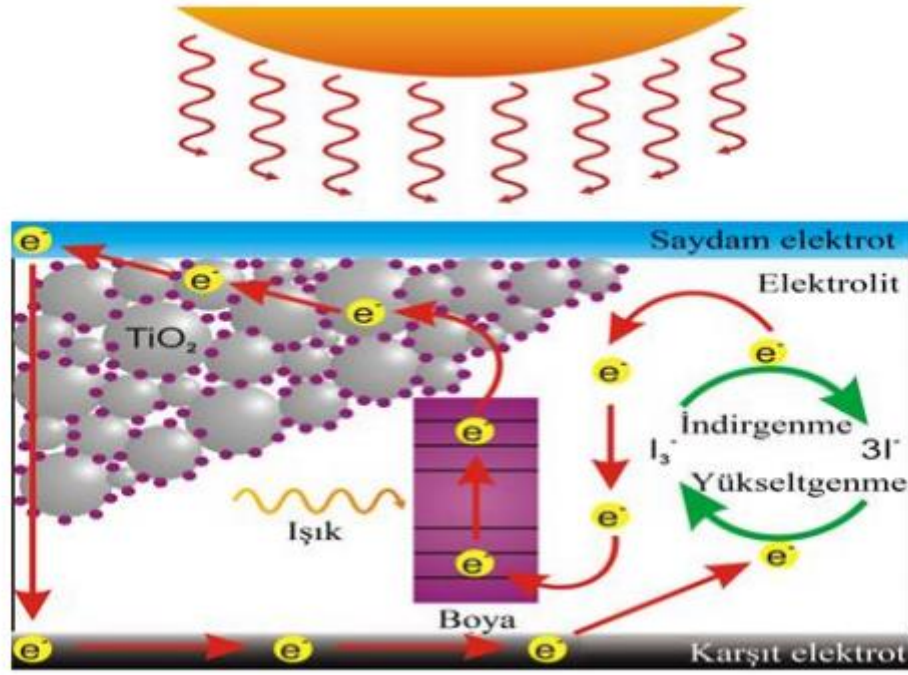
yarı iletken-yarı iletken ara yüzeyleri denenmiş ve verimin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. P-n eklemine olan bu hücreler 1941'de Ohl tarafından rapor edilmiştir (Ohl 1941). 1954'te Chapin bugünkü silisyum hücrelerinin temelini atmıştır (Chapin vd., 1954). Bulduğu hücreden %6 verim almıştır ve büyük ilgi uyandırmıştır.

Kolay üretilebilen, geniş alanlarda işlenebilen, düşük maliyete sahip olan organik ve polimer malzemelerin gelişimi ile organik güneş hücresi fikri ortaya çıkmıştır. Organik malzemeler ile güneş hücresi verimlerinde başarılı sonuçlar elde edilmesi, yüksek verimli yük transfer proseslerinin ortaya konması, organik güneş hücreleri üzerine olan araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Güneş hücrelerinde tercih edilen organik malzemeler; iletken polimerler, boyalar, pigmentler ve sıvı kristallerdir. İletken polimerler, foto fiziksel özellikleri en iyi bilinen ve çalışılan malzemelerdendir (Sariciftci ve Heeger 1992).

M. Gratzel gurubu küçük aktif alanlarda ( $< 1 \text{ cm}^2$ ) DSSC hücrelerinin dönüşüm verimi %10.8 olarak bulmuştur. Daha geniş alanlarda ise ( $> 1 \text{ cm}^2$ ) dönüşüm verimi ECN grubu (Hollanda Enerji Araştırma Merkezi) tarafından %8.23 olarak bulunmuştur. DSSC'ler pahalı olmayan bileşenlerden oluştuğu için büyük avantaj sağlamaktadır. DSSC'lerin üretimi basit teknoloji gerektirdiğinden ve uygulanabilirlik alanının geniş olması da önemli özellikleri arasındadır (Dai vd., 2004).

### **1.3.2 DSSC'lerin Yapısı ve Çalışma Prensibi**

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş hücreleri, saydam ve iletken yüzeye sahip cam elektrot, gözenekli nanokristal  $\text{TiO}_2$ , nanokristal yüzeyine bağlanmış boya molekülleri, indirgenme-yükseltgenme çifti içeren elektrolit ve katalizör kaplı bir karşıt elektrottan meydana gelir. Boya molekülleri ışığı soğururken, yük ayrışması yarı iletken-elektrolit ara yüzeyinde boyadan  $\text{TiO}_2$ 'ye elektron enjeksiyonu sayesinde gerçekleşmektedir (Halme, 2002). Şekil 1.25'de DSSC' nin yapısı ve çalışma prensibi görülmektedir.

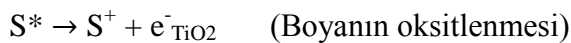


Şekil 1.25: DSSC'nin yapısı (Halme, 2002).

Boya duyarlı güneş hücresinin katmanlarından saydam elektrot üzerindeki boya nedeniyle ışığa duyarlılık göstermektedir. Işık,  $\text{TiO}_2$  yarı iletken tabakanın içine nüfuz eden boya molekülleri ile soğurulmaktadır. Işığın nanokristal yapıdaki  $\text{TiO}_2$  üzerine absorblanmış boya molekülleri tarafından soğurulması ile hücre çalışmaya başlamaktadır. Foton, boya molekülleri tarafından absorbe edildikten sonra boya moleküllerini uyararak elektronik olarak uyarılmış duruma geçirir.

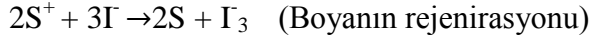


$\text{TiO}_2$  iletim band değeri birçok boyar maddenin uyarılmış enerji seviyesinin altında bulunmaktadır. Bu durumda boyar madde tarafından absorblanan güneş ışığı ile boyar maddenin temel haldeki elektronları uyarılmış enerji düzeyine geçmektedir (Kay ve Gratzel, 1996).  $\text{TiO}_2$  daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu için, uyarılmış elektronlar  $\text{TiO}_2$ 'in iletim bandına atlar. Bir elektronunu  $\text{TiO}_2$ 'in iletimlik bandına gönderen uyarılan boya molekülü, oksitlenir ( $S^+$ ).

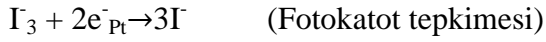


$\text{TiO}_2$ 'in nanokristal yapısı sayesinde bu elektron iletken FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) tabakasına dış devreden geçerek ulaşabilmektedir. Redoks çifti içeren elektroliti nötral hale

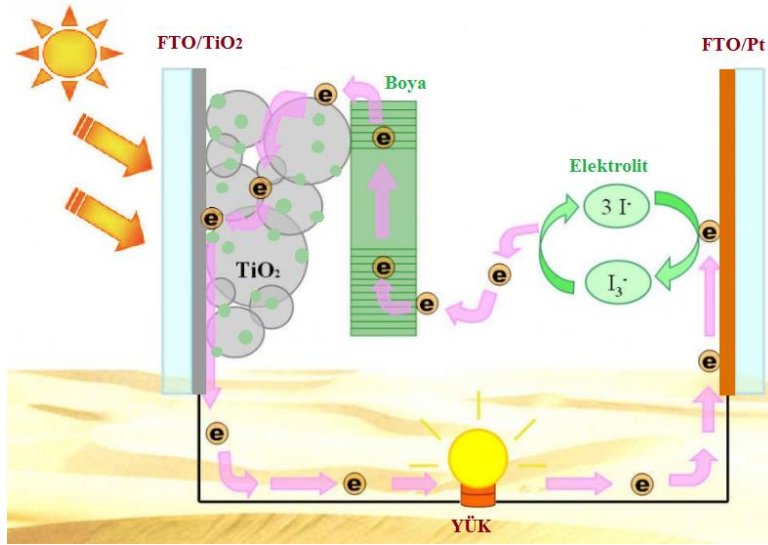
getirmek için boya katyonları indirgenmektedir. İyot moleküllerinin eksi hale geçmesiyle boya nötral hale dönmektedir. ( $I^- / I_3^-$ ) çifti içeren elektrolit yükseltgenmiş olup, dış devre üzerinden Pt (Platin) tabakasına ulaşan elektron tarafından indirgenmektedir.



Boyanın orijinal duruma (S) geçmesi, İyodür'ün azalmasıyla sıvı elektrolitten elektron akışıyla gerçekleşmektedir.



Tepkimelerin sonunda net yük sıfır olmalıdır. Güneş hücresinin çalışması sırasında hücrede bozunma meydana gelmemelidir. Boyadan kopan elektronlarla oluşan döngü hücre içerisinde devamlı bir elektron akışına neden olmaktadır. Redoks tepkimelerinin sürekli hale gelmesiyle ışıktan akım sağlanmaktadır. DSSC'lerin enerji akış diyagramı Şekil 1.26' da gösterilmektedir.



Şekil 1.26: DSSC'lerde enerji akış diyagramı [4].

### 1.3.3 DSSC'lerin Avantajları

DSSC'ler inorganik güneş hücrelerine göre daha kolay üretilebilir, maliyeti düşüktür ve geniş yüzeylere kaplanabilmektedirler. Kullanılan materyale göre hücrenin esneklik kazanabilmesi uygulama alanlarının artmasını sağlar. Kolaymetotlar ve ekipmanlarla üretilmeleri, taşınabilir üretim hatlarının kullanılması sayesinde yerinde üretim modeline de uygundur. Organik kimyadaki gelişmelere paralel olarak,

farklı temel bileşiklerle sentezlenen organik yapıli bileşiklere daha üstün özellikler kazandırılması, DSSC'lerin hızla gelişmesini sağlar. Organik malzeme olarak konjuge polimerlerin kullanıldığı hücreler inorganik malzeme kullanılan hücrelere daha yüksek molar soğurma katsayısına sahiptir. Diğer PV teknolojilerine göre aktif madde kullanımını düşük, yapısal olarak sağlam ve hafiftirler (Spangaard ve Krebs, 2004). Geleneksel güneş hücreleri yüksek sıcaklıkta ve düşük radyasyon koşullarında performans kaybeder, ancak DSSC'ler düşük sıcaklık, düşük ışımaya açısı ve düşük ışımaya koşullarından etkilenmeden enerji üretmeye devam eder. Bulutlu havalarda, güneş radyasyonunun düşük olduğu mevsimlerde ve coğrafi bölgelerde enerji üretimi açısından diğer hücrelere göre avantajlıdır.

DSSC'lerde elektron-boşluk geçiş bileşenleri uzaysal olarak ayrıkta. Böylece yük rekombinasyonu önemli derecede engellenir. Ayrıca mikron kalınlığındaki materyalin tüm yüzeyinde etkili yüklerin toplanması sağlanır (Mende vd, 2005). Hücre üretimi için aşırı temiz oda ortamı ve sürekli saflaştırma işlemi gerekmemektedir. Diğer düşük fabrikasyon maliyeti ve ticari Pazar için farklılık gösteren esnek taban malzemeler ile kıyaslanabilmesi uygunluğu DSSC'ler için önemli bir avantajdır. DSSC'lerin verimi, boşluk taşıma materyallerine yapılan katkılarla %11'lere varan gelişmeler göstermiştir. DSSC'lerin uzun süreli çalışma esnasında performansta değişim göstermemesi gerekmektedir. DSSC'lerin kararlılığı, TiO<sub>2</sub> fotoanotunun yüzey yapısında değişiklik yapılması ve boya moleküllerinin fotokimyasal indirgenmesinin yavaşlatılması ile geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Tüm güneş hücresi çeşitlerinde hücre veriminin yüksek olması, ticari olarak gelişebilme ve gelecekte çalışılabilir bir potansiyele sahip olabilmesi açısından önemlidir. Literatürde farklı yarıiletken ve boya maddeleri ile üretilmiş olan güneş hücrelerinin verimleri aşağıda belirtilmiştir. En yüksek verim, fotoanot olarak TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni ve RuN<sub>3</sub> boyasının kullanıldığı hücrede %11,18 olarak kaydedilmiştir (Wongcharee vd., 2007).

M.K. Nazeeruddin ve arkadaşları 1993 yılında yapmış oldukları çalışmada TiO<sub>2</sub> fotoanotu üzerine N<sub>3</sub> boyar maddesini absorblayarak %10 verimli hücre elde etmişlerdir. 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada TiO<sub>2</sub> fotoanotu üzerine siyah boya adı verilentrihiocyanato 4,4',4''-tricarboxy-2,2',2''-terpyridine ruthenium (II)maddesini adsorblamışlardır. Sonuçta elde ettikleri hücrenin verimi %10.04 olarak

hesaplanmıştır. 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada ise, TiO<sub>2</sub> fotoanotu üzerine N3 boyar maddesini adsorblamışlardır. Elde edilen hücrede verim %11.8 olarak kaydedilmiştir.

F.D.Angelies ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada TiO<sub>2</sub> fotoanotu üzerine N621 adı verilen  $[Ru(dcbpyH_2)(tdbpy)(NCS)_2]$ , ( $dcbpyH_2=4,4'$ -dicarboxy-2,2'-bipyridine,  $tdbpy=4,4'$ -tridecyl-2,2'-bipyridine) boyar maddesini adsorblayarak %9.57 verimli hücre elde etmişlerdir. B. O'Regan ve arkadaşları 1991 yılında yapmış oldukları çalışmada TiO<sub>2</sub> fotoanotu üzerine TRC adı verilen  $RuL_2(\mu(CN)L_2')_2$ , ( $L=2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid  $L'=2,2'$ -bipyridine) boyar maddesini adsorblayarak %7.1 verimli hücre elde etmişlerdir. K. Tennakone ve arkadaşları 1999 yılında yapmış oldukları çalışmada SnO<sub>2</sub>/ZnO fotoanotu üzerine N3 boyar maddesini adsorblayarak %8 verimli hücre elde etmişlerdir. K.Sayama ve arkadaşları 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fotoanotu üzerine N3 boyar maddesini adsorblamışlar, hücre verimini %2 olarak kaydedilmiştir. K. Keis ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları çalışmada ZnO fotoanotu üzerine N719 boyar maddesini adsorblayarak %5 verimli hücre elde etmişlerdir. K. E. Kakiuchi ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada ZnO fotoanotu üzerine N719 boyar maddesini adsorblayarak %4.1 verimli hücre elde etmişlerdir.

TiO<sub>2</sub> fotoanotu ile üretilmiş olan hücrelerin verimi, diğer yarı iletkenler ile üretilen hücrelerin veriminden yüksektir. TiO<sub>2</sub> yarı iletkenine alternatif diğer yarı iletkenler üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. ZnO yüksek elektron mobilitesi, anizotropik büyümeden dolayı iletken kristal yapı ve iletkenlik bandı enerjisi seviyesinin TiO<sub>2</sub> ile mukayese edilebilecek en uygun materyal olarak belirlenmiştir (Bauer vd., 2001).

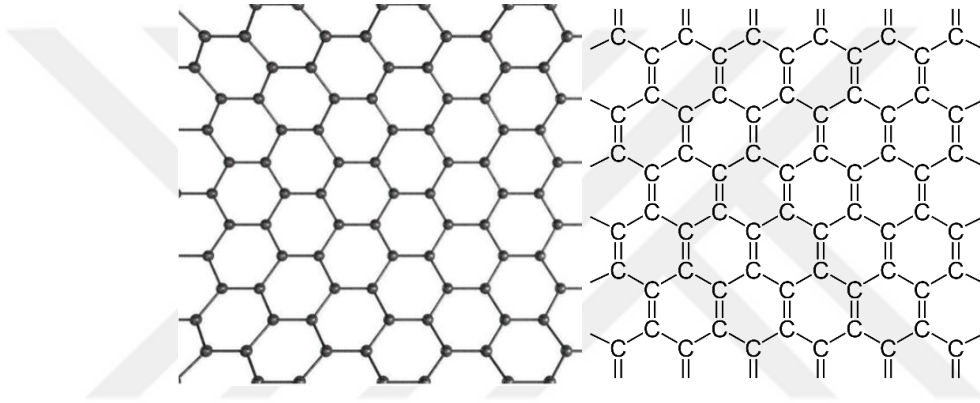
#### 1.4 Grafenin Yapısı ve Özellikleri

Karbonun bal peteği şeklindeki altıgen örgülü iki boyutlu kristal yapısı grafendir. İlk kez 2004 yılında grafitten ayrıştırılarak kararlı bir şekilde elde edilen tek atom kalınlığındaki grafenin ilgi çekici özellikleri ortaya çıktığında grafen üzerine yoğun çalışmalar başlamıştır (Novoselov ve ark., 2004, 2005; Geim ve Novoselov, 2007). Üzerinde çok çalışılmasının nedenlerinden biri ise, fiziksel açıdan alışılmamış elektronik uyarımlar sergilemesinden dolayıdır. Grafen malzemesi, elektronik



özellikleri ile hem teorik hem de deneysel yoğun madde fizikçilerinin dikkatini çekmiş durumdadır (Neto vd., 2009).

Karbonun en önemli allotropu olan grafitin yapı taşı grafendir. Grafende bulunan güçlü karbon bağları sayesinde yeryüzünde bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazanmasını sağlamıştır. Grafenin sahip olduğu güçlü karbon bağları kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olduğunu göstermiştir. Grafen sert ve sağlam olmasının yanında ayrıca oldukça esnek bir malzemedir. Grafen en ince materyal olarak bilinir. Ayrıca yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal iletkenlik, büyük ve spesifik yüzey alanı, kimyasal kararlılık ve üstün elektriksel, optiksel özellikler gibi ilgi çekici özellikler gösterir.



**Şekil 1.27:** Tek tabakalı grafenin bağ yapısı [5,6].

Grafenin önemli özellikleri

- Yük aktarım hareketliliği (Oda sıcaklığında  $250.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (Novoselov ve ark., 2005)
- Isıl iletkenlik ( $5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (Balandin ve ark.,2008)
- Mekanik dayanıklılık (Young modülü  $1100\text{GPa}$ ) (Lee ve ark., 2008)
- Sertlik, elmastan sert fakat esnek bir yapıya sahip belirli oranda bükülebilir.
- Saydam bir yapıya sahip olmasıdır.

Grafitten tek katmanlı grafenin sentezlenmesi, ilk kez 1975 yılında tek kristal platin (Pt) yüzey üzerinde karbonun ayrıştırılması ile gerçekleştirilmiştir (Lang 1975). Uygulamanın başarısızlıkla sonuçlanması nedeniyle çalışılmaya devam edilmiştir. Belirli bir aradan sonra 1999 yılında grafen sentezi için çalışmalar

gerçekleştirilmiştir (Rokuta vd. 1999; Shioyama 2001). İlk grafen sentezi ise 2004 yılında mekanik ayrıştırma ile gerçekleştirilmiştir (Novoselov vd. 2004; Novoselov vd. 2005). Birçok grafen sentez yöntemi geliştirilmiştir ve hala üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Grafen sentez yöntemleri

- Mekanik ayrıştırma
- Kimyasal buhar depozisyonu
- Grafitin kimyasal oksidasyonu ve redüksiyonu
- Epitaksiyel büyüme
- Elektrokimyasal yöntem
- Ball milling (Bilyalı değirmen ile öğütme)

### 1.5 Nano Yapıda TiO<sub>2</sub> Bileşik Yarı İletkeni

Güneş hücrelerinde TiO<sub>2</sub>'nin çözelti halinin kullanılması, alüminyum kontak ile aktif tabaka arasına kaplanarak aktif tabakaya oksijen ile nem nüfuzunu engeller ve hücrenin stabilitesini artırır. Bu durumda hücrenin ömrünün uzamasına neden olur (Lee ve ark., 2007).

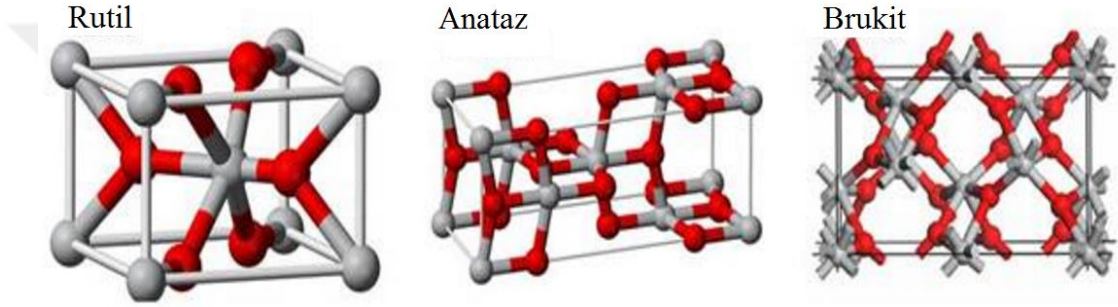
DSSC'lerde kullanılan geniş yüzeye sahip yarıiletken oksit maddeler boya maddesinden gelen elektronu iletken FTO altlığa difüzyon yoluyla iletir. Kolay temin edilmesi, ucuz olması, zehirli olmaması gibi nedenlerden dolayı TiO<sub>2</sub> DSSC'lerde en çok tercih edilen yarıiletken maddedir (Kay ve Graetzel, 1996).

Oksit yarı iletkenlerin bant aralığı uyarılması halinde fotokorozyona karşı sahip oldukları kararlılık sayesinde elektrokimyada tercih edilmektedirler (Kalyanasundaram ve Graetzel, 1998).

TiO<sub>2</sub> üç farklı yapıya sahiptir ve geniş band aralığına sahip bir yarı iletkenidir (E<sub>g</sub>=3.2 eV). Ham madde olarak kozmetikte, ilaç sanayisinde, boya endüstrisinde vb. birçok sektörde kullanım alanı mevcuttur. Elde edilmesi kolay ve maliyeti ise azdır.

TiO<sub>2</sub> 'nin anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı mevcuttur.

Anataz yapı (Şekil 1.28) düşük sıcaklıkta baskın şekilde ortaya çıkarak pramit yapısında kriltalleşme göstermektedir. Yoğunluğu; 3.89 ve bant aralığı; 3,2 eV'dur. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı DSSC'ler kullanım alanı bulunmaktadır. Rutil formda ise yüksek sıcaklıklarda ve iğne yapısında kristalleşme göstermektedir. Güneş ışığının %4'lük bir kısmını soğurmakta ve bu soğurma sonucunda uyarılarak güçlü yükseltgen haline almaktadır. Güçlü yükseltgen yapı istenmeyen bir özellik olduğundan rutil form tercih edilmemektedir. Güçlü yükseltgen yapı istenmeyen reaksiyonları meydana getirerek güneş hücresinin kararlılığını azalmasına neden olur. Brukit formunun elde edilmesi zor olduğundan tercih edilmemektedir (Kalyanasundaram ve Graetzel, 1998).



**Şekil 1.28:** TiO<sub>2</sub>'in rutil, anataz ve bruikit kristal yapısı (Gri titanyum atomları, kırmızı oksijen atomları)[7].

Anataz ve rutil tetragonal kristal yapısına sahiptir. Rutil daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısına sahiptir. Anatazın sıcaklığının yükseltilmesiyle rutil fazına dönüşmektedir. Brukit ise ortorombik kristal yapısına sahiptir. Anataz formundaki TiO<sub>2</sub> diğer formlara göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz 3,2 eV yasak bant aralığı enerjisine sahiptir, 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorblamaktadır. Rutil ise 3.0 eV yasak bant aralığına sahiptir, 413 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorblamaktadır. TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni yasak bant aralığı enerjisine eş değer veya daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk meydana gelir (Fujishima ve ark., 2000).

Kullanılan yarıiletken maddenin yapısının düzlemsel olması hücrenin performansını azaltacak şekilde etki eder. DSSC'lerde boya moleküllerinin yarı iletken yüzeye

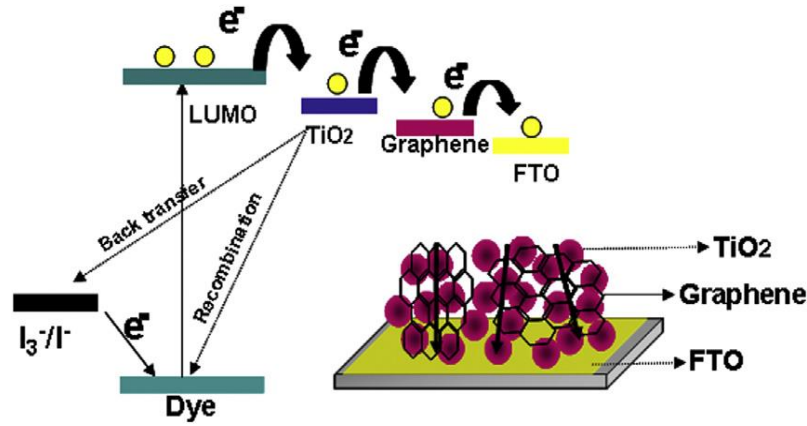
absorbsiyonunun iyi olması, kullanılan yarı iletkenin gözenekli bir yapıya sahip olmasıyla alakalı bir durumdur. Gözenekli yapılar boyayı daha iyi absorbe ederek DSSC'lerinin verimini artırır.

Geniş bant aralığı ( $E_g=3.2$  eV) ve anataz kristal yapısından dolayı  $TiO_2$  DSSC'ler için uygun yarı iletkendir.  $TiO_2$  iletim bandı birçok boya maddesinin uyarılmış enerji seviyesinin altında bulunmaktadır. Bu sayede boya maddesi tarafından absorplanan güneş ışığı ile boyar maddenin altında taban durumunda bulunan elektronlar uyarılmış enerji düzeyine geçebilmektedir (Kay ve ark., 1996). Uyarılmış elektronlar daha düşük enerji seviyesinde bulunan  $TiO_2$ 'nin iletim bandına atlar.  $TiO_2$  yarıiletkenine ulaşan elektronlar  $TiO_2$  molekülleri arasından atlayarak anoda ulaşabilirler. Her atlama sırasında elektron, sıvı elektrolit içindeki delikler ile birleşebilir. Bu birleşmeler DSSC verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Nakamura, 2006).

### **1.6 Grafenin Nanotabakaların Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Fotovoltaik Hücrelerde (DSSC) Kullanımı**

Grafen, oda sıcaklığında mükemmel elektron mobilititesi ( $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ), yüksek termal iletkenlik ( $5000 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) ve süper mekanik özelliklerinden dolayı sensörler, bataryalar, süper kapasitörler gibi pek çok önemli teknolojik alanda kullanılmaya başlanmıştır. Grafenler aynı zamanda DSSC'lerde taban malzeme ve karşıt elektrot olarak kullanılmaya başlandı. Grafen nanotabakalar, yüksek görünür transmittans ve düşük dirençten dolayı standart DSSC'lerin taban malzemesini oluşturan TCO (FTO yada ITO)'lara alternatif olarak kullanılmaya başlandı. Grafen nanotabakalar,  $TiO_2$  ve sıvı elektrolit yada  $TiO_2$  ile TCO arasında geri elektron transferini azaltabilmek için fotoelektrotda ara yüzey tabakası olarak son yıllarda denenmeye başlandı. Son fabrikasyon çalışmalarında DSSC uygulamaları için grafen/ $TiO_2$  nanokompozit fotoanotlar, boya moleküllerinin yüksek yüzey alanda absorblanması ve elektrolit/fotoanot arayüzeyde rekombinasyonun azaltılmasından dolayı standart  $TiO_2$  tabanlı DSSC'lere göre fotovoltaik performansının arttığı gösterilmiştir. M.Zhu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada FTO taban malzeme üzerine grafen yapılar sentezlemişlerdir. Grafen taban malzeme üzerine  $TiO_2$  yarıiletkeni büyütülerek %4.8 verimde çalışan DSSC fabrikasyonu

gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.29).



Şekil.1.29: Grafen tabanlı DSSC'lerin şematik gösterimi.

Tang ve arkadaşları (kendiliğinden büyüme) moleküler büyütme tekniğini kullanarak grafen tabakalar üzerine  $\text{TiO}_2$  büyütüp DSSC fabrikasyonu gerçekleştirmişler ve fotoakımın önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir. Song ve arkadaşları azaltılmış grafen oksit (RGO)- $\text{TiO}_2$  Schottky bariyer eklemeni oluşturarak dolun faktörü (FF), fotoakım ve dönüşüm verimini artırmayı başarmışlardır. Zhu ve arkadaşları grafen/ $\text{TiO}_2$  nanoyapılar büyütürük kuantum nokta duyarlı fotovoltaiik hücreler üretmişlerdir. Madhavan ve arkadaşları DSSC'lerde  $\text{TiO}_2$  yarıiletkenini elektro sipin tekniyle grafen nanotabakalr üzerinde nanofiber fotoanot oluşturmayı başarmışlardır.

## 1.7 $\text{TiO}_2$ Gözenekli ve Bir Boyutlu (1D) ZnO Nanoteller yapılar

### 1.7.1 Gözenekli $\text{TiO}_2$ Yapılar

Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) görünür ışııkta saydam olan geniş bant aralıklı n-tipi bir yarıiletkenidir. Boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaiik hücreler geniş bant aralıklı yarıiletken üzerinde soğrulan uyarılmış organik boyalarda yük ayrışması ile görünür ışık elektrik enerjisine dönüştürülür. Boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaiik hücreler, düşük maliyeti ve kararlı yapısı ile geleneksel fotovoltaiik hücrelere alternatif bir metot olarak kabul edilmektedir. Bir elektrolit içerisinde daldırılmış boya

ile duyarlılaştırılmış  $TiO_2$  elektrottan enerji dönüşümü 1998 yılında Vlachopoulos tarafından rapor edilmiştir. Daha sonraki yıllarda, bu yolla fotovoltaiik hücreler üretilmeye çalışılmış fakat verimin çok düşük olması sebebiyle tercih edilmemiştir. İlk denemelerde verimin düşük çıkmasının nedeni olarak; yarıiletken yüzeyinin, tek tabaka boya ile duyarlaştırılması sonucu soğrulan ışık miktarının az olmasına atfedilmektedir. Tek kristal yarıiletken taban malzeme yerine, nano-kristal yapılı  $TiO_2$  filmler kullanılarak yüzeye daha çok boya adsorplanması sağlanmış ve fotovoltaiik hücrelerde verimin artırılması yoluna gidilmiştir. Boya molekülleri tarafından duyarlı hale getirilmiş gözenekli  $TiO_2$  ince film tabanlı ve geniş bant aralıklı oksit yarıiletken fotovoltaiik hücreler, O'Regan ve Gratzel'in yaklaşık %10 verimli foto-akım dönüşümünü gösterdiklerinden beri büyük ilgi görmeye başlamıştır. DSSCs ile geleneksel inorganik katı-hal fotovoltaiik hücreler arasındaki temel fark fonksiyonel bileşenlerdir. DSSCs için, foto-elektronlar; taşıyıcı yüklerden arındırılmış boya molekülleri tarafından sağlanmaktadır. Nano bilim ve nanoteknolojinin odağında olan nano materyaller son yıllarda tüm dünyada yoğun bir şekilde araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Nano yapıdaki materyallerin araştırılmasıyla bilim ve teknolojiye önemli ilerlemeler sağlanmış; metal, yalıtkan ve özellikle yarıiletkenler üzerinde başarılı bir şekilde nano yapılar oluşturulmuştur. Nano yapıdaki materyallerin bir alt kümesi olarak kabul edilen nanoporous (gözenekli) yapılar yüzey ve yapısal olarak bulk materyallerin sahip olmadığı eşsiz özelliklere sahiptir ve büyük spesifik yüzey alanı, büyük gözenek hacmi, düzenli gözenek dağılımı ve zengin yüzey kimyasına sahip olmasından dolayı yeni nesil fonksiyonel materyaller için umut verici bir malzeme olarak kabul edilmiştir ve fotovoltaiik hücreler, sensörler, fotonik kristaller, adsorpsiyon, foto kataliz, bioteknoloji, enerji depolama, iyon değişimi, ayrışma, biyolojik moleküler izolasyon ve saflaştırmada, yaşam bilimi, çevre mühendisliği gibi pek çok alanda çalışılmaya başlanmıştır. Ayrıca gözenekli yapılar; nanoelek filtreler, maskeleme ve gaz sensörleri gibi önemli uygulama alanları için, yüksek yüzey hacim oranına sahip olması ve kendi doğasında olan mükemmel özelliklerden dolayı tercih edilmekte ve çalışılmaktadır.

### 1.7.2 ZnO Nanoteller

II-VI bileşik yarıiletken ZnO; yüksek eksiton bağlanma enerjisine (63 meV), geniş ve direk bant yapısına sahip olmasından dolayı verimli UV emisyonu elde edilebilir olması, nanoteknoloji araştırmalarında nano-tel, nano-yüzük, nano-kemer, nano-çubuk, nano-gözenek gibi çeşitli morfolojilere sahip ZnO nano yapıların farklı tekniklerle kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilir olması, radyasyona dayanıklılığı bilinen yarıiletkenler içerisinde en yüksek olması, çevre dostu bir malzeme olması, GaN gibi yarıiletkenlerle örgü parametreleri ve kristal yapısı açısından benzer olması nedeni ile GaN tabanlı teknolojilerde geliştirilebilir olması (Lau *et al.* 2002) ve geniş bant aralıklı olmasından dolayı (3.37 eV) yüksek voltaj ve yüksek güç aygıtlarında kullanılabilir olması özellikleri nedeniyle günümüzde yoğun olarak araştırılmakta ve çalışılmaktadır. ZnO'nun zengin kusur kimyası piezoelektrik, ferroelektrik, oda sıcaklığında ferromagnetizma, yüksek magneto-optik etki ve kimyasal sensörleri içeren geniş bir dizi özellikler ve uygulama alanları vermektedir. Termal ve kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve büyük eksiton bağlanma enerjisinden dolayı ZnO aynı zamanda opto-elektronik uygulamalar için umut verici bir materyal olarak kabul edilmektedir. Nanoyapıda ZnO materyali optik, elektronik ve fotonik uygulamalarda üstün verim göstermesinden dolayı, bilim dünyasında geniş ölçüde araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, nano-tel ve nano-çubuk gibi bir boyutlu (1D) materyaller nanoteknoloji ve nanobilimin en önemli araştırma alanlarından biri olmuştur. Nanoyapıda büyütülen materyallerin boyutunun azalması ile yeni tür mekanik, elektrik, kimyasal ve optik sonuçlar göstermeye başlamışlardır. Nano boyutta materyal ile farklı sonuçlar elde edilmesinin sebebi olarak yüzey yapısı ve kuantum tuzaklanma etkisi olarak gösterilmiştir. Nano-tel gibi 1D yapılar, bir boyutta sınırlandırılmış objelerin taşınmasında ideal bir sistem ve çalışma alanı olarak değerlendirilmiştir. Nano-teller yarıçapları uzunluklarından çok küçük olan nano parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Nano-teller tipik olarak 10–100 nm yarıçapına ve 20 µm üzerinde uzunluğa sahip yapılardır. Nano-tellerin büyütülmesi, kimyasal buhar kaplama (CVD), metal-organik kimyasal buhar depozisyon (MOCVD), fiziksel buhar depozisyon (PVD), hydrothermal metot, buhar-sıvı-katı sentez metodu (VLS) ve template-tabanlı sentezleme gibi pek çok büyütme tekniğı kullanılarak yapılmaktadır. Bu araştırma projesinde ZnO nanowires Hydrothermal

metotla TiO<sub>2</sub> nanoporus yapıların üzerine büyütülerek DSSC uygulamalarında verim incelenecektir.

### 1.7.3 TiO<sub>2</sub>/ZnO Tandem (Katmanlı) Nano-Yapıların DSSC Uygulamaları

DSSC'lerde çinko oksit, normalde  $a=3.25$  ve  $c=5.12$  Å olan örgü parametreleri olan altıgen bir yapıya, TiO<sub>2</sub> yarıiletkeni ise Antase ve Rutile yapıya sahiptir. TiO<sub>2</sub> oda sıcaklığında 3.2 eV bant aralığına ZnO ise oda sıcaklığı 3.37 eV optik band aralığına sahip bir yarı iletkenidir (Çizelge 1.2).

**Çizelge 1.2:** ZnO ve TiO<sub>2</sub> tek kristallerinin metaryel özellikleri.

	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Unit	Referans
Kristal yapı	Wurtzite	Anatase-Rutile		
Örgü sabiti, $a$	3.25	3.78	Å	[11,12]
Örgü sabiti, $c$	5.12	9.51	Å	[11,12]
Yoğunluk	5.6	3.79	gcm <sup>-3</sup>	[30,10]
Statik dielektrik sabiti	7.9	31		[12,13]
Optik dielektrik sabiti	3.7	6.25		[30,11]
Optik bant aralığı	$E_{obg}$ 3.37	3.2	eV	[22,14]
Düz bant potansiyeli	$E_{fb}$ 0.5	0.5	V vs. SCE	[20,22]

S.S. Kim ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada; standart DSSC'lerde taban malzeme üzerinde düşük yüzey alanı problemini çözmek için; TiO<sub>2</sub> nanotüp tabanlı ZnO nanorod yapıları hidrotermal yöntemle büyütmüşlerdir. Geleneksel nanotüplerle kıyaslandığında, ZnO nanorod'lar ile modifiye edilmiş TiO<sub>2</sub> nanotüplerde yüksek miktarda boya moleküllerinin yüzeye absorblanmasından dolayı fotoakım dönüşüm verimi önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir. F.Li ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada TiO<sub>2</sub> nanofiber yapıları FTO taban malzemeSİ üzerine sentezleyerek üzerlerine ZnO nano-partikül yapılar büyüterek kompozit fotoanot film'ler oluşturmuşlardır. Farklı nanofiber/nanopartikül ağırlık oranlarını kullanarak DSSC'lerde performansı incelemişlerdir. Kompozit filmlerde ZnO nanopartikül



yapılar yüksek spesifik yüzey alanı oluşturmaktadır. Bununla birlikte,  $TiO_2$  nanofiberler yalnızca elektron transferi için direkt yol oluşturmadığı aynı zamanda ışığı yakalama verimini artırdığı gösterilmiştir. Li ve arkadaşları,  $TiO_2/ZnO$  kompozit yapıların elektronlarını rekombinasyonunu azaltmak için elektrolit ve fotoanot arasında enerji bariyeri sağlayabileceğini gösterdiler. Sonuç olarak  $TiO_2/ZnO$  nanokompozit yapılarla % 4.95 verimde DSSC üreterek  $TiO_2$  nanofibersiz yapılardan üretilen DSSC'lerden % 62 daha fazla verim olduğu gösterilmiştir. Uygun miktarda ZnO nanoyapıların  $TiO_2$  üzerine sentezlenmesiyle DSSC uygulamalarda güç dönüşüm veriminin arttığı kabul edilmiştir. Bu sonuç aşağıdaki gibi açıklanmıştır:

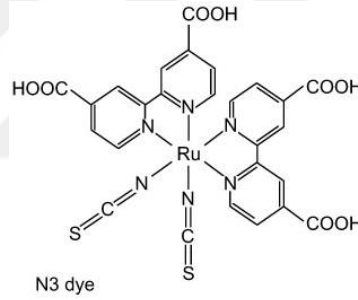
$TiO_2$  üzerine ZnO kaplanmasıyla; çinko oksidin iletkenlik bandının potansiyel seviyesi (-0.15 eV),  $TiO_2$  yarıiletkeninkinden (-0.1eV)'den büyük olduğu için bir enerji bariyeri oluşturulur. Bu enerji bariyeri, yük rekombinasyonunu engeller ve DSSC'lerde karanlık akım üretimini azaltır. Thavasi ve arkadaşları; metal oksidin iletkenlik bandının enerji seviyesi yükselmesiyle rekombinasyon kayıplarının azaltılması gerektiğini ve bunun sonucu olarak yüksek açık devre geriliminin oluştuğunu göstermişlerdir. Wu ve arkadaşları  $TiO_2$  üzerine ZnO kaplayarak solar enerji dönüşüm verimini %4.5'den %6.2'ye çıkarmayı başarmışlardır.



## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsünden Prof. Dr. Michael Grätzel, 1991 yılında ilk gözenekli ince film kristal yapıları  $TiO_2$  sentezleyerek rutenyum bipiridil kompleks boyalarla % 10 verimli DSSC üretmiştir (O'Regan ve Grätzel., 1991).

1993 yılında Nazeerruddin ve arkadaşları tarafından N3 adı verilen *cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)* boyası keşfedilmiştir (Nazeerruddin,1993). N3 boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir. 2000 yılında M. Grätzel yine ince film teknolojisi kullanarak  $TiO_2$  tabanlı DSSC sentezlemiştir. Üretilen bu hücrenin verimi %10 olarak bulunmuştur (Nazeerruddin,1993).



**Şekil 2.1:** N3 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Jin vd., 2009)

N.J. Cherapy, Greg P. Smestad ve Michael Grätzel DSSC'lerin foto elektrokimyasal özelliklerinin değişimini, antosiyanin katkılı boyar maddeler kullanarak incelemişlerdir. Çalışmalarında antosiyanin içeren böğürtlen suyu kullanarak  $TiO_2$  tabanlı DSSC üretmişlerdir. Böğürtlenin boyasını elde etmek için metanol/asetik asit/su (25:4:21) çözeltisi kullanılmıştır.  $SnO_2:F$  kaplı cam üzerine ( $10-15\Omega$ ),  $TiO_2$  tozu (Degussa P25, ortalama büyüklüğü 10-50 nm) ile hazırlanmış olan pasta kaplanmıştır. Sonrasında  $I^-/I_3^-$  (iyodür-triiyodür) redoks çifti elektroliti kullanılarak

DSSC elde edilmiştir. 0,9 cm<sup>2</sup> aktif bölgeye sahip olan DSSC'den alınan ölçümler sonucunda (1,5 AM-1000W/m<sup>2</sup>) açık devre gerilimi 0,4-0,45 V, kısa devre akımı 1,5-2,2 mA/cm<sup>2</sup> olduğu görülmüştür. Hücrenin verimi ise %0,56 olarak hesaplanmıştır (Cherapy vd., 1997).

Masayuki Okuya ve arkadaşları 1999 yılında 2-butanol çözücüsü kullanarak titanyum(IV)oksi asetilasetonat çözeltisini kimyasal püskürtme (Spray Pyrolysis Deposition) üreterek TiO<sub>2</sub> ince film elde etmişlerdi. Üretilen DSSC'nin yüzeyinin gözenekli bir yapıya sahip olması için bu çözeltiye aliminyum (III) asetilasetonat (AA) ilave etmişlerdir. Aynı yöntemle iletken ve geçirgen kalay oksit flor sentezleyerek DSSC üretmişlerdir. %0,6 aliminyum (III) asetilasetonat içeren çözelti ile edilen hücrelerin verimi %3,2 olarak hesaplanmıştır. Literatürde aynı oranda AA içeren çözelti ile elde edilmiş DSSC'lerin analiz sonuçlarına göre, TiO<sub>2</sub> tabakasının yüzeyine daha fazla boya maddesinin bağlandığını saptamışlardır (Okuya vd., 2002).

2003 yılında Suzuki ve arkadaşları DSSC'lerde karşıt elektrotun verim üzerine etkisini araştırmak üzere karbon nano tüp karşıt elektrot üretmişlerdir. Elde ettikleri DSSC'de tek katmanlı karbon nano tüp (SWCNT) karşıt elektrot olarak kullanılmış ve verim %4.5 olarak hesaplanmıştır (Suzuki vd., 2003).

İyonik bazlı sıvı ve jel bazlı sıvı elektrolit çözeltilerin DSSC'lerin verimi üzerine olan etkisini Matsui 2004 yılında yapmış olduğu çalışmada 100 mm×100 mm boyutlarında TiO<sub>2</sub>yarıiletkeni elde ederek incelemiştir. İyonik bazlı sıvı ile elde edilen DSSC'nin verimi %2,7, iyonik jel sıvı elektrolit kullanılarak elde edilen DSSC'nin verimi ise %2,4 olarak hesaplanmıştır (Matsui, 2004).

Fang ve arkadaşları 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, DSSC'lerde karşıt elektrot olarak kullanılan Pt elektrodunun kalınlığının hücre verimine etkisini incelemişlerdir. FTO cam üzerine kaplanmış olan Pt filminin kalınlığının artmasıyla verimde artış olmuş ve uygun film kalınlığının 415 nm olduğu kaydedilmiştir. 415 nm kalınlıktaki Pt karşıt elektrotlu DSSC'nin verimi %5,18 olarak hesaplanmıştır (Fang vd., 2004). 2005 yılında Baxter ve Aydil yapmış oldukları çalışmada ZnO nano telli DSSC'lerin performansını incelemişlerdir. ZnO dallanmış bir yapıya ve geniş bant aralığına sahip olduğu için DSSC'de kullanımı için uygun görülmüştür. Elde edilen hücrenin verimi %0,5 olarak hesaplanmıştır (Baxter ve Aydil, 2005).

Kashyouta ve arkadaşları 2005 yılında sentezlemiş oldukları DSSC’de ZnO tabanlı yarıiletkeni tercih etmişlerdir. N3 ve antoksiyanin içeren böğürtlen boyaları ile iki farklı DSSC elde etmişlerdir. Böğürtlenin boyası hiçbir ilave madde eklenmeden sıkılarak elde edilmiştir. N3 boyar maddeli DSSC’nin  $V_{oc}$  (açık devre gerilimi) 0,6 V,  $J_{sc}$  (kısa devre akım yoğunluğu)  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  iken böğürtlen boyalı DSSC’nin  $V_{oc}$  değeri 0,55 V,  $J_{sc}$  değeri  $30 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  olarak ölçülmüştür (Kashyouta vd., 2005).

Fang ve arkadaşları farklı karşıt elektrot materyallerinin hücre verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Esnek metal, plastik maddeler kullanılarak karşıt elektrot oluşturmuşlardır. Çalışmaları sonucunda en yüksek performans parametrelerinin FTO üzerine Pt kaplı elektrotta olduğu gözlemlenmiş ve verim %5,3 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan karşıt elektrot malzemeler ve verimleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Paslanmaz çelik levha, polyester film ve ITO-PEN film elektrolit iyi kararlılık gösterdiğini, nikel levhanın ise düşük kararlılık gösterdiğini belirtmişlerdir (Fang vd., 2004).

**Çizelge 2.1:** Çeşitli malzemelerden oluşan karşıt elektrotun performansı (Fang vd., 2004)

Malzemeler	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
Paslanmaz çelik	703	11,27	60	4,8
Nikel	685	11,18	61	4,7
Polyester	685	9,95	47	3,3
ITO-PEN (kalay indiyum oksit içerisinde dop edilmiş polyetilen)	693	11,73	60	4,9
FTO	695	11,91	65	5,3

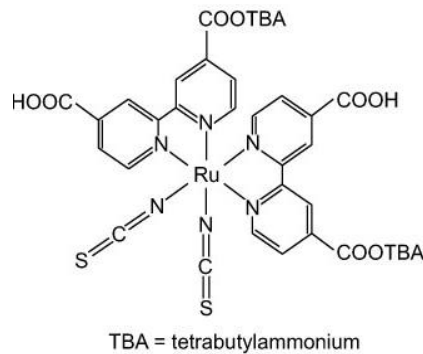
Hao ve arkadaşları farklı organik bitki boyalarının DSSC’lerde enerji dönüşümüne etkisini incelemişlerdir. Siyah pirinç (black rice), kırmızı biber(capsium), mercan ağacının kırmızı çiçeği (erythrina), orkide çiçeği (variegata flower), kanarya kuş gülü (rosa xanthina) ve yosun (kelp) alkol içerisinde bekleterek boyaları elde edilmiştir. Kanarya kuş gülü ve siyah pirincin antosiyanin, mercan ağacının kırmızı çiçeği ve kırmızı biber karoten, orkide çiçeği ve yosunun klorofil içerdiği UV spektroskopileri incelendiğinde tespit edilmiştir. Antosiyanin molekülü hidroksil ve karbonil

gruplarını içerdiği için TiO<sub>2</sub> yarı iletken yüzeye bağlanabilmektedir. Ancak klorofil ve karoten, yarı iletken oksit yüzeye bağlanamamaktadır. Bu yüzden boyar maddenin içerdiği kimyasal yapı hücre enerji dönüşümünü etkilemektedir. Yapılan analizler sonucunda en iyi fotovoltaj etkiyi siyah pirinç boyar maddesiyle yapılan DSSC göstermiştir. Alınan ölçüm değerleri V<sub>OC</sub>:0,551 V, I<sub>SC</sub>:1,142mA, P<sub>m</sub> (maksimum güç): 327 µW ve FF (dolum faktörü) 0,52 olarak kaydedilmiştir (Hao vd., 2006).

Chaoyan 2007 yılında üretmiş olduğu anthraquinone boyalarının güneş hücrelerinde kullanarak hücre verimliliğini incelemiştir. Flouresans ve absorpsiyon kinetik ölçümlerinden aldıkları sonuçlara göre bu boyar maddelerin TiO<sub>2</sub>'nin iletim bandından elektron koparamadığını belirtmişlerdir. Elde edilen hücre verimi %0,018 olarak hesaplanmıştır (Chaoyan, 2007).

Lee ve arkadaşları 2008 yılında DSSC'lerde karşıt elektrot kaplamasının, performans üzerine etkisini karbon ve Pt elementleri ile incelemiştir. Karbon ve Pt kullanılarak elde edilmiş karşıt elektrotlu iki hücrenin verimlerini analiz sonuçlarına göre hesaplamışlardır. Sonuçlara göre karbon kaplı karşıt elektrottan elde edilen η (verim):% 7,560 iken, Pt kaplı karşıt elektrottan elde edilen verim η:% 7,614'dir (Lee vd., 2008).

2009 yılında Le ve arkadaşları TiO<sub>2</sub> elektrodunun geometrik boyutu değişiminin DSSC performansı üzerine etkisi üzerine çalışma yapmışlardır. Boyar madde olarak N719 olarak adlandırılan [cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) bis(tetrabutylammonium)]organik boyayı kullanmışlardır. N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2:** N719 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Lee vd., 2009)

Bu çalışmada hücrenin boyutu ve aktif bölge boyutu değiştirilmiş, diğer parametreler

sabit tutulmuştur. Sonuçta üretilen DSSC'nin enerji dönüşüm etkilerinin  $\pm\%8$  oranında değişim gösterdiği kaydedilmiştir.  $\text{TiO}_2$  elektrotunun boyutunun değişimiyle performanstaki değişimler Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Lee vd., 2009).

**Çizelge 2.2:**  $\text{TiO}_2$ elektroduyla farklı boyutlarda elde edilen DSSC'den alınan ölçümler (Lee vd., 2009)

<b><math>\text{TiO}_2</math>elektrotunun geometrik boyutu (mm)</b>	<b><math>V_{oc}(V)</math></b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
4x10	0.803	0.64	8.09
5x8	0.805	0.63	7.75
8x5	0.803	0.59	7.29
10x4	0.802	0.56	6.85

Gang Cheng ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada Hummers metodu ile grafen oksit sentezlemişlerdir. Hidrotermal yöntem kullanarak üretilen DSSC'de fotoanot olarak FTO/grafen/ $\text{TiO}_2$ ve FTO/ $\text{TiO}_2$  fotokatot olarak ise Pt kullanmışlardır. Boyar madde olarak N719, redoks çifti olarak ise  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  kullanılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucunda FTO/grafen/ $\text{TiO}_2$  verimi %7.68, FTO/ $\text{TiO}_2$  %4.68 elde etmişlerdir (Cheng vd., 2013).

Shukla ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada hidrotermal yöntemle ürettikleri  $\text{TiO}_2$  tabanlı DSSC'de karşıt elektrot olarak PEDOT (Pt ve poly 3,4-ethylenedioxythiophene) ve Pirit kullanmış bunların verimlerini kıyaslamıştır. Pirit ile elde edilen DSSCnin verimi % 8 iken PEDOT ile elde edilen DSSC nin verimi % 7 olduğu görülmüştür (Shukla vd., 2014).

Kusumawative arkadaşları 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada Hummers metodu ile grafen oksit sentezlemişlerdir. Hidrotermal yöntem kullanarak üretilen DSSC'de fotoanot olarak FTO/grafen/ $\text{TiO}_2$  ve FTO/ $\text{TiO}_2$  fotokatot olarak ise Pt kullanmışlardır. Boyar madde olarak N719, redoks çifti olarak ise  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  kullanılmıştır. FTO/ $\text{TiO}_2$  fotoanotu ile üretilen hücrenin  $V_{oc}$ :0.71 V,  $J_{sc}$ : 11  $\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ , FF:%74.1, verimi ise %5.78 olarak kaydedilmiştir. FTO/grafen/ $\text{TiO}_2$  fotoanotu ile üretilen hücrenin  $V_{oc}$ :0.71 V,  $J_{sc}$ : 13.6  $\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ , FF:%66.6, verimi ise verimini %6.42

olarak kaydetmişlerdir (Kusumawative vd., 2014).

Xu ve arkadaşları 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada solvotermal yöntemle ürettikleri farklı kalınlıklara sahip gözenekli, mikroküre yapıda m-FeS<sub>2</sub> ve küre yapıda s-FeS<sub>2</sub> karşıt elektrotlu ZnO fotoanotlu DSSC' de %3.5 ve %3.9 verim elde etmişlerdir (Çizelge 2.3). Karşıt elektrot olarak Pt kullandıklarında ise, verim %2,09 olarak kaydedilmiştir (Xu vd., 2014).

**Çizelge 2.3:** Farklı karşıt elektrot kullanımıyla elde edilen DSSC'den alınan ölçümler (Xu vd., 2014)

Karşıt Elektrot	V <sub>oc</sub> (V)	FF	η (%)
Pt/FTO	0,758	0,273	2,09
s-FeS <sub>2</sub> /FTO	0,746	0,361	3,50
m-FeS <sub>2</sub> /FTO	0,743	0,387	3,90

## 2.1 Yüksek Verimli DSSC'lere Giden Yollar

Mevcut PV teknolojilerine benzer şekilde, DSSC'ler ağırlıklı olarak enerji maliyetini (LCOE) düşürmeye odaklanır. Işık-elektrik dönüşüm verimliliği, kararlılığı ve maliyeti olarak adlandırılan kritik üçgen kavramı tarafından belirlenir. Hiçbir konu diğerinden daha az önemli değilse de, cihaz verimliliği için daha uzun bir süre özel ilgi gösterildi. Dolayısıyla, güç dönüşüm verimliliği açısından DSSC'lerin yeterliliğini daha olgunlaşmış silikon teknolojileri ile haklı göstermek önemlidir. Bu amaca ulaşmak için strateji, ışık verimliliğini en üst düzeye çıkarmak ve elektron kayıplarını en aza indirmektir. Bu bölümde kritik teknolojiler gözden geçirilmektedir.

### 2.1.1 Etkili Işık Verimliliği

Boya duyarlaştırma, DSSC'lerde etkin ışık verimliliği sağlamak için önemli bir rol oynamaktadır: Yaklaşık 920 nm' lik dalga boyuna kadar solar spektrumun görünür ve yakın kızılötesi bölgesi arasındaki tüm ışıkları emen bir duyarlaştırıcının olması arzu edilmektedir. DSSC' lerin keşfinden bu yana, N3, N719, N749 ve siyah boyalar gibi çeşitli rutenyum (II) -polipiridil kompleksleri sentezlendi ve verimli yük transfer



duyarlaştırıcılarının paradigması olarak görev yaptı. Bununla birlikte, bunların birkaç dezavantajı vardır: Yüksek maliyet ve sınırlı miktarda asal metaller ve ayrıca gelişmiş sentez ve saflaştırma adımlarının olması. Genel olarak, metal içermeyen organik boyaların, intrinsik yüksek molar emici olma özelliği ve ortak sensitizasyon yaklaşımı ile geniş absorpsiyonundan ötürü, Ru (II) bazlı boyaların yerini alması için umut verici adaylar olduğu kanıtlanmıştır. Cid ve arkadaşları 690 nm'de yüksek IPCE (% 80) birincil boya hassaslaştırıcısını (TT1) gösterdiler. Futbolosyanin optik penceresini 400-550 nm arasında eşleştirerek absorpsiyon spektrumunu tamamlayan ikincil bir JK2 boya kullandılar. Eş-sensitize cihazın verimliliği, tek renkli güneş pilleri gibi verimliliklerin % 7,74 'ünü aştı. Bu iki-boya hassaslaştırma yaklaşımının yanı sıra, kosensitizasyon, her biri farklı emilim dalga boylarına sahip olmak şartıyla çoğul organik boyaları içerebilir (Cid vd., 2007). Chen ve arkadaşları organik boyalar kullanılarak üçlü boya hassasiyetini test ettiler: Sırasıyla, renklerinden sonra adlandırılan bir merosiyanin boya (Y), bir hemisiyanin boya (R) ve bir squarylium siyanin boyası (B) içerir. Her üç boyanın da tekli boya duyarlılığında üçlü boya duyarlılığından daha iyi davrandıkları bulundu (Chen vd., 2005).

Tamamlayıcı spektrumlara ek olarak, boya kosensitizer seçimi kriterleri ayrıca boya ortaklaştırıcılar arasındaki kimyasal uyumluluğu ve yüksek bir moleküler yok oluş katsayısını içerir. Bu karşılıklı etkileşimleri en aza indirirken, birden fazla boyanın eklenmesine izin verirken eş-sensitizasyon için anahtardır (Robertson N., 2008). Boya uyumluluğunu arttırmak ve boya etkileşimlerini en aza indirmek için bir strateji, mekânsal olarak ayrılmış çift katmanlı bir mimari kullanmaktır. Örneğin, bir  $Al_2O_3$  katmanı kullanılarak başka bir boya ikincil tek tabakadan uzaysal olarak ayrılmış birincil tek katmanlı boya,  $TiO_2$  / Dye-1 /  $Al_2O_3$  / Dye-2'nin bir konfigürasyonu ile sonuçlandı (Clifford JN. vd., 2004). Bu mimari, bir boya /  $TiO_2$  arayüzünde bir moleküler elektron transfer katmanı oluşturdu ve aynı zamanda oksitlenmiş boya türünün  $TiO_2$  yüzeyinden vektörel bir hareketini sağladı (Choi vd., 2009). Benzer tasarım ilkesine dayanarak Yella ve arkadaşları bir donör- $\pi$  köprü-alıcı çinko porfirin boya (YD2-o-C8) sentezledi ve ayrıca cihazın performansını arttırmak için Y123 boya ile birlikte duyarlı hale getirildi. Güneş ışığında YD2-o-C8 / Y123 eş-sensitizasyon simülasyonu % 12.3' lük çarpıcı yüksek bir güç dönüşüm verimine

yol açmıştır. Eş-hassaslaştırılmış nanokristalin  $TiO_2$  filmi, görünür tüm aralıkta etkileyici bir foto-akım tepkisi gösterdi ve olaydaki foton-elektron dönüşüm etkinliklerinin  $>90\%$  olması sağlandı (Yella vd., 2011).

Lee ve arkadaşları,  $Al_2O_3$  ayırıcı katmanı ortadan kaldıran bir başka ortak duyarlaştırma yöntemi önerdiler. Yöntemlerinde organik boyaların mezogözenekli bir  $TiO_2$  filmine seçici olarak konumlandırılması, ilk önce kolon kromatografisinin çalışma prensibini taklit ederek gerçekleşti. Tekli bir filmde üç farklı boyayı konumlandırmak için boyaların sırayla adsorbe edilmesi gerçekleştirildi. İşlem oldukça karmaşık olmasına rağmen, avantajlar belirgindi. Birbirleri arasındaki etkileşimi önlerken, mezo-gözenekli  $TiO_2$  filminde istenen yerde organik boyaların konumlandırılmasını kolaylaştırır. Latter, Miao ve arkadaşları çok tabakalı foto-anot ( $TiO_2$  / boya-1 / transfer  $TiO_2$  / boya-2) imal etmek için uygun bir yol olan bir film-transfer tekniği geliştirdi. Üretilen foto-anot, % 11.5' lik mükemmel bir cihaz verimliliğine ulaştı (Miao vd., 2011).

### **2.1.2 Yüzey Mühendisliği**

Boya hassaslaştırılmış güneş pillerinin (DSSC) çalışması, bir dizi ilginç ara yüzey şarj transfer işlemini içerir. DSSC'lerde, arayüzey enerjik ve kinetik, elektrolit geçirgenli nanoporoz  $TiO_2$  anodunun büyük iç yüzey alanı sayesinde geleneksel güneş pillerinden çok daha önemlidir (Gregg BA., 2004). İki arayüz, yani  $TiO_2$  fotoanot / elektrolit ve FTO alt tabaka / elektrolit, elektron rekombinasyon hızını etkiler. Daha düşük ışık yoğunluklarında, maksimum güç noktası veya açık devre şartlarında, elektrolit içindeki tri-iyodür ile elektron rekombinasyonunun baskındır. FTO alt tabakası-elektrolit arayüzünde elektron rekombinasyonunu bastırmak için ortak bir yaklaşım, nanoporoz  $TiO_2$  filmi tarafından kapsanmayan açıkta bırakılmış FTO yüzeyini en aza indirmek için ince bir  $TiO_2$  kompakt tabaka kullanmaktır.

İnce bir  $TiO_2$  kompakt tabaka (yaklaşık 100 nm) flor katkılı kalay oksit (FTO) camında bir daldırma kaplama tekniği ile kaplanabilir. Tabaka  $TiO_2$  'nin FTO yüzeye yapışmasını etkili bir şekilde geliştirdi, daha büyük bir  $TiO_2$  / FTO temas alanı sağladı ve redoks elektroliti ve iletken FTO yüzeyi arasındaki doğrudan teması bloke ederek elektron rekombinasyonunu azalttı. Darbeli lazerle biriktirme, ticari bir FTO

alt katmanı üzerine bir Nb katkılı  $\text{TiO}_2$  (NTO) kompakt tabakanın yerleştirilmesi için bir başka yöntemdir.  $2,1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 'lik bir elektriksel direnç ve 80 nm'lik bir kalınlığa sahip anataz fazlı NTO katmanı, FTO ve  $\text{TiO}_2$  NP filmi arasında omik bir temas oluşturarak ara yüzey direncini azalttı (Lee vd., 2009) Karanlık akımın başlangıcındaki olumlu kayma ve yavaş Voc bozunması, geri elektronların transferinde bir bastırma olduğunu gösterdi.

Yarı iletken ve FTO alt katmanı arasındaki iletken teması arttırmak için kompakt bir katmanın kullanılması fikri ZnO bazlı boya hassaslaştırılmış güneş pilleri (DSSC) için de geçerlidir. Guan ve arkadaşları Flor katkılı kalay oksit (FTO) alt tabaka ve bir mezo-gözenekli ZnO tabakası arasındaki arayüzde bir folyo elektrota bir sol-jel yöntemi ile hazırlanmış bir ZnO kompakt katmanı getirdi. Çıplak FTO alt tabakasınıninkine ( $11.57 \Omega$ ) kıyasla ZnO (0.1 M) / FTO hücresi numunesinin ara yüzey direncinin önemli ölçüde düşük ( $6.77 \Omega$ ) olduğu bulundu (Guan vd., 2012). Huang ve arkadaşları  $\text{TiO}_2$  esaslı DSSC'ler üzerinde ZnO kompakt tabaka ve  $\text{TiCl}_4$  sonrası işleme arasındaki sinerjik etkileri de gözlemledi.  $\text{TiCl}_4$  sonrası işlem, ZnO kompakt tabakayı iki işlevli bir tabakaya dönüştürdü: sadece elektron elektronuna geri dönüşümünü bastırmakla kalmadı, FTO /  $\text{TiO}_2$  ara yüzey direncini düşürdü, aynı zamanda,  $\text{TiO}_2$  katmanında elektron transferini daha da kolaylaştırmak için bol Zn elementi  $\text{TiO}_2$  kaplamaya dağıtıldı (Huang vd., 2012).

$\text{TiO}_2$  foto-anot / elektrolit arayüzünde,  $\text{TiO}_2$  filmler üzerinde izolasyon katmanlarının ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{ZrO}_2$  gibi) uygun bir kaplamanın arayüzey rekombinasyon dinamiklerini geciktirdiği gösterilmiştir. Bu metal oksitlerin iletim band kenarının hem  $\text{TiO}_2$  iletim band kenarına hem de boya uyarılmış durum oksidasyon potansiyeline (ESOP) kıyasla daha negatif olması önemlidir. Bu nedenle, metal oksit üst katmanları, hem elektron enjeksiyonu hem de yük elektron rekombinasyon reaksiyonları için fiziksel engel katmanları olarak işlev görebilir (Palomares vd., 2003). Son zamanlarda, Elbohy ve arkadaşları DSSC'lerdeki bir vanadyum pentoksit ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) izolasyon tabakasının verimlilikte % 8.78' den % 9.65' e önemli bir artışa neden olduğunu bildirdi. Ayrıca, çıplak  $\text{TiO}_2$ 'ye kıyasla, siklik voltametri analizinde artmış bir  $\text{TiO}_2$  /  $\text{V}_2\text{O}_5$  kapasitansı gözlenmiştir. Kapasitansındaki bu artış, Fermi seviyesinin pozitif olarak kayması olduğu yorumlandı (Elbohy vd., 2015).

Yalıtkan üst tabakanın rolü SnO<sub>2</sub> esaslı DSSC' lerde kritik olmasına rağmen, yalnızca marjinal performans artışı, mezo-gözenekli TiO<sub>2</sub> esaslı numunede beklenebilir. SnO<sub>2</sub>, düşük elektron iletim bandı nedeniyle redoks elektrolitindeki delikler tarafından foto eksitasyon elektronlarının rekombinasyonuna eğilimli, yüksek elektron mobilitesi için TiO<sub>2</sub>' den avantajlıdır. Bu eksikliği gidermek için bir çözüm, bir çekirdek-kabuk yapısı oluşturmak için yalıtıcı üst katmanı birleştirmektir. SnO<sub>2</sub> çekirdeği ve TiO<sub>2</sub>, MgO ve CaCO<sub>3</sub> gibi daha yüksek CB' ye sahip bir metal oksit yarı iletkeni kabuğu oluşturur (Wali vd., 2015).



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Numune Hazırlama ve Temizlik Prosesi

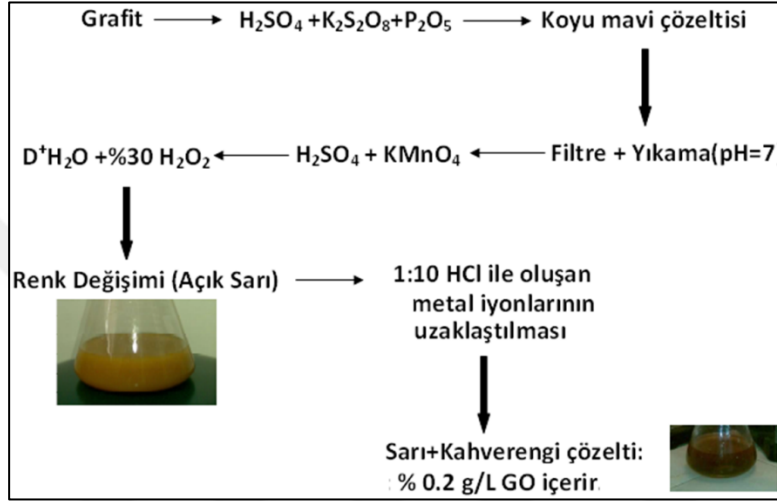
Deneyde kullanılan FTO yarı iletken camı 2cm x 2cm ebatında kesilir. Grafen, TiO<sub>2</sub> ve ZnO nano yapılarının FTO yarı iletken cam üzerine saf bir şekilde büyütülebilmesi için numune temizlik prosesi ilk adım olarak gerçekleştirilmelidir. Bu proses numunenin yabancı maddelerden arındırılması için önemlidir. Öncelikle FTO taban malzemesinin iletken yüzeyi ohmmetre ile belirlenir. FTO'nun iletken yüzeyi üstte kalacak şekilde beher içine yerleştirilir. Kimyasal sıvı olarak trikloretilen, aseton, metanol kullanılır. Beher içinde bulunan FTO üzerine deiyonize su eklenerek 5 dk bekletilir. Bu sürenin ardından deiyonize su boşaltılır. Dana sonra trikloretilen-deiyonize su-aseton-deiyonize su-metanol-deiyonize su sırası ile behere eklenerek 5'er dakikalık periyotlarla bekletilir ve boşaltılır. FTO yarı iletkeni temizleme işlemi tamamlanır. Alt taban olarak kullanılan FTO yarı iletkenin ne kadar temiz olması sağlanırsa filmlerin büyütülmesi de o kadar kaliteli olur.

- **Çizelge 3.1:** Numune temizlik prosesi.

<b>Bekletilen Sıvı</b>	<b>İşlem Süresi</b>
Deiyonize Su	5 dk
Trikloretilen	5 dk
Deiyonize Su	5 dk
Aseton	5 dk
Deiyonize Su	5 dk
Metanol	5 dk
Deiyonize Su	5 dk

### 3.2 Hummers Metodu ile Grafen Sentezi

Büyük ölçekli elverişli bir yöntem olan Hummers metodu, Grafen oksidin eldesi için uygulanabilir. Şeki 3.1’de gösterildiği gibi hummers yöntemi potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ve sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bileşimini kullanır(Hanifah, 2015).



Şekil 3.1: Hummers metodu ile grafen sentezi.

Hummers Metodu ile grafen sentezi aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmiştir;

- 0,1g katı grafen tartılır
- 5ml DMF (dimetil formait) behere eklenir
- 0,1g katı grafen beher içerisine ilave edilerek
- Çözünmenin tam sağlanması için beher, 30dk süre ile ultrasonik banyoda bekletilir

### 3.3 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, normal şartlar altında nispeten çözünmeyen maddeleri çözmek, kristal yapı elde etmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya minarelleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır.

Su, doğadaki en önemli çözücülerden biridir ve hidrotermal şartlar altındaki reaksiyon ortamında kullanımı avantaj sağlar. Su kullanımının en önemli avantajlarından biri çevreye zararsız ve ucuz olmasıdır. Ayrıca, yüksek basınç ve sıcaklıkta katalizör veya minareleştirici özelliklerini gösterebilir. Su uçucu özellikte olması nedeni ile numuneden kolay bir şekilde uzaklaştırılabilir. Bu yöntemin dezavantajları, pahalı otoklav sisteminin kullanılması ve uzun zaman gerektirmesidir.

Hidrotermal yöntemin avantajları;

- Saf, daha büyük ve dislokasyon içermeyen tekli kristallerin üretimi
- Çözeltinin erime noktası altındaki bir sıcaklıkta kristal büyümesine yardımcı olması
- Yavaş büyüme hızı ile izotermal şartlarda düşük konsantrasyonda kalitesi kristaller vermesi
- Sıcaklık, pH şartları kontrol edilebilebilmesi
- Taneciklerin sentezi kapalı ortamda gerçekleştiğinden kullanılan çözücü miktarında azalma olmasıdır.

Hidrotermal kristal büyümesi için yüksek sıcaklık, yüksek basınç aparatları otoklav olarak adlandırılır. Temel tip otoklavlar basınç, sıcaklık ve hacmine göre sınıflandırılabilirler. En çok kullanılan otoklavlar inorganik katılar ve organik-inorganik hibrit materyallerin sentezlenmesi için kullanılanlardır. Şekil 3.2'de bir otoklav içerisinde hidrotermal kristal büyütme tekniği şematize edilmiştir. Cihaz, bir çelik silindir, teflon kap, baskı diski ve çelik kapaktan oluşmaktadır.



Şekil 3.2: Otoklav cihazının şematik gösterimi.

Reaktörler sürekli veya programlı etüve yerleştirilir (Şekil 3.3). Etüv istenilen sıcaklığa ayarlanılarak uygun koşulların sağlanması ile elde edilecek numune için gerekli parametrelere ulaşılmaya çalışılır. Çözeltinin pH değeri, giriş maddelerinin sitokiyometrik oranları, sıcaklık ve süre vb. parametrelerdir (Whittingham, 1998).



**Şekil 3.3:** Hidrotermal reaksiyon etüvü.

### **3.3.1 Deneyin yapılışı**

#### **3.3.1.1 FTO/Grafen üzerine TiO<sub>2</sub> nanoyapıları büyütme işlemi**

FTO üzerine büyütme işlemi için öncelikle iletken yüzey ohmmetre ile belirlendi. Direncin görüldüğü yüzeye iletken yüzey denir. İletken yüzey üst kısımda kalacak şekilde beher içerisine cımbız yardımıyla alındı ve Çizelge 3.1’de anlatılan numune temizleme prosesi gerçekleştirildi.

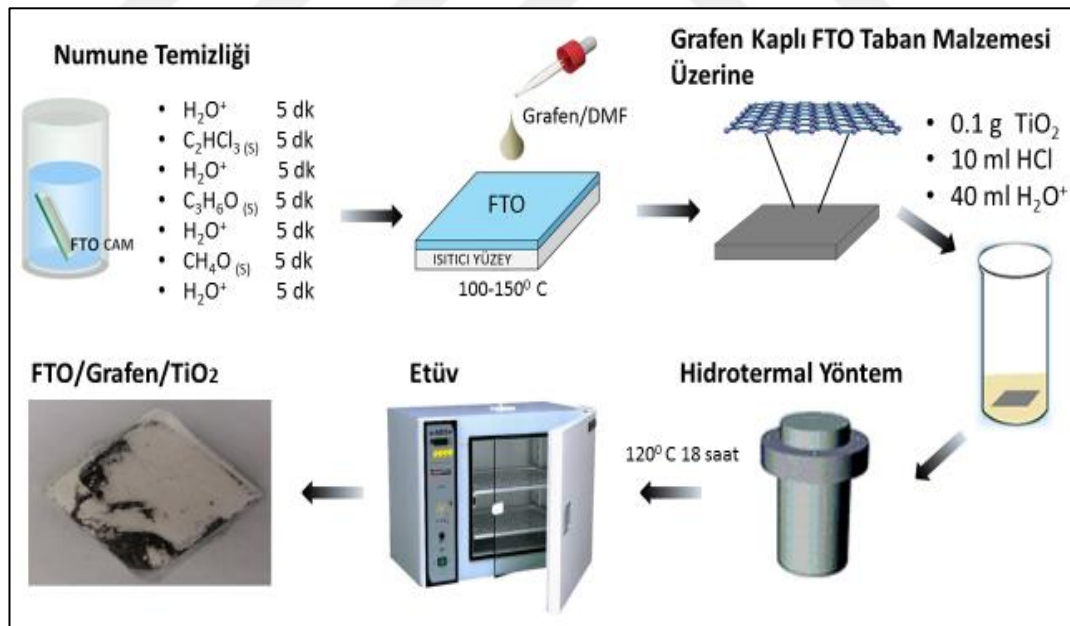
Temizleme işleminden sonra büyütme işlemi aşağıdaki adımlar izlenerek yapıldı;

- Temizlenen FTO 100-150°C’deki hot plate (ısıtıcı tabla) üzerine konuldu.
- Hot plate üzerindeki FTO’nun iletken yüzeyine pipet yardımı ile 2ml grafen/DMF çözeltisi damlatıldı ve çözücüsünün buharlaşması sağlandı. Daha sonra FTO soğumaya bırakıldı.
- Grafen kaplı FTO iletken yüzey üste gelecek şekilde teflon kap içerisine cımbız yardımı ile alındı.
- 0,1 gr TiO<sub>2</sub> hassas tartıda ölçüldü. Beher içerisine 40 ml H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> konularak, tartılan TiO<sub>2</sub> üzerine ilave edildi.
- Beher içerisindeki TiO<sub>2</sub>-deiyonize su karışımı, yavaş bir şekilde teflon içerisine döküldü.



- Çeker ocakta 10 ml HCl teflon kap içine ilave edildi ve teflon kabın kapağı kapatıldı.
- Teflon kap otoklav içerisine yerleştirildi. Emniyet silindiri, emniyet kapağı kapatılarak vidaları sıkıldı.
- Otoklav 120°C' deki etüve 18 saat süre bekletilmek üzere bırakıldı.
- Bu sürenin sonunda etüvden çıkarılan otoklav, çeker ocakta 45 dk süre ile soğutulmaya bırakıldı.
- Soğuyan otoklav çeker ocakta kontrollü bir şekilde açılarak pipet ile içerisindeki atık sıvı alındı.
- FTO/grafen/TiO<sub>2</sub> numunesi cımbız yardımı ile dikkatli bir şekilde alınarak kurumaya bırakıldı.
- 310°C' de tavlama işlemi hot plate üzerinde yapıldı.

Kuruyan FTO/grafen/TiO fotokatodu, verimliliğinin ve kalitesinin ölçülmesi için çeşitli analizlere hazır hale getirildi.



Şekil 3.4: FTO/Grafen üzerine TiO<sub>2</sub> nanoyapıları büyütme işlemi.

### 3.3.1.2 TiO<sub>2</sub> Gözenekli/ZnO Nanotel Tandem Nano Yapıların Sentezi

Nano-porous TiO<sub>2</sub> yarıiletkeni hazırlamak için;

- 0.2 gram TiO<sub>2</sub>, 20 ml HCl ve 40 mL D<sup>+</sup>H<sub>2</sub>O bir çözelti kabında hazırlanacaktır.
- Hazırlanan çözelti ve grafen kaplı FTO taban malzemesi teflon-çelik otoklav içerisine 175 °C de 24 saat bekletildi.
- Numune, 24 saat sonra otoklav içerisinden çıkartılarak nitrojen ile kurutuldu.

ZnO Nanowires Filmlerin Hidrotermal Metotla Edilmesi:

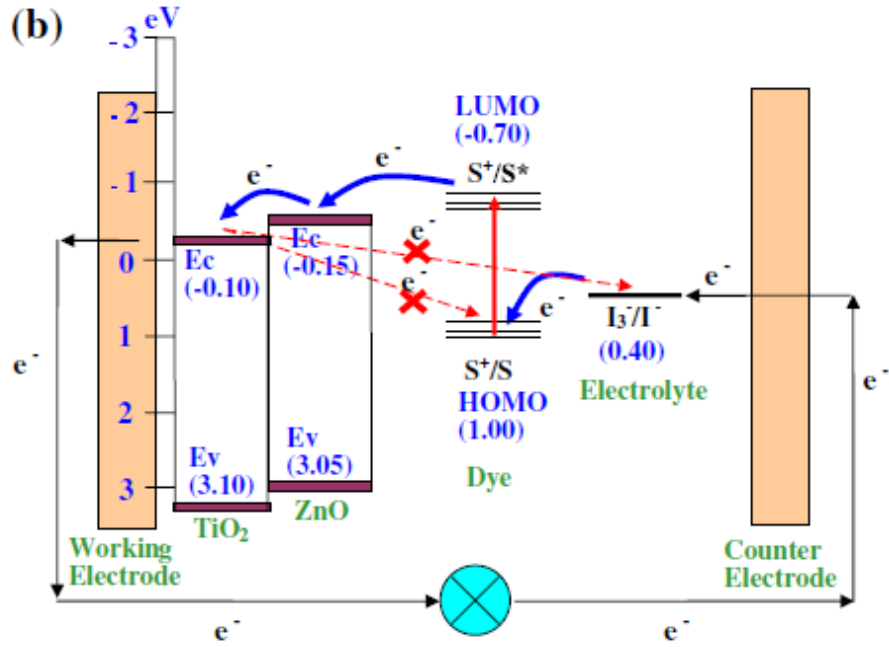
Grafen taban malzemesi üzerine TiO<sub>2</sub> mesoporus yapılar büyütüldükten sonra tandem nano yapıları oluşturmak için ZnO nanowires yapılarında hidrotermal yöntemle porus yapıların üzerine büyütüldü. ZnO nanowires'ların büyütme işlemi detaylı olarak "One-Dimensional ZnO Nanowires Dye Sensitized Solar Cell" adlı makalemizden (Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 13, 333–338, 2013) elde edilebilir.

- Çelik otoklav içerisine 10 mM Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O bileşiği, 40 mL D<sup>+</sup>H<sub>2</sub>O ve %38 seyreltik amonyak çözeltisi hazırlandı..
- Hazırlanan çözelti ve grafen taban malzemesi teflon-çelik otoklav içerisine 175 °C de 24 saat bekletildi.
- 24 sonra numune otoklav içerisinden çıkartılarak nitrojen ile kurutuldu.

### 3.3.1.3 DSSc Fabrikasyonu

Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi, grafen kaplı FTO taban malzemesi üzerine bir boyutlu (1D) ZnO nanowires yapılar TiO<sub>2</sub> mesoporus yarıiletkeni içerisine dikey olarak büyütülmüştür (Şekil 2.1). Büyütme işleminin ardından 0.5 cm<sup>2</sup> aktif tabaka kalacak şekilde grafen taban malzemesi üzerinden sıyrıldıktan sonra boya (N3,N714, Z907) adsorblama işlemine tabi tutularak DSSC fabrikasyonu için hazır hale getirilmiştir. 1.5cm x 2 cm boyutundaki Pt kaplı ve ortasında 0.5 cm yarıçapında delik bulunan Pt: F:SnO<sub>2</sub> karşıt elektrot yüzeyleri bir birine bakacak şekilde sandviç geometrisinde bir araya getirilmiştir. Ayrıca Pt: FTO karşıt elektrod'a alternatif olarak sentezlenen grafen nanotabaklarda karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. İki

elektrot bir birine şeffaf termoplastik polimer kullanılarak yapıştırılmıştır. Hem çalışma elektrotun hem de karşıt elektrotun 1cm'lik kısımları ölçüm ve karakterizasyon için dışarıda bırakılmıştır. Elektrotlar 150<sup>0</sup>C'deki ısıtıcı üzerinde, yüzeye karşıt elektrot temas edecek şekilde 10 sn hafif bastırılarak tutulur. Termoplastik polimer 100<sup>0</sup>C'nin üzerinde erimeye başlamakta ve iki elektrot bir birine çok iyi yapışarak arada I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub> elektrolit için 20 µm genişliğinde bir boşluk kalmaktadır. Hazırlanan elektrolit hücre içerisine enjekte edilerek vakum altında yaklaşık 5 dakika bekletilmektedir. Vakum çemberinden çıkarılan hücrenin Pt kaplı elektrolit üzerindeki delik bir parça Al kaplı termal plastik ile kapatılarak güneş hücresi fabrikasyonu tamamlanmıştır.

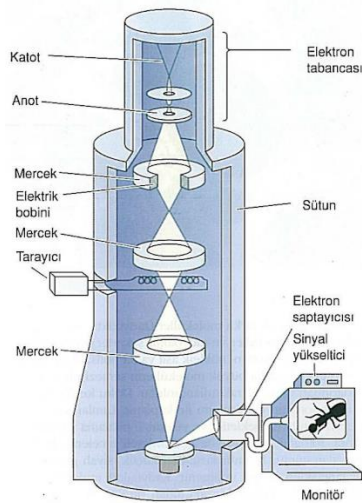


**Şekil 3.5:** TiO<sub>2</sub> nano yapılar üzerine ZnO yarı iletkeninin büyütülerek DSSC üretimi şematik olarak gösterimi.

### 3.3.2 Karakterizasyon Teknikleri

#### 3.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlar ile küçük alan yüzeyinin taranmasını gerçekleştirir. 1930'lu yıllarda Manfred von Ardenne tarafından geliştirilmiştir. Yüzeyden yayılan ikincil(secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, en sık kullanılan yöntem olmakla beraber yüzeyin topografik yapısıyla alakalı bir görüntü elde etmeyi sağlar. İkincil elektronlar, gelen elektronlar ile iletkenlik bandındaki zayıf bağlı elektronlar veya valans elektronları arasındaki elastik olmayan (enerji transferine yol açan) çarpışmadan dolayı meydana gelir ve bu elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımı ile toplanıp, numunenin tarama sinyali konumu ile ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. Elektronların numune ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan diğer elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgesinden (yaklaşık 350 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjiye sahip elektronlar, fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından dolayı genellikle katıhal dedektörleri (quadrant foto dedektörleri) ile tespit edilir. Bu dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Bu elektronlar incelenen numunenin kompozisyonu hakkında bilgi verirler [9].

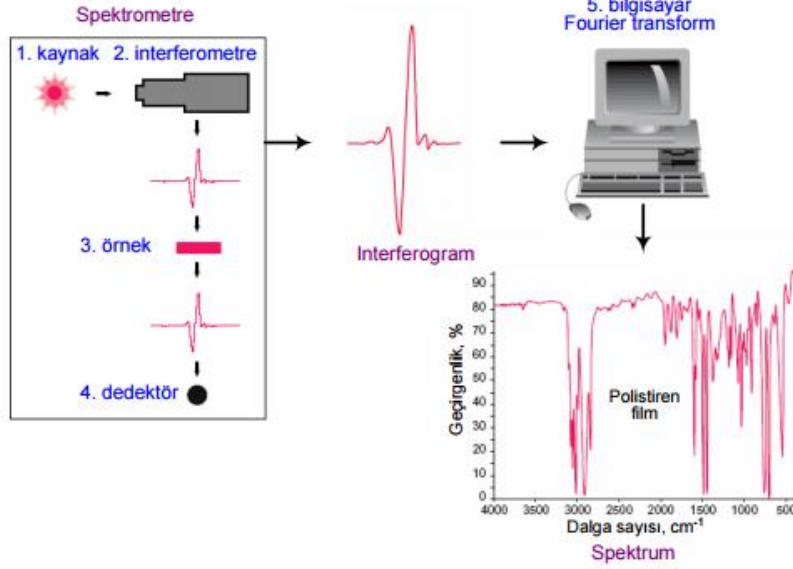


Şekil 3.7: Taramalı elektron mikroskobunun şeması [10].

Taramalı elektron mikroskopunu üç temel kısımdan meydana gelmektedir. Bunlar optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. “Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uyguladığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.” Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Dedektörler ise ikincil ya da geri saçılan elektronları toplar ve onları bir sinyal olarak bilgisayar ekranına gönderirler [11].

### **3.3.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)**

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. Molekülün titreşim hareketleri tarafından IR ışınları soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde zamanın bir fonksiyonu olarak ışın şiddeti alınır. Her dalga boyu için ayrı ayrı tarama yapmak gerekli değildir. Hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir [12]. Bu yöntem sayesinde, moleküler bağ karakterizasyonu yapılır. Katı, sıvı, gaz veya çözelti halinde olan organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir.



**Şekil 3.8:** Bir örneğin FTIR analiz prosesi [13].

Siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan kızılötesi ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir. Burada örneğin özelliğine ve analiz tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer. Dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir. Burası Fourier transformasyonunun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir [13].

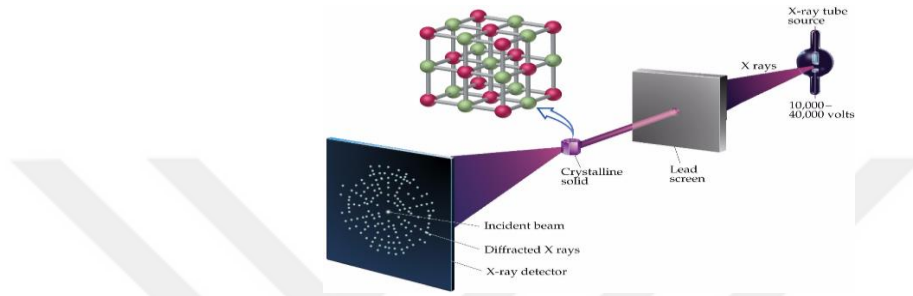
### 3.3.2.3 UV-Vis Spektrofotometresi

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işık şiddetinin azalması absorblamanın arttığını göstermektedir. UV-Vis spektroskopisi genel olarak çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerinin ölçümünde kullanılmaktadır. Birçok molekül Ultraviyole veya görünür dalgaboylarını absorplar ve farklı moleküller farklı dalga boylarını absorplar

### 3.3.2.4 X Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)

XRD, optik mikroskop yöntemleri ile belirlenemeyen, çok küçük tane boyutuna sahip numunelerin kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılır. X-ışını

difraksiyon spektroskopisi, Ultraviyole ışınından çok daha fazla kuvvetli, Gamma ışınından daha zayıf enerjili X-ışını kullanılarak yapılır [15]. Bu yöntemde her bir kristalin, atomlarının kristale özgün dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir halde kırması durumuna dayanır. Numunenin kristal fazı için kırınım profilleri, parmak izi tanımlar gibi o kristali tanımlar. Bu analiz sırasında numune tahribe uğramaz. XRD ile sıvı, toz, kristal ve ince filmlerin, polimerlerin vb. numunelerin çok az miktarlarının dahi nitel ve nicel analizleri yapılabilir. Şekil 3.9'da XRD cihazının çalışması şematize edilmiştir.



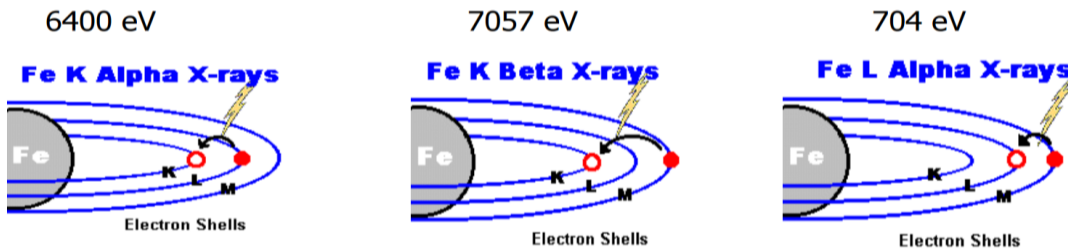
Şekil 3.9: XRD cihazı çalışma prensibi [16].

X-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristalde kırınıma uğrar. Kırınıma uğramış ışına belirli doğrultularda odaklanır. Doğrultular kristalin katmanlarından yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişimi temsil eder. Oluşan kırınım deseni fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Aydınlık noktalar Laue desenleri adını alır. Numunenin kristal yapısı bu noktaların parlaklıkları ve aralarındaki mesafenin analizi ile tespit edilir. Hanavalt metodu ile XRD analizinde piklerin  $2\theta$  açıları  $d$  (Å)'ye çevirilerek pik şiddetleri,  $(I)$ 'nin  $I/I_1$  oransal değerini hesaplanır. En güçlü üç kırınımı seçilir. Güçlü kırınım profilinin aynı faza olduğunu kabul edilir. İndeks kitabından bu 3 güçlü kırınım ( $d$  (Å),  $I/I_1$ ) kombinasyonu araştırılır. İndeks kitabında olup olmadığı kontrol edilir. Değilse 3 güçlü kırınım seçilir. Eğer mevcutsa JCPDS (Kristallerin toz kırınım standartları ortak komitesi) ile tam uyum olmasına bakılır. Uyum yok ise tekrar 3 güçlü kırınım seçilir; uyum var ise numunenin bünyesindeki bilinmeyen mineral (faz) tanımlanmıştır. Böylece tanımlama bitmiştir. Tanımlanmamış pikler mevcut ise, tanımlanmamış pikler işaretlenerek en güçlü kırınım seçilmesi adımından devam edilir [16].

### 3.3.2.5 Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi (EDAX)

Enerji dağılımlı X-ışını analizi 0-30 keV enerji aralığında çalışır. Numunenin elementel analizi için kullanılır. Bu teknikle hemen hemen her elementin analizi yapılabilmektedir [17].

EDAX analizinde numune yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarpar ve, yüzden bazı elektronlar kopar. Kopan elektronlar iç yörüngedeki orbitallere ait ise, atomlar kararsız hale gelir. Dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallere doğru hareket ederek boşlukları doldurur. Dış yörüngedeki elektronlar iç orbitallerdeki elektronlara göre daha yüksek enerjiye sahiptirler. Bu yüzden dış orbital elektronları, bu işlem sırasında bir miktar enerji kaybederlerken X-ışını teşkil eder (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Demir atomu orbitaller arası elektron geçişi [11].

Oluşan X-ışınları belli bir enerjiye ve dalga boyuna sahiptir. Bu özellikler hem atomla hem de bu atomun yörüngelerinin alışverişi ile ilgilidirler. EDAX cihazı içerisindeki numuneden teşkil eden X-ışınları, dedektör ile tespit edilir. Valans bandından iletkenlik bandına geçen elektronlar, elektrik sinyaline çevrilir. Bir numunede ihtiva eden elementlerin yüzdeleri, EDAX analizi sonucunda ortaya çıkan grafikteki element piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır [11].

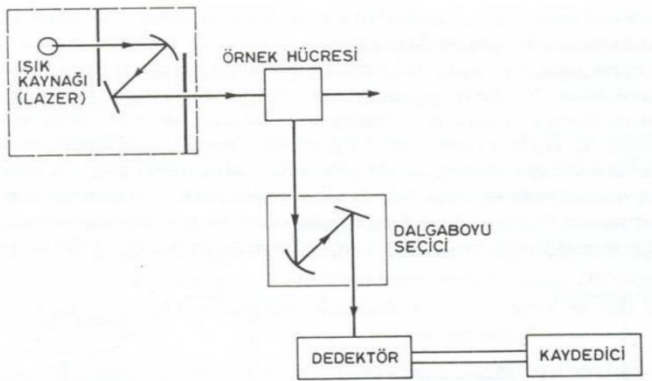
### 3.3.2.6 Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi cihazı numunedeki molekül bağlarının, ışığı elastik olmayan şekilde saçması ile çalışır. Bu yöntem ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Saçılan ışıkta enerji fazlalığı veya azlığı oluşur. Işığın dalgaboyunda oluşan bu farka “Raman kayması” denir. Oluşan fark ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Işın-numune etkileşimi sonrasında moleküldeki enerji düzeyi artıyor ise, saçılan ışımalara “stokes hatları” adı verilir. Eğer saçılan ışığın kısmının enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine



eşit olur ise bu saçılma olayına “Rayleigh saçılması” denir. Numunedeki bir molekülün Raman saçılması teşkil etmesi için, etkileşim sırasında geçici polarlanma gerekir (dipol moment oluşumu). Kızılötesi inaktif olan maddeler, Raman olarak aktif olabildikleri için her iki yöntem birlikte kullanılmalıdır. Raman spektroskopisi ile katı, sıvı, gaz örnekler incelenebilir ve nitel analiz yapılır. Işık kaynağı olarak genellikle helyum, neon lazeri kullanılmaktadır[18].

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi Raman spektroskopisi cihazı bir lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre’den oluşmaktadır. Cihazın ışık kaynağından çıkan lazer ışını, filtre edilerek monokromatik (tek renk) ışın halde örnek üzerine odaklanır. Monokromatik ışın numune üzerinden saçılarak aynı yoldan geri dönüp ikinci lensten geçer. Son olarak ışın tekrar odaklanır. Odaklanan son ışın cihazın spektrograf kısmına gönderilir. Yayınlanan ışın dalgaboyunun pozisyonuna göre analiz edilir. Sistem dedektörü, yayınlanan bu sinyali dalgaboyu pozisyonunun bir fonksiyonu olarak okur.



Şekil 3.11: Raman spektroskopisi cihazının şematik gösterimi [18].

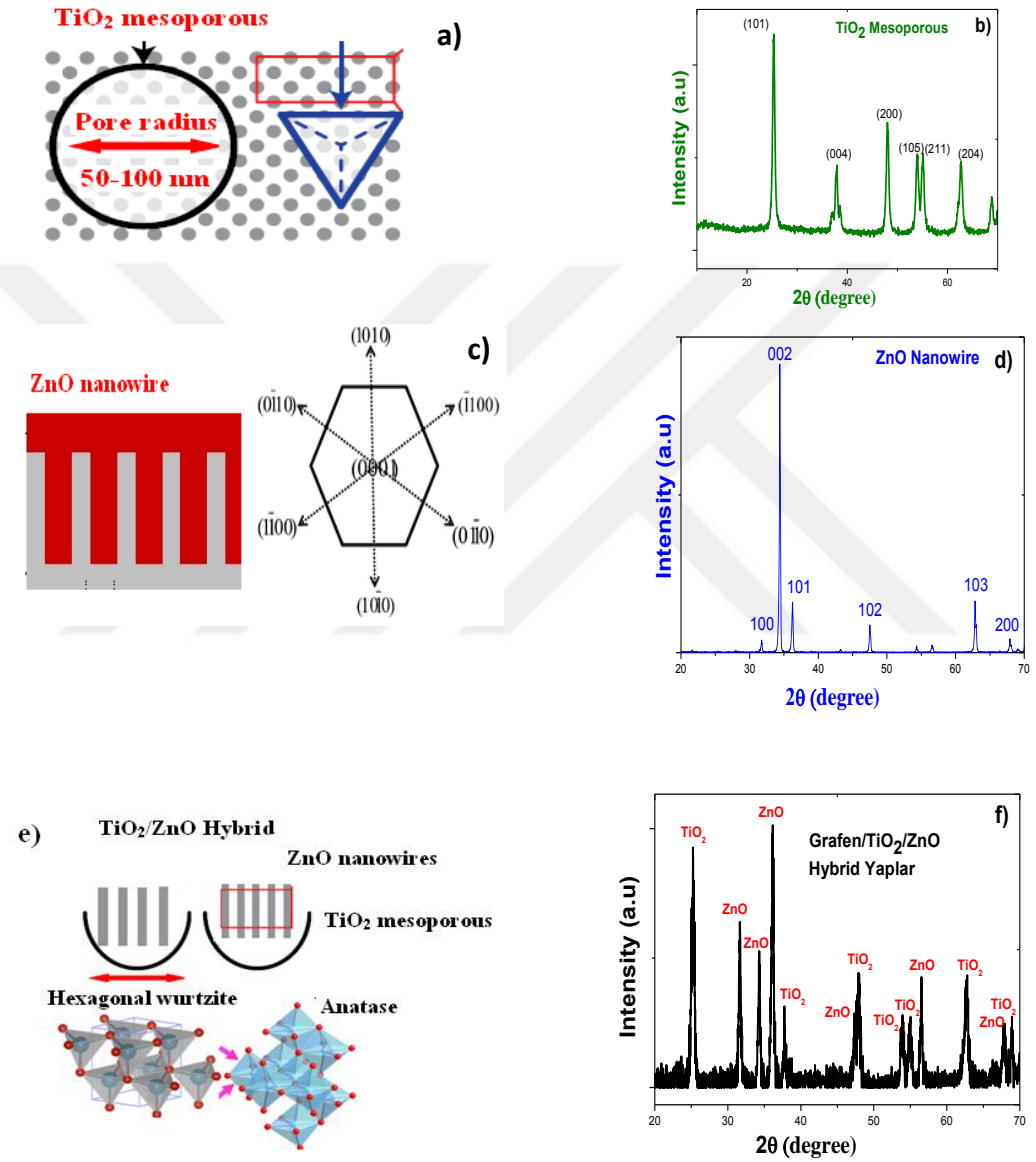
### 3.3.2.7 J-V (Akım yoğunluğu-Voltaj) Karakterizasyonu

J-V karakterizasyonu cihazı yarıiletken materyallerin ve bu malzemeler ile yapılmış olan diyot, transistor gibi elektronik aygıtların akım yoğunluğu, gerilim parametrelerinin belirlenmesinde kullanılır. Analiz sonucunda cihaz, Voc, Isc, FF ve  $\eta$  verilerinin elde edilmesini sağlayan bir J-V grafiği çıktısı verir. J-V ölçerde test edilecek numunenin bağlantıları mevcut bağlantı kutularına uygun olarak hazırlanmalıdır. Işığa duyarlı numuneler mevcut kutulara girebilecek büyüklükte yada ışık yalıtımı yapılmış olarak hazırlanmalıdır [19].



## 4. KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ SONUÇLARI

### 4.1 XRD Sonuçları



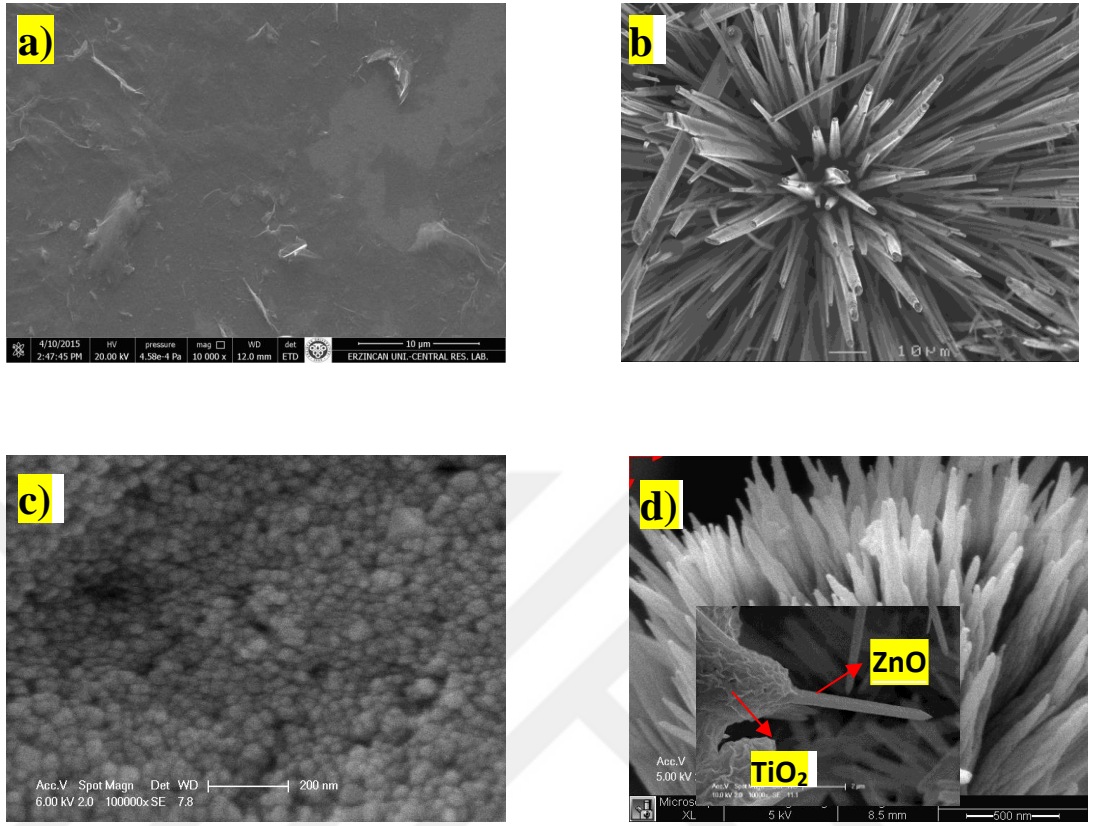
Şekil 4.1: TiO<sub>2</sub>, ZnO ve TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit filmlerin XRD karakterizasyonu.

Büyütülen numunelerin kristal yapılarını belirlemek için; X-ışınları saçılımı (XRD) (Rigaku D/Max-III C diffractometer)  $2\theta$  açısı değeri 20–80 arasında alınarak 1.54 Cu  $K\alpha$ , X-ışını kırınım spektroskopisi kullanılmıştır. Büyütülen filmlerin XRD ölçümleri alınarak kristal yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. 300 °C de 30dk tavlanan grafen kaplı FTO üzerine uygun şartlar altında büyütülen hibrit yapıların ve saf TiO<sub>2</sub> ve saf ZnO yarıiletkenlerinin XRD sonuçları Şekil 4.1 (a-b)'de açıklanmıştır. XRD sonuçları TiO<sub>2</sub> nano-yapılar için anatase yapıda olduğu ve tüm difraksiyon (kırınım) piklerinin literatürle (JCPDS No.65-5717) uyumlu olduğu gösterilmiştir. Difraksiyon piklerinin keskinliği filmlerin yüksek kalitede ve homojen olarak büyütüldüğünü ifade etmektedir. XRD karakterizasyonundan TiO<sub>2</sub> nano-yapıların (101) yöneliminde ( $2\theta=25.25^{\circ}$ ) yüksek şiddetli difraksiyon piki ve (004), (200), (204) ve (215)'de düşük şiddetli kırınım pikleri yüksek kristal kalitesinde ve anatase yapıda elde edildiği gösterilmiştir. Şekil 4.1 (c-d) ise ZnO nano-yapıların XRD karakterizasyonu gösterilmektedir. Yüksek şiddetli  $2\theta=34.46^{\circ}$ 'de (002) difraksiyon piki, hegzagonal yapısı ile ZnO yarıiletkeninin taban malzeme üzerine büyütüldüğü gösterilmiştir. Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO tandem nano-yapıların XRD sonuçları Şekil 4.1 (d-e)'de gösterilmiştir. XRD pikleri hem wurtzite hegzagonal hem de anatase yapıda olduğunu ve böylece taban malzeme üzerinde hibrit yapıların elde edildiği gösterilmiştir. Ortalama kristal boyutları Scherrer's formülüyle (101) ve (002) difraksiyon piki kullanılarak 15-30 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır.

## 4.2 SEM Sonuçları

Üretilen filmlerin yüzey yapıları hakkında bilgi edinmek için SEM (Scanning Electron Microscopy) ölçümleri yapıldı. Deneysel kısımda verilen ideal büyütme şartları altında büyütülen filmler için büyütme işleminden önce ve sonra alınan SEM sonuçları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekil'den de görüldüğü gibi, solda büyütme öncesi grafen üzerinde herhangi bir çekirdekleşme mevcut değildir. Büyütme işleminden sonra TiO<sub>2</sub>, ZnO ve TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit filmi için yüzeyde homojen bir büyümenin gerçekleştiği ve yoğun bir çekirdekleşmenin olduğu gözlenmektedir. SEM sonuçlarından grafen kaplı taban malzeme üzerinde TiO<sub>2</sub> mesoporous yapıların yüksek homojen ve dağılımla 30-50nm çapında elde edildiği ve bu mesoporous yapılar içerisine dikey sıralı ZnO nanowire yapıların büyütülmesi ile de hibrit

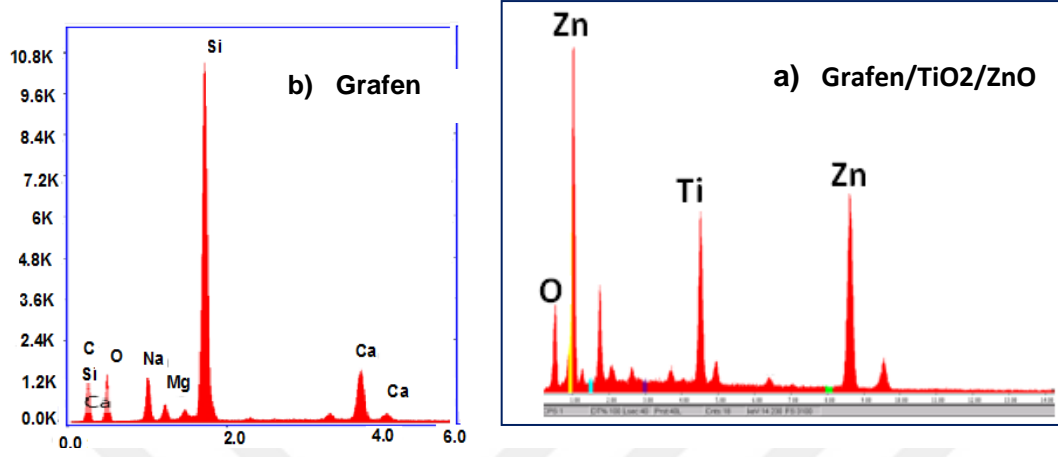
yapıların oluşturulduğu gösterilmiştir.



**Şekil 4.2:** a) Grafen, b) ZnO, c) TiO<sub>2</sub> ve d) Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların SEM görüntüleri.

SEM görüntülerinden dikey sıralı ZnO nano-yapıların 50-100 nm yarıçapında olduğu yaklaşık 10 µm uzunluğunda olduğu açıkça görülmektedir. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (aq) çözeltisi kullanılarak ve pH'ın yaklaşık olarak 11 (%28 ammonia) ayarlanması ile mesoporous yapıların içerisine büyütülebilmektedir. Grafen tabanlı hibrit yapıların kullanılması ile DSSC'ler için fotoanot oluşturulmuş ve yüksek miktarda boya moleküllerini absorplamaya yarayacak yüzey alanı artırılmıştır. Böylelikle DSSC'lerde hücre veriminin artırılacağı öngörülmektedir.

### 4.3 EDAX Sonuçları



Şekil 4.3: a) Grafen b) Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılarının EDAX sonuçları.

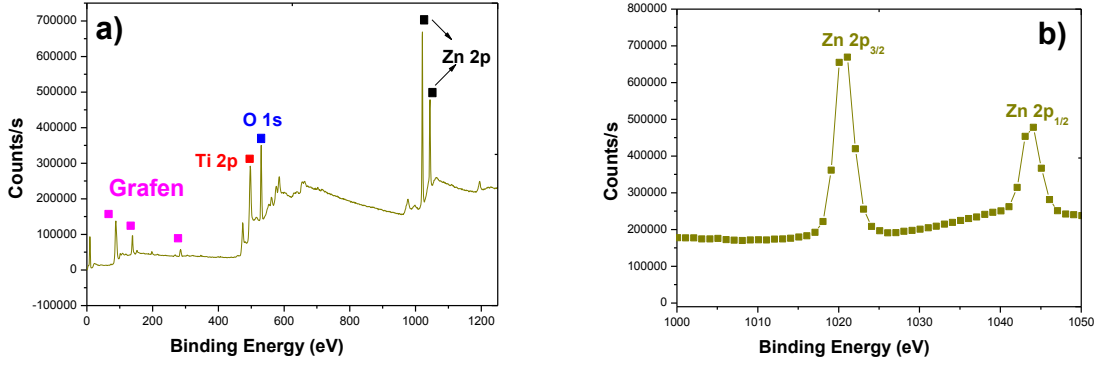
Çizelge 4.1: Grafen nano yapıların ve Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların EDAX analizi.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	43.64	57.31	354.76	9.87
OK	25.47	25.11	348.07	10.66
NaK	6.46	4.43	360.9	9.19
MgK	1.25	0.81	126.2	10.5
SiK	19.15	10.75	3685.37	4.24
CaK	4.04	1.59	690.53	2.42

Element	Wt%	At %
OK	21.06	50.18
CK	1.14	1.23
TiK	15.83	12.45
ZnK	61.97	36.14

Büyütülen hibrit filmlerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDX (Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi) analizleri yapıldı. Şekil 4.3.(a)'da grafen nanotabakaların kimyasal kompozisyonu açıkça gösterilmiştir. Şekil 4.3.(b)'de ise TiO<sub>2</sub> ve ZnO nano yapıların pikleri açıkça göstermiştir ki hibrit yapılar taban malzeme üzerine başarıyla büyütülebilmektedir. Ti bileşiğinin konsantrasyonuna bağlı olarak hibrit yapıda %15.83 TiK ve %61.97 ZnK belirlenmiştir. EDX sonuçları TiO<sub>2</sub> mesoporous yapıların içerisine ZnO nanowires'ların büyütüldüğünü net bir şekilde göstermiştir.

#### 4.4 XPS Sonuçları

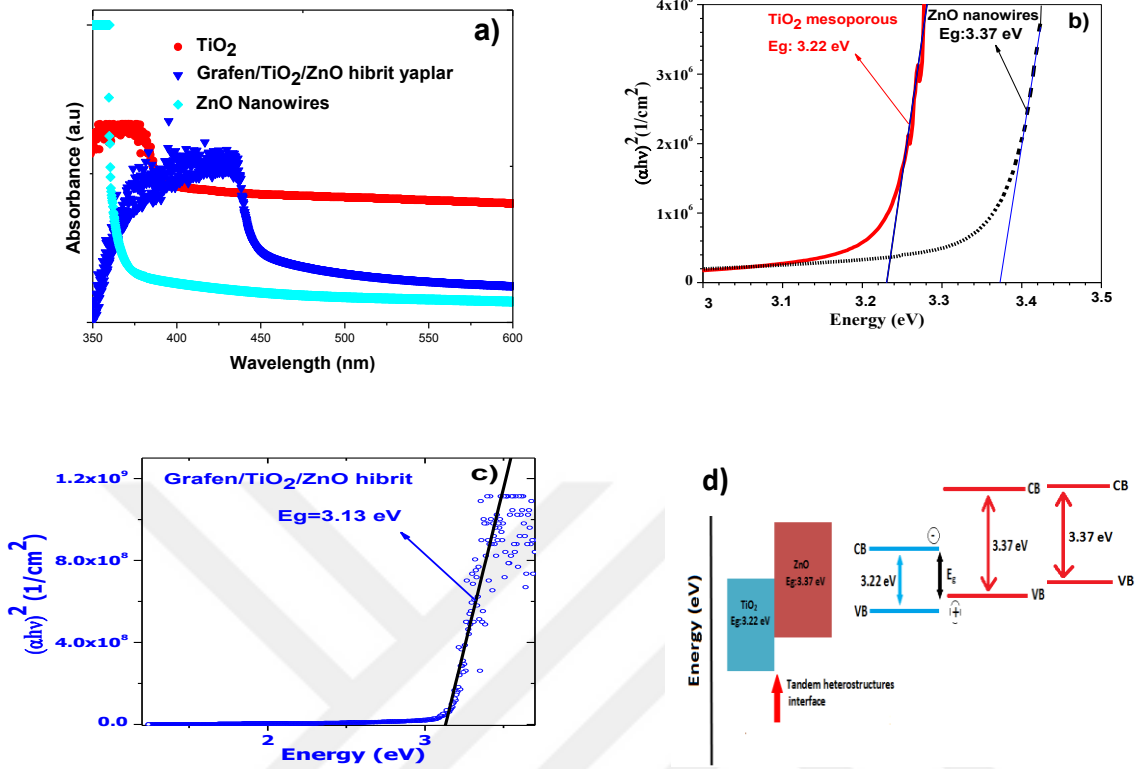


Şekil 4.4: Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların XPS karakterizasyonu.

Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi Şekil 4.4'te gösterilmiştir. 1020.86 eV ve 531.42 eV band enerjisindeki XPS pikleri Zn 2p<sub>3/2</sub> ve O 1 S ait olduğu belirlenmiştir. 473.501 eV'daki pikler ise TiO<sub>2</sub> yarıiletkenine ait olduğu ve böylelikle grafen taban malzemesi üzerinde Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların oluşturulduğu belirlenmiştir. Şekil 4.4(b)'de ise dar aralıklı gösterimle Zn 2p orbitallerinin varlığı belirlenmiştir.

#### 4.5 UV-Vis Soğurma Spektroskopisi Sonuçları

TiO<sub>2</sub>, ZnO ve Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların 250-900 nm dalgaboyu aralığındaki soğurma sonuçları Şekil 4.5 (a-d)'de gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninin 399 nm deki tek ve güçlü şiddetteki soğurma piki anatase yapının bant-kenarı soğurma emisyonuna atfedilir. 380 nm altındaki soğurma piki ise ZnO nanowires yapıların banttan banda geçiş olarak bilinen soğurma pikine atfedilir. Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların soğurma spektroskopisinden 410 nm'de bant kenarı emisyonu olarak bilinen ve kırmızıya kayma (red shift) olarak ifade edilen soğurma piki belirlenmiştir. Kırmızıya kayma hibrit yapılar için yüzey hallerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.5:** Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılar, TiO<sub>2</sub> mesoporous ve ZnO nanowires yapıların UV-Vis soğurma sonuçları ve soğurma katsayısı/enerji grafiği.

Soğurma spektroskopisi analizinden, optik bant aralığı  $E_g$  aşağıdaki denklemden elde edilmiştir.

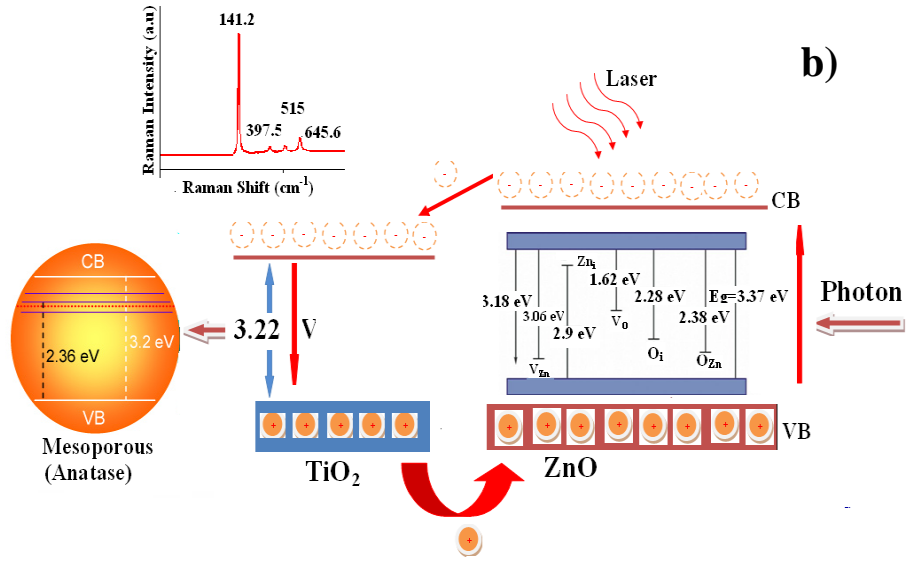
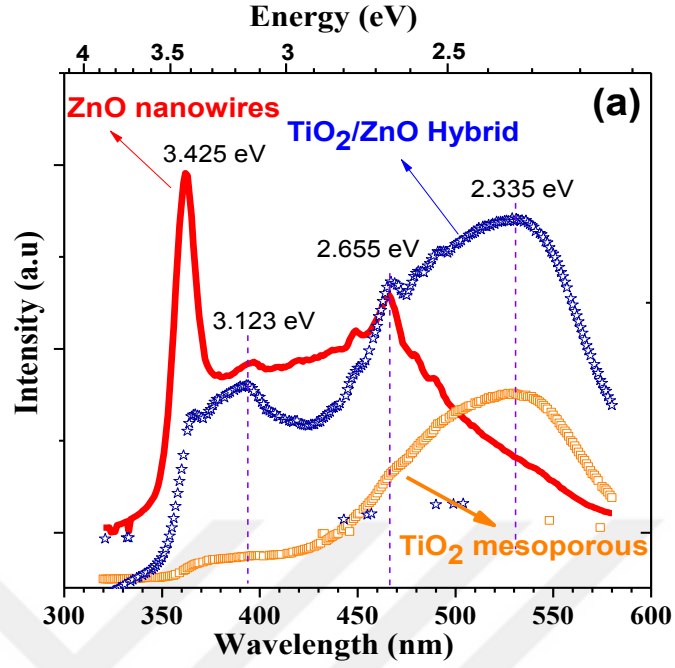
$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2}$$

$\alpha$ : soğurma katsayısı, A: sabit,  $E_g$ : Bant aralığı

Yasak bant aralığı ( $E_g$ ); Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılar, TiO<sub>2</sub> mesoporous ve ZnO nanowires yapılar için sırasıyla 3.13 eV, 3.22eV ve 3.37eV olarak belirlenmiştir. Hibrit yapıların bant aralığının diğer iki yarıiletkenin (TiO<sub>2</sub> ve ZnO) küçük olması TiO<sub>2</sub> yarıiletkenin optikal özelliklerinin ZnO ile modifiye edilmesine bağlı olarak değiştiği ve eksitasyon aralığının uzamasından kaynaklandığı gösterilmiştir.



#### 4.6 Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi Sonuçları



**Şekil. 4.6:** (a) Oda sıcaklığında TiO<sub>2</sub> mesoporous, ZnO nanowires ve TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların PL analizi, (b) Foton uyarılması ile TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların yük oluşumu ve ayrışmasının şematik gösterimi.

Hibrit yapıların, ZnO ve TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninin oda sıcaklığında PL spektroskopisi analizi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. ZnO nanowire 361 nm (3.4 eV)'de güçlü ultraviyole lüminesans bandı gösterir. Bu ultraviyole emisyon bandının ZnO

yarı iletkenlerde yakın bant kenarı emisyonu olarak adlandırılan valans bant ve iletkenlik bant arasındaki serbest eksitonların rekombinasyonlarından kaynaklandığı belirlenmiştir. 2.65 eV (mavi)'daki geniş emisyon piki ZnO daki derin seviye kusurlarına atfedilir. Bununla birlikte TiO<sub>2</sub> mesoporous yapılar indirekt bant aralığından dolayı herhangi bir yakın bant kenarı emisyon piki göstermemiştir. 540 nm'de yeşil (green) emisyon piki TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninin yüzeyinde oksijen boşluklarına ve yüzey hallerinden kaynaklandığı gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların PL analizinden ise; 3.1 eV, 2.6 eV ve 2.3 eV olmak üzere üç PL piki belirlenmiştir. Şekil 4.6 (b)' ise foton uyarılması ile TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların yük oluşumu ve ayrışmasının şematik gösterimi yapılmıştır. 1D ZnO nanowires yapıların TiO<sub>2</sub> mesoporous yapılar içerisine büyütülmesi ile elektronların kolaylıkla iletkenlik bantları arasında geçiş yaptığı gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub> mesoporous yapılarda rekombinasyon fazla olmasına rağmen ZnO nanowires yapılar rekombine oranını azaltarak elektron geçişini artırmıştır.

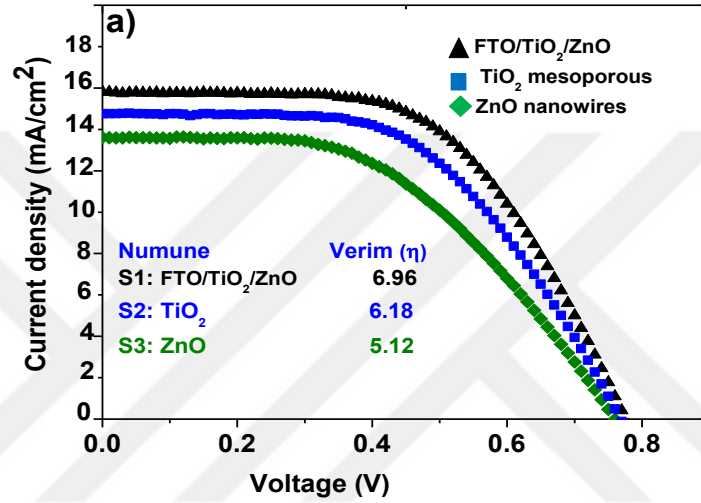
#### 4.7 Üretilen İnce Filmlerin ve FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO Hibrit Yapıların Fotovoltaik Performansları

Bu araştırma projesinde üretilen ince filmlerin; grafen tabanlı ve standart FTO tabanlı olmak üzere iki farklı DSSC üretimi gerçekleştirilmiş ve hücre verimleri incelenerek bir birleriyle kıyaslanmıştır. Şekil 4.7'de FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO, TiO<sub>2</sub> mesoporous ve ZnO nanowires yapıların J-V analizleri gösterilmektedir. Eşdeğer fotovoltaik parametreler ise Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.2:** Üretilen DSSC'lerin fotovoltaik özellikleri. Aktif film yüzey alanı 0.25 cm<sup>2</sup> ve AM 1.5 solar radyasyon altında (100 mW cm<sup>-2</sup>)

Numune	FF (%)	Voc (V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	Verim (η %)
S1	56.9	0.77	15.80	6.96
S2	54.8	0.76	15.60	6.18
S3	49.7	0.76	13.62	5.12

Bir boyutlu ZnO nanowire'dan üretilen DSSC'lerde hücre verimi  $\eta = \% 5.12$ ,  $J_{sc}=13.62 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}=0.76 \text{ V}$  ve  $FF=\%49.7$  olarak N719 boya moleküllerinin kullanılması ile elde edilmiştir. Buna karşın, ZnO tabanlı DSSC  $\text{TiO}_2$  mesoporous yapılarla kıyaslandığında verimi hala düşüktür.  $\text{TiO}_2$  mesoporous yapılarla üretilen DSSC'lerde verim  $\eta = \% 6.18$ ,  $J_{sc}=15.60 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}=0.76 \text{ V}$  ve  $FF=\%54.8$  olarak elde edilmiştir.  $\text{TiO}_2$  tabanlı DSSC'lerde ZnO'ya kıyasla verim yüksek olmasına rağmen düşük elektron mobilitisinden dolayı elektron transfer oranı düşüktür.



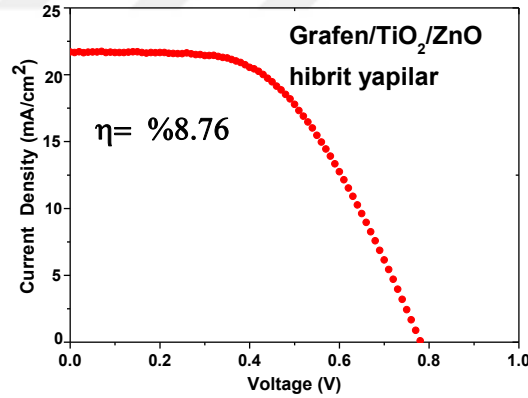
**Şekil 4.7:** Boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaik hücrelerin AM 1.5G solar radyasyon altında akım yoğunluğu- voltaj (J-V) karakteristiği.

ZnO ve  $\text{TiO}_2$  yarıiletkenlerdeki elektron transferi sıvı elektrolit ve yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar arasındaki rekombinasyondan dolayı sınırlıdır ve bu durum kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) ve açık devre geriliminde ( $V_{oc}$ ) düşmeye sebep olur. Bu problemi aşmak için bu araştırma projesinde  $\text{TiO}_2$  mesoporous yapılar içerisinde dikey sıralı ZnO nanowire yapılar büyütülerek hibrit yapılar oluşturulmuştur. FTO/ $\text{TiO}_2$ /ZnO hibrit filminden üretilen DSSC'de verim  $\eta = \% 6.96$ ,  $J_{sc}=15.80 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}=0.77 \text{ V}$  ve  $FF=\%56.9$  olarak elde edilmiştir. Hibrit yapılardan yüksek solar güç dönüşüm veriminin elde edilmesinin sebebi olarak; ZnO sıralı nanowires yapıların  $\text{TiO}_2$  mesoporous içerisinde elektron yoğunluğunu artırdığı ve hibrit yapıda oluşan mükemmel elektron transferi ile rekombinasyonun azaltılmasının sonucu olarak hücre veriminin artması sağlanmıştır. Açıkça gösterilmiştir ki  $\text{TiO}_2$

mesoporous içerisinde ZnO nanowires yapılar direkt elektron transfer yolu sağlamıştır.

#### 4.8 Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO Hibrit Yapıların Fotovoltaik Performansları

Grafen nanotabakalar, yüksek görünür transmittans ve düşük dirençten dolayı standart DSSC'lerin taban malzemesini oluşturan TCO (FTO yada ITO)'lara alternatif olarak kullanılmaya başlandı. Grafen nanotabakalar, TiO<sub>2</sub> ve sıvı elektrolit yada TiO<sub>2</sub> ile TCO arasında geri elektron transferini azaltabilmek için fotoelektrot'da ara yüzey tabakası olarak son yıllarda denenmeye başlandı. Son fabrikasyon çalışmalarında DSSC uygulamaları için grafen/TiO<sub>2</sub> nanokompozit fotoanotlar, boya moleküllerinin yüksek yüzey alanda absorblanması ve elektrolit/fotoanot arayüzeyde rekombinasyonun azaltılmasından dolayı standart TiO<sub>2</sub> tabanlı DSSC'lere göre fotovoltaik performansının arttığı gösterilmiştir. Bu araştırma projesinde, grafen kaplı FTO taban malzemesi üzerine hibrit yapılar büyütülerek DSSC üretimi gerçekleştirilmiş ve böylelikle grafen kullanılarak taban malzeme problemi, hibrit yapılar kullanılarak ise fotoanot problemi çözülmüştür.



**Şekil 4.8:** Grafen tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş fotovoltaik hücrelerin AM 1.5G solar radyasyon altında akım yoğunluğu- voltaj (J-V) karakteristiği.

Çizelge 4.3.'te özetlendiği gibi; Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit filminden üretilen DSSC'de verim  $\eta = \% 8.7$ ,  $J_{sc} = 21.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.78 \text{ V}$  ve  $FF = \% 53$  olarak elde edilmiştir. Grafen tabanlı hibrit filmlerde hücre verimindeki bu önemli artış; fotoanot yüzeye boya moleküllerinin absorpsiyonundaki artış, elektron transferi ve elektron yaşam süresindeki artışa atfedilmiştir. Grafen nano tabakaların taban malzeme yüzeyine

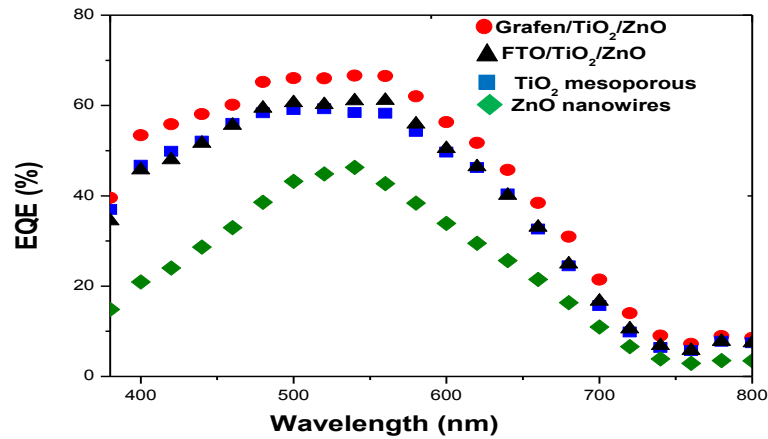
kaplanmasıyla yarı iletken fotoanot ve TCO (FTO/ITO) taban malzemeleri arasındaki geri elektron transferi azaltılmış, hibrit yapıların oluşturulmasıyla da yeterli boya moleküllerinin yüzeye absorpsiyonu için yüksek yüzey alanı, bir boyutlu nanowires ile direkt elektron transferi sağlanmış yük rekombinasyonu azaltılarak elektron toplama verimi artırılmıştır.

**Çizelge 4.3:** Grafen tabanlı DSSC'lerin fotovoltaik özellikleri. Aktif film yüzey alanı  $0.25 \text{ cm}^2$  ve AM 1.5 solar radyasyon altında ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )

PV hücre parametreleri	Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO
Voc (V)	<b>0.78</b>
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>21.3</b>
FF	<b>0.53</b>
η(%)	<b>8.76</b>

#### 4.9 Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların ve Üretilen İnce Filmlerin Kuantum Verimleri (Gelen Fotonu Akıma Dönüştürme Verimi)

Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların ve Üretilen İnce Filmlerin Kuantum Verimleri (QE) ve elektron transfer özellikleri gelen fotonu akıma dönüştürme (IPCE) kullanılarak karakterize edildi. IPCE analizi ile filmlerin, ışığı tuzaklama verimi, elektron enjeksiyon ve toplama verimleri açıklanmıştır.



**Şekil 4.9:** Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıların ve Üretilen İnce Filmlerin IPCE analizi.

Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi, aydınlanma dalga boyunun bir fonksiyonu olarak 539 nm deki maksimum soğurma dalga boyu grafen tabanlı hibrit filmlere ait olduğu gösterilmiştir. QE'deki bu artış; elektron enjeksiyon veriminin artışı ve filmlerin ışık yakalama verimi (LHE)'ne atfedilir. Yüksek boya absorpsiyonu ve QE değerleri, gelen fotonun etkin bir şekilde soğrulduğu ve bunun sonucu olarak da Jsc ve solar dönüşüm veriminde artışın olduğu IPCE ölçümü ile gösterilmiştir.



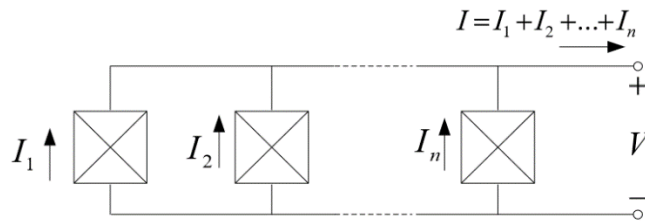
## 5. DSSC PANEL TASARIMI ve PV SANTRAL SİMÜLASYONU

### 5.1 PV Panel ve İnvörtör Hakkında Teorik Bilgiler

#### 5.1.1 PV Panel

Güneş ışığı yüksek miktarda foton ihtiva eder ve bu fotonlar fotovoltaik hücreleri içeren paneller tarafından, başka bir deyiş ile panel yüzeyindeki elektronlar tarafından emilir ve devam eden kimyasal reaksiyonlar sonucu akım üretilir. Fotovoltaik panel, birden fazla PV hücrelerin bağlanması ile oluşur. Fotovoltaik panelin ticari kullanımındaki diğer bir adı “fotovoltaik modüldür. Günümüzde monokristal hücrelerden oluşan paneller %13-17, polikristal hücrelerden oluşan paneller %11-15 Amorf silikon hücrelerden oluşan paneller %5-8 verime sahiptir. Bir PV panelden istenilen çıkış gücünü elde etmek için genel olarak, hücreler paralel ve seri olarak bağlanması ile istenilen güçte panel oluşturulabilir. Şekilde de görüldüğü gibi paralel kollardan çıkan akımlar birbirleriyle toplanır ve tasarım aşamasında toplam akım dikkate alınmalıdır [20]

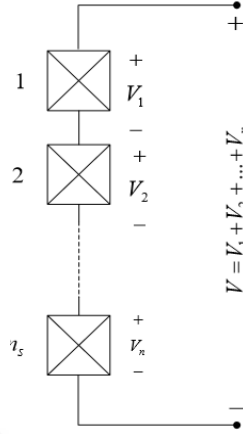
$$I_{\text{toplam}} = I_{\text{sc1}} + I_{\text{sc2}} + I_{\text{sc3}} + \dots + I_{\text{scn}} \quad (5.1)$$



**Şekil 5.1:** Fotovoltaik sistem tasarımında akım kriteri ve paralel hücreler [20].

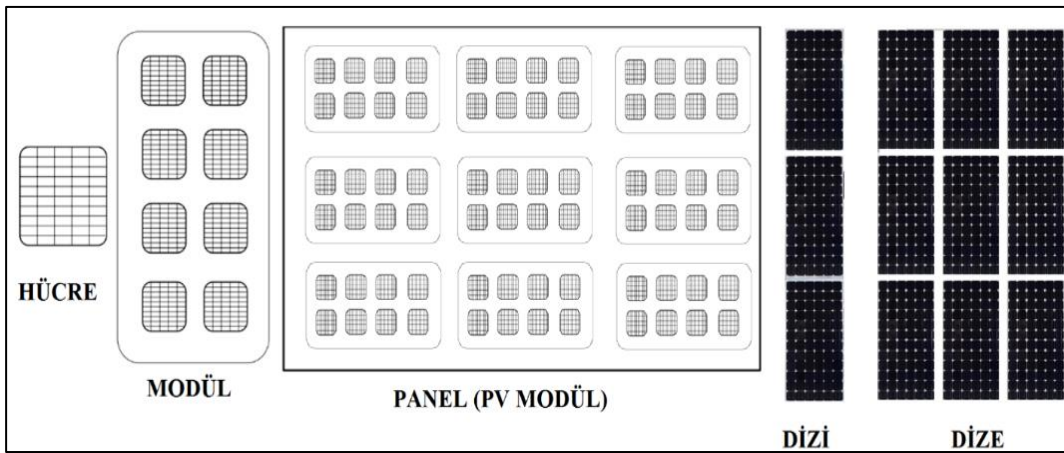
Fotovoltaik panel içinde her seri koldaki gerilim aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$V_{\text{toplam}}=V_1+V_2+V_3+\dots+V_n \quad (5.2)$$



**Şekil 5.2:** Fotovoltaik sistem tasarımında gerilim kriteri ve seri hücreler [20].

Bir fotovoltaik güneş enerjisi sistemi çıkışından elde edilmek istenilen çıkış gücünü ayarlamak için de paneller de seri-paralel olarak bağlanır. Böylece dizi ve dizeler oluşturulur (Şekil 5.3). Dizeler diğer elemanlar ile birleştirilerek fotovoltaik santraller oluşturulur.

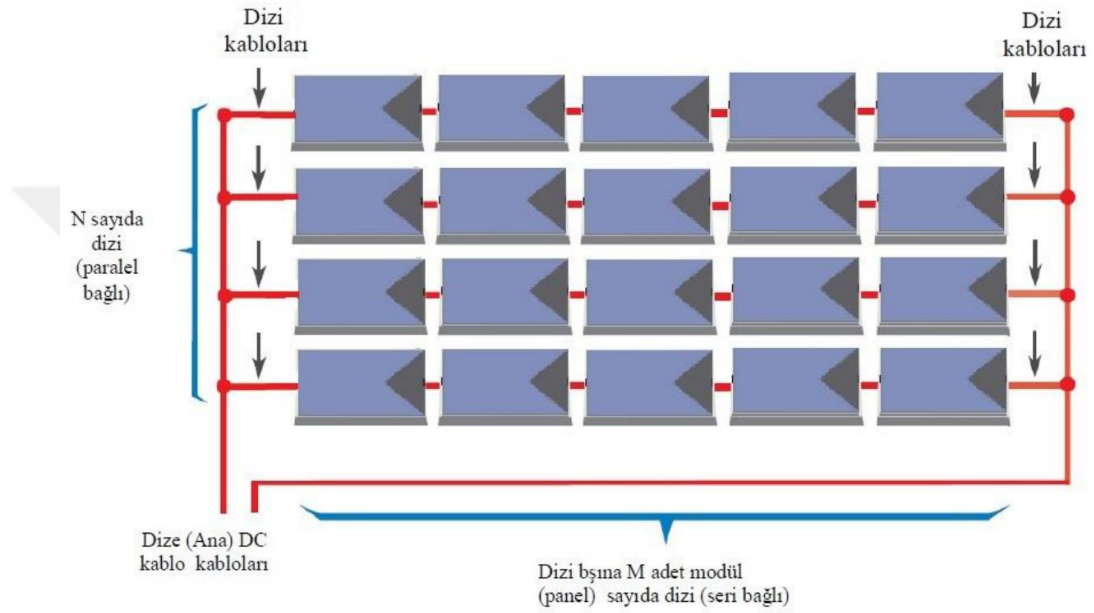


**Şekil 5.3:** Hücre, modül, panel, dizi ve dizenin şematik gösterimi [20].

Fotovoltaik sistemlerin tasarımında bazı temel tasarım kriterleri vardır. Paneller paralel ve seri bağlanarak PV dizi ve dize grupları oluşturulur (Şekil 5.4) PV gruplar



AC enerji elde edilmesi için bir invertere bağlanacağından PV grupların akım ve gerilim seviyeleri sistem kurulumu için seçilen inverterlerin katalog değerlerini karşılamalıdır. Öncelikle bir PV panelden çıkan “ $I_{sc}$ ” yani kısa devre akımı tasarım kriterinde ilk kontrol edilmesi gereken parametredir. Birbirine paralel olan panellerden çıkan  $I_{sc}$ 'ler birbiriyle toplanmalı ve toplam kısa devre akımına göre her paralel kola bağlı inverter, toplam  $I_{sc}$  akımına uyumlu seçilmelidir.



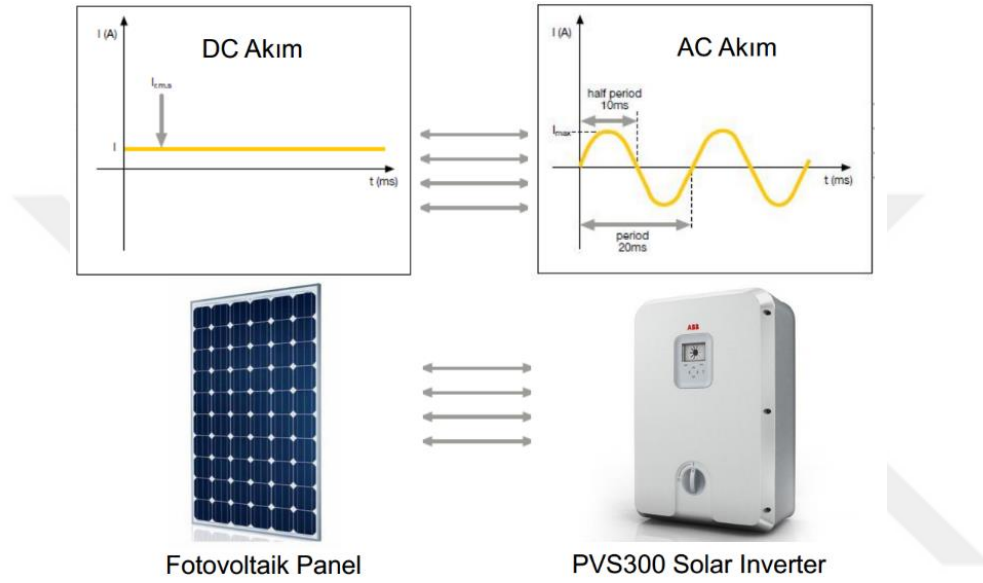
**Şekil 5.4:** Panellerden elde edilen dizi ve dize grubu [21].

Seri panellerde ise durum farklıdır. Burada, gerilim kriteri ölçülmelidir. Seri panellerin gerilimleri toplanmalı ve elde edilen toplam gerilim panellerin bağlı olduğu inverter geriliminden daha küçük olmalıdır [21].

Şebeke bağlantılı sistemlerde kullanılacak panellerin genellikle 18 V üzerinde çıkış voltajı vermeleri tercih edilir. Şebekeden ayrık sistemlerde ise 18 V'luk çıkış geriliminde paneller kullanılır. Çünkü akü grupları 12-24-48 V gerilimde dizayn edilirler. Örneğin şebekeden ayrık 12 V depolama sistemini şarj edecek panelin, 18 V civarında olan paneller ile dizayn edilmesi gerekir. 12 V çıkış verebilen bir akü grubunu şarj etmek için 14.4 V DC şarj akımı verilmesi gerekir. Daha yüksek voltaj veren panellerde oluşturulan akü bağlantılı sistemlerde şarj regülatörü kullanılarak, akünün talebi olan voltaj değerinde beslemeye izin verilir (Özgün, 2016)

### 5.1.2 Evirici

İnvertör, panellerin üretmiş olduğu DC akımı AC akıma çeviren ve fotovoltaik sistemin şebeke ile uyumlu çalışmasını sağlayan elektronik kontrol cihazıdır (Şekil 5.5). Sistemin ana kontrol merkezi olarak kabul edilen bu yapılar; fotovoltaik panellerden gelen DC akımı ve voltajı, şebeke tarafında ise; şebeke voltajını, frekansı ve şebekeye verilen AC akımı kontrol eden yapıdır. Şebeke bağlı eviriciler mikro, dizi ve merkezi tip olmak üzere üç grupta incelenebilir.



Şekil 5.5: Fotovoltaik panel ve evirici sistemi (Özgün, 2016).

Mikro eviricilerler, bir veya iki panelin bağlantısına izin veren 200 W ile 400 W arasında güç çıkışı verebilen evirici tipidir. Her panele bir evirici bağlandığı için gölgelenme durumlarında sistem verimi düşmez. Panelde veya eviricide oluşabilecek bir arıza durumunda ise ilgili kısım devre dışı kalacak fakat sistemin geri kalanı çalışmaya devam edecektir. Kablolama yoğunluklu olarak DC değil AC kısmında yapılmaktadır. Bu inverterler düşük güçlü sistem kurulumları için uygundur.

Dizi eviriciler, DC giriş gerilimlerinin müsaade edildiği voltaj değerine kadar panellerin seri bağlandığı ve her bir PV dizinin doğrudan eviriciye seri bağlantısı yapıldıktan sonra en sondaki ve en baştaki panelden DC kablo ile akım dizi eviriciye taşınır. Eviricilerin büyüklüğüne göre paralel olarak girilebilecek seri panellerin

sayısı değişmektedir. Dizi eviricilerin trafolu ve trafosuz olarak üretilen tipleri mevcuttur. Trafolu olan eviricilerle birlikte yeni nesil yüksek frekans trafolu olanlarda üretime alınmış olup trafolular klansmanında verimleri biraz daha yükseltilmiştir ve daha hafiftirler. Her ne kadar trafolu ve yüksek frekans trafolu eviriciler piyasada hala bulunsun da trafosuz evirici teknolojisi sektörde daha yoğun kullanılmaktadır. Trafosuz eviricilerin yüksek verimleri bu durumu etkileyen en önemli faktördür (Özgün, 2016).

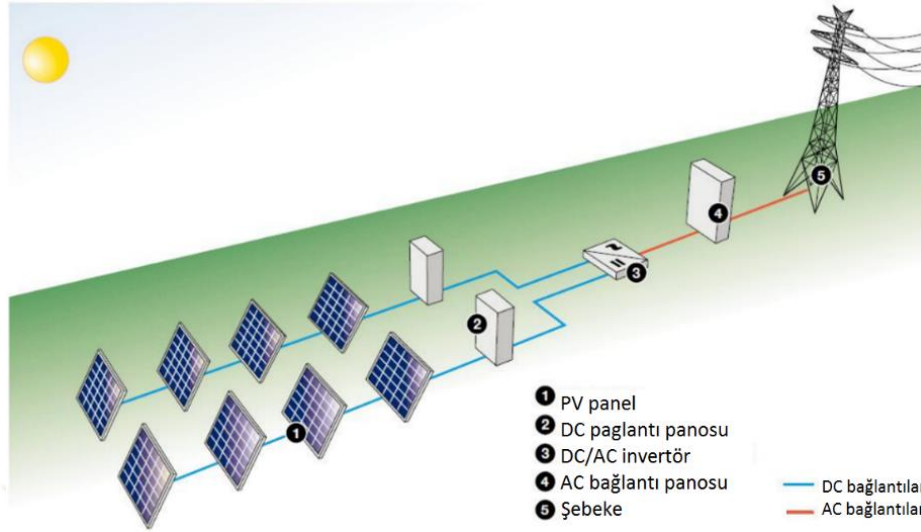
**Çizelge 5.1:** Örnek bir dizi evirici modelinin teknik özellikleri (Özgün, 2016).

İnverter gücü	10 kW	Nominal AC çıkış gücü ( $P_{AC,nom}$ )	10 kW
Maks. PV giriş gücü	11 kW	Nominal AC çıkış akımı ( $I_{AC,nom}$ )	16.6 A
DC voltaj aralığı ( $V_{mpp}$ )	300V-750V	Nominal şebeke bağlantısı	3/N/PE/ AC 400 V 50 Hz
Maks DC voltajı ( $V_{DC,maks}$ )	900 V	AC voltaj çalışma aralığı	320 V- 470 V
Maks DC akımı ( $I_{DC,maks}$ )	34 A	Frekans çalışma aralığı	47 Hz – 53 Hz
Bağımsız MPPT devre sayısı	2	Trafo	Trafosuz
DC giriş adedi (paralel)	6	Maksimum verim	%97.8

Çizelge 5.1’de yer alan dizi eviriciye maksimum 11 kW’lık panel bağlanması önerilmiştir. Panellerin seri bağlantısı sonucunda belirli bir voltaj değerine ulaşılır ve bu değer 300 V ile 750 V arasında olması gerekmektedir. Bu voltaj aralığı eviricinin MPP aralığıdır. Eviricilerde toplam iki adet MPPT devresi bulunmakta ve birbirinden bağımsız olarak ilgili panel gruplarını kontrol etmektedir.

Merkezi eviriciler, büyük ölçekli açık alan santral ve büyük endüstriyel tesis uygulamaları için geliştirilmiş evirici teknolojisidir (Şekil 5.6). Merkezi eviriciler tüm sistemi tek bir noktadan yönetmektedir. Merkezi evirici teknolojisini diğer evirici tiplerinden farklı kılan şey, panellerin evirici öncesinde bağlantı kutularında birleştirildikten sonra eviriciye bağlantının yapıldığı sistemlerdir. Merkezi eviriciler diğer evirici tiplerine göre daha büyük panel gruplarını yönetebilmektedir. Santral kurulumlarında üretilen enerjinin orta gerilim hattına (1 kV-35 kV) veya duruma göre yüksek gerilim hattına (35 kV-154 kV) bağlantısının yapılması, üretilen enerjinin verimli taşınabilmesi için bir zorunluluktur. Merkezi eviriciler orta gerilim iletim hatlarına bağlantı kolaylığı yönünden oldukça avantajlı

bir çözümdür. 100 kW, 220 kW, 315 kW ve 1560 kW'a kadar merkezi eviriciler mevcuttur (Özgün, 2016).



**Şekil 5.6:** Merkezi evirici içeren şebeke bağlantılı PV sistem (Özgün, 2016).

Paneller eviricilerin maksimum gerilim seviyesi ve MPP çalışma aralığı dikkate alınarak seri olarak bağlanırlar. Sistemin genellikle sabit olmak üzere oluşturulan bu seri bağlantıların sayısı eviricinin gücü dikkate alınarak paralel hatlar oluşturulur. Oluşturulan paralel hatlar bağlantı kutularında birleştirilir. Sahanın yapısı ve santralin büyüklüğüne göre bağlantı kutuları 8, 16, ve 24 girişi olan modellerden seçim yapılır. Bağlantı kutuları paralel gelen panelleri birleştirir, panellerin korumalarını alır ve uzaktan izleme için gerekli sensör ve iletişim altyapılarını içerir. DC kablolar ile paneller bağlantı kutularında birleştirildikten sonra daha kalın kesitli DC kablolar ile merkezi eviriciye taşınırlar.

**Çizelge 5.2:** Örnek bir merkezi eviricinin teknik özellikleri (Özgün, 2016).

İnverter gücü	100 kW	Nominal çıkış voltajı ( $V_{AC,nom}$ )	300 V
Maks. PV giriş gücü	120 kW	Frekans çalışma aralığı	50 Hz/60 Hz
DC voltaj aralığı ( $V_{mpp}$ )	450V-825V	Genişlik/yükseklik/derinlik	1.030/2.130/0.646 m.
Maks DC voltajı ( $V_{DC,maks}$ )	1000 V	Ağırlık	550 kg
Korumalı DC giriş sayısı	4	Maksimum verim	%97.8
Nominal AC çıkış gücü ( $P_{AC,nom}$ )	100 kW	Ortalama verim	%97.5
Nominal AC çıkış akımı ( $I_{AC,nom}$ )	195 A	Bekleme sırasında tüketim	60 W

## 5.2 Matlab/GUI Programı ile Maliyet Analizi

GUI (Grafiksel kullanıcı arayüzü), MATLAB'ın sunduğu bir arayüz tasarlama için grafiksel geliştirme ortamıdır. GUI içerisine metin kutusu, liste kutusu, grafikler, butonlar gibi çeşitli nesnelere kolaylıkla eklenebilir. Ayrıca bu nesnelere tasarımcı tarafından istenilen şekilde konumlandırılabilir.

Bu maliyet analizinde, sırasıyla FTO/TiO<sub>2</sub>, FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO ve Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıları ile elde edilmiş hücreler kullanılarak 275 W'lık panellerden oluşan, 500000 W'lık bir santralin maliyet analizi yapılacaktır. Maliyet analizinde, arazi maliyetlerinin bölgeden bölgeye çok büyük farklılıklar göstermesi ve bu farklılıkların toplam maliyete etkisinin çok büyük olmasından dolayı arazi maliyetleri ihmal edilecek ancak sonuç kısmında kıyaslaması yapılacaktır. FTO/TiO<sub>2</sub>, FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO, Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapılarının karakterizasyon teknikleri sonuçları ışığında elde edilmiş veriler (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3) ve GUI arayüzünde aşağıdaki formüller kullanılmıştır;

### Hücre parametreleri hesabı

$$\text{Hücre sayısı (n)} = \frac{\text{Panel gücü}}{\text{Hücrenin gücü}} \quad (5.3)$$

$$P_{\text{hücre}} = I_{\text{mpp}} \times V_{\text{mpp}} \quad (5.4)$$

$$\eta_{\text{hücre}} = \frac{I_{\text{mpp}} \times V_{\text{mpp}}}{P_{\text{ışık}} \times A} \times 100 \quad \text{A: hücre alanı} \quad (5.5)$$

### Modül parametreleri hesabı

$$V_{\text{oc,modül}} = n_s \times V_{\text{oc}} \quad (5.6)$$

$$V_{\text{mpp,modül}} = n_s \times V_{\text{mpp}} \quad (5.7)$$

$$I_{\text{sc,modül}} = \text{seri bağlı hücrelerin } I_{\text{sc}} \text{'si}$$

$$I_{\text{mpp,modül}} = \text{seri bağlı hücrelerin } I_{\text{mpp}} \text{'si}$$

Burada  $n_s$ : seri bağlı hücre sayısı,  $V_{\text{oc}}$ : hücrenin açık devre gerilimi,  $V_{\text{mpp}}$ : hücrenin maksimum güç noktası gerilimidir.

### DSSC Panel parametrelerinin hesapları

$$I_{\text{sc panel}} = n_p \times \text{Modül kısa devre akımı (} I_{\text{sc}} \text{)} \quad (5.8)$$

$$I_{mpp \text{ panel}} = n_p \times \text{Modül maksimum güç noktası akımı (} I_{mpp} \text{)} \quad (5.9)$$

$V_{oc,panel}$  = modülün  $V_{oc}$ 'si modül

$V_{mpp,modül}$  = modülün  $V_{mpp}$ 'si

$$\text{Panel verimi (} \eta_{panel} \text{)} = \frac{P_{çıkış}}{P_{ışık} \times A_p} \times 100 \quad (5.10)$$

$$\text{Panel Sayısı} = \text{Santralin gücü} / \text{Panel çıkış gücü} \quad (5.11)$$

$$\text{Panel yüzey alanı} = \text{Panel sayısı} \times \text{panel alanı} \quad (5.12)$$

$$\text{İnverter Sayısı} = \text{Santralin gücü} / \text{İnveterin gücü} \quad (5.13)$$

Burada  $A_p$  panel alanı,  $n_p$  paralel bağlı modül sayısıdır. STC'de (Standart çalışma koşullarında);  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$   $P_{ışık} = 1000 \text{ W/m}^2$  olarak kabul edilmiştir.

### **Maliyet hesapları**

$$\text{Hücre maliyeti} = \text{Hücre adeti} \times \text{birim fiyat} \quad (5.14)$$

$$\text{Panel maliyeti} = \text{Hücre maliyeti} + \text{çerçeve} + \text{cam} + \text{bağlantı kutusu} + \text{panel kablosu} + \text{hücre kablosu} \quad (5.15)$$

$$\text{Toplam panel maliyeti} = \text{Panel maliyeti} \times \text{panel sayısı} \quad (5.16)$$

$$\text{Toplam maliyet} = \text{Toplam panel maliyeti} + \text{toplam evirici maliyeti} \quad (5.17)$$

Yukarıdaki formüller GUI' ye kod olarak işlenmiş ve sonuçta Şekil 5.7'deki arayüz elde edilmiştir.

## 5.2.1 FTO/ TiO<sub>2</sub> İle Üretilmiş Hücreler Kullanılarak Tasarlanan Santrale Ait Maliyet Analizi

Hücre Verileri				Panel Bilgileri					
Voc	0,76	V	<input type="button" value="Hesapla"/>	Modülideki Seri Bağlı Hücre	35	adet	<input type="button" value="Hesapla"/>		
Isc	3,9	A		Paralel Bağlı Modül	5	adet			
FF	54,8	%	Phücre	1,624	W		Isc	19,5	A
Vmpp	0,51	V	Verim	6,18	%		Imp	19,65	A
Imp	3,93	A	Hücre Sayısı	169,3			Voc	26,6	V
				175			Vmpp	17,85	V
Gerekli Panel Gücü	275 W						Verim	9,57	%
Aktif Yüzey Alanı	0,25 cm <sup>2</sup>								
Santral Bilgileri				Maliyet Hesabı					
Santral Gücü	500000	W		Hücre	0,95		<input type="button" value="Hesapla"/>		
Evirici Gücü	25000	W		Çerçeve	51,82				
Panel Alanı	2,85	m <sup>2</sup>		Cam	68,14	Panel Maliyeti		Evirici Maliyeti	
			<input type="button" value="Hesapla"/>	Bağlantı Kutusu	16,56				
Panel Sayısı	2000			Bağlantı Kablosu	10	320,79		237200	
Panel Yüzey Alanı	5700	m <sup>2</sup>		Hücre Kablosu	8,02				
Evirici Sayısı	20			Evirici	11860	Toplam Panel Maliyeti		TOPLAM MALİYET	
				Panel Sayısı	2000	641580		878780	

Bütün maliyetler TL bazında hesaplanmıştır.

Şekil 5.7: Matlab/GUI simülasyonu ile hesaplanan parametreler-1.

## 5.2.2 FTO/ TiO<sub>2</sub>/Zno İle Üretilmiş Hücreler Kullanılarak Tasarlanan Santrale Ait Maliyet Analizi

### Hücre Verileri

Voc  V

Isc  A

FF  % **Phücre**  W

Vmpp  V **Verim**  %

Imp  A **Hücre Sayısı**

**160**

Gerekli Panel Gücü 275 W

Aktif Yüzey Alanı 0,25 cm<sup>2</sup>

### Panel Bilgileri

Modüdeki Seri Bağlı Hücre  adet

Paralel Bağlı Modül  adet

Isc  A

Imp  A

Voc  V

Vmpp  V

Verim  %

Pışık 1000 W/m<sup>2</sup>

Panel Kaybı 10%

Panel Çıkış Gücü 250 W

### Santral Bilgileri

Santral Gücü  W

Evirici Gücü  W

Panel Alanı  m<sup>2</sup>

Panel Sayısı

Panel Yüzey Alanı  m<sup>2</sup>

Evirici Sayısı

### Maliyet Hesabı

Hücre

Çerçeve

Cam  **Panel Maliyeti**

Bağlantı Kutusu  **Evirici Maliyeti**

Bağlantı Kablosu

Hücre Kablosu

Evirici  **Toplam Panel Maliyeti** **TOPLAM MALİYET**

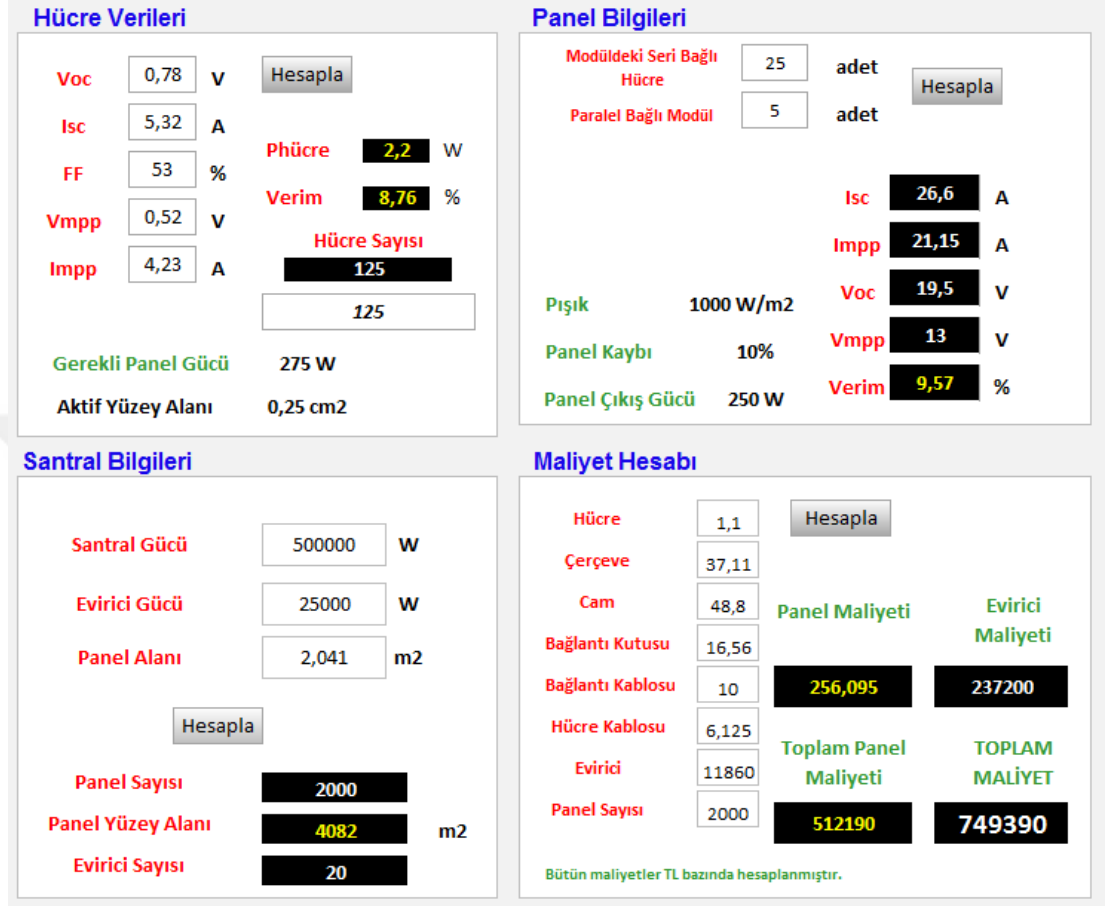
Panel Sayısı

Bütün maliyetler TL bazında hesaplanmıştır.

Şekil 5.8: Matlab/GUI simülasyonu ile hesaplanan parametreler-2.



## 5.2.3 Grafen/TiO<sub>2</sub>/Zno İle Üretilmiş Hücreler Kullanılarak Tasarlanan Santrale Ait Maliyet Analizi



Şekil 5.9: Matlab/GUI simülasyonu ile hesaplanan parametreler-3.

## 5.2.4 Maliyet Analizi Sonuçları

FTO/TiO<sub>2</sub>, FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO ve Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıları ile elde edilen hücreler ile tesis edilen enerji santralının kurulum maliyeti ve arazi bedelini belirleyecek panel yüzey alanlarına ait veriler Çizelge 5.3' te yer almaktadır. Çizelge 5.3' ten de görüldüğü üzere FTO/TiO<sub>2</sub> ile elde edilen hücrenin maliyeti en düşük iken Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısı ile elde edilen hücrenin maliyeti en yüksektir. Buna karşın Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısının verim ( $\eta$ ), akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), açıkdevre gerilimi ( $V_{oc}$ ) hücre parametrelerinin daha iyi olmasından dolayı 250 W' lık panel 125 hücre ile elde edilmiş, FTO/TiO<sub>2</sub> ile elde edilen hücre kullanılarak 250 W' lık panel 175 hücre ile elde edilmiştir. Hücre sayısındaki artış ve azalışlar çerçeve maliyetini, cam maliyetini, hücre kablosu maliyetini etkilemiş, Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO

hibrit yapısı ile elde edilen hücrenin maliyeti en yüksek olmasına karşın panel maliyeti diğerlerinden daha düşük olmuştur. Ayrıca santralin kurulacağı arazi maliyetlerini doğrudan etkileyecek bir veri olan panel yüzey alanları incelendiğinde yine aynı şekilde Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısının verim ( $\eta$ ), akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), açıkdevre gerilimi ( $V_{oc}$ ) hücre parametrelerinin daha iyi olmasından dolayı santralin toplam gücü diğerlerine göre daha düşük bir yüzey alanı ile elde edilmiştir.

Sonuçlardan görüldüğü üzere Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısının hücre üretiminde kullanımı hem santral maliyetlerini hem de arazi maliyetlerini azaltmaktadır.

**Çizelge 5.3:** FTO/TiO<sub>2</sub>, FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO ve Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıları ile elde edilen hücreler ile tesis edilen santrale ait maliyet analizi cetveli.

	Hücre Maliyeti (TL)	Bir Panelde Kullanılan Hücre Sayısı (Ad.)	Panel Maliyeti (TL)	Toplam Maliyet (TL)	Panel Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> )
FTO/TiO <sub>2</sub>	0,95	175	320,79	878.780,00	5700
FTO/TiO <sub>2</sub> /ZnO	1	160	313,36	863.920,00	5220
Grafen/TiO <sub>2</sub> /ZnO	1,1	125	256,095	749.390,00	4082

## 6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında tandem nanoyapısında olan Grafen/TiO<sub>2</sub> fotoanot ve fotokatot olarak ise pirit nanoyapısı hidrotermal yöntem ile büyütülerek yapısal ve optiksel karakterizasyonlarının sonuçlarına bağlı olarak boya esaslı güneş hücrelerindeki verim incelenmiştir. Tasarlanan DSSC panelinin elektriksel parametreleri ve maliyet hesabı, Matlab GUI'de oluşturulan arayüz yardımı ile hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasının ilk adımında, laboratuvar ortamında FTO üzerine grafen tabanlı TiO<sub>2</sub> ince filmi hidrotermal yöntem kullanılarak fotoanot büyütme işlemi gerçekleştirmiştir. Hidrotermal metod ile büyütülen ince filmin özellikleri; çözelti konsantrasyonu, büyütme sıcaklığı, soğutmada kullanılan yöntem ve zaman parametreleri ile değiştiği görülmüştür.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında aynı laboratuvar ortamı kullanılarak; FTO taban malzeme üzerine pirit ince filmi hidrotermal yöntem ile fotokatot olarak büyütülmüştür. Karşıt elektrot olarak büyütülen ince filmin özellikleri; çözelti konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı, kullanılan karşıt elektrot bileşeni, büyütme sıcaklığı ve zaman parametreleri ile değiştiği görülmüştür.

Fotoanot olarak kullanılan grafen/TiO<sub>2</sub> ince filminin SEM sonuçlarında (Şekil 4.1); anataz yapıda gözenekli kristallerin 30-100 nm arasında olduğu görülmüştür. Fotokatot olarak kullanılan ZnO 'de (Şekil 4.8). ise; kübik ZnO nanoyapılarının boyutu 100-300 nm arasında olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan homojen bir büyümenin gerçekleştiği görülmüştür.

XRD sonuçlarından ise; fotoanotta GO pikleri  $2\theta=25^\circ$  öncesinde, TiO<sub>2</sub> pikleri 101, 004, 200, 105, 211, 204, 220 noktalarında olduğu görülmüştür (Şekil 4.2). Pirit XRD analiz sonucunda ise 111, 200, 210, 211, 220, 311, 222, 023, 321 pikleri oluşmuştur (Şekil 4.9). Her iki elektrotta oluşan bu piklerin yüksek şiddetli, yüksek kaliteli olduğu ve JCPDS ile uyum sağladığı görülmüştür. Bu sonuçlar SEM

sonuçlarındaki elektrotların homojen büyümesini doğrulamaktadır. Aynı yöntemle elde edilen TiO<sub>2</sub> fotoanotlarının ve pirit karşıt elektrodunun yüksek kalitede kristalografik özelliklere sahip olması, filmlerin tekrar büyütülebilirliğini göstermektedir.

Büyütülen nanoyapıların FTIR sonuçlarına göre; fotoanotta 3600 cm<sup>-1</sup> pikinde OH bağı, 1615.41cm<sup>-1</sup> pikinde C=O bağı, 1266.51 cm<sup>-1</sup> pikinde C-OH bağı 1052 cm<sup>-1</sup> pikinde C-O bağı, 721.36-852.20cm<sup>-1</sup> bağların görülmektedir (Şekil 4.3). Fotokatotda ise 3369.04 cm<sup>-1</sup> ve 3400 cm<sup>-1</sup> pikinde O-H bağlarının, 2900-3020 cm<sup>-1</sup> aralığındaki ve 1280 cm<sup>-1</sup> piklerinde Fe(OH)<sub>3</sub> bağlarının, 1403.15cm<sup>-1</sup> pikinde C-H bağının, 1163.43 cm<sup>-1</sup> pikinde S-O bağının ve 675.77 cm<sup>-1</sup> 'de S-S bağlarının oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.10). Piklerde oluşan bu bağlar, GO/TiO<sub>2</sub>ve pirit nanoyapılarının başarılı bir şekilde büyüdüğünün göstergesidir.

Grafen tabanlı TiO<sub>2</sub> fotoanotunun EDAX analiz sonucuna göre titanyum elementinin oksijene göre daha yüksek ve daha fazla pik vermiştir. Bu yüzden numunenin ağırlıkça %33.7'si Oksijen, %66.3'ü titanyum elementi içerdiği görülmektedir(Şekil 4.4). Atomik yüzdeleri ise %60.35 Oksijen, %39.65 titanyumdur. FeS<sub>2</sub> fotokatotunun EDAX analizi grafiğine göre (Şekil 4.11) demir piklerinin diğer elementlere göre daha fazla pik verdiği görülmektedir. Numunenin ağırlıkça % 27.46 O, % 21.29S, % 51.25 Fe elementi içerdiği görülmüştür. Atomik yüzdeleri ise; %56.23 O, %12.5 S, %40.95 Fe olduğu sonucu görülmüştür.

Raman spektroskopisi sonuçlarına göre, 422, 542 ve 666 cm<sup>-1</sup>'de yüksek ve kuvvetli TiO<sub>2</sub>pikleri oluştuğu; 1420cm<sup>-1</sup> D bandı ve 1580 cm<sup>-1</sup>'de G bandı grafen pikleri görülmektedir (Şekil 4.5). Şekil 4.12' deki pirit ince filminin raman taraması sonucunda 320 cm<sup>-1</sup>,440cm<sup>-1</sup> 'de 2 adet kuvvetli, 375cm<sup>-1</sup>'de zayıf piritpikleri; 250 cm<sup>-1</sup>, 270 cm<sup>-1</sup>'de ve 530cm<sup>-1</sup>'de sülfür piklerinin oluştuğu görülmektedir. Keskin ve güçlü piklerin varlığı FeS<sub>2</sub>ve TiO<sub>2</sub>nanoyapılarının kaliteli bir şekilde büyüdüğünün göstergesidir.

GO/TiO<sub>2</sub>tandem nanoyapısının yüzey morfolojisinin AFM sonucuna göre TiO<sub>2</sub> nanoyapılarının yaklaşık 100-200 nm uzunlukları arasında olduğu görülmüştür (Şekil 4.6). AFM sonucunda nanoyapıların taban malzeme üzerinde homojen olarak dağıldığı, üç boyutlu olarak görülmüştür.

Uv-Visible ve soğurma sonuçlarına göre GO/TiO<sub>2</sub> nanoyapılarının soğurma spektrumu 400-800 nm arasında güçlü soğurma gösterdiği, absorblanma sonucunda Eg: 2.49 eV olarak ölçülmüş ve literatürdeki grafensiz TiO<sub>2</sub> fotoanot olarak kullanılmasına göre geniş band aralığına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.7). Pirit fotokatodunda ise soğurma spektrumu 430-890 nm arasında güçlü soğurma gösterdiği, absorblama sonucunda Eg: 1.27 eV değerini göstermiştir (Şekil 4.13). Pirit nanoyapısının band aralığı enerji değeri, literatürdeki çalışmalarda Pt'nin karşıt olarak kullanılmasındaki Uv-Visible analizine göre daha yüksektir.

Tez çalışmasının dördüncü adımında, grafen nanotabakalar, yüksek görünür transmittans ve düşük dirençten dolayı standart DSSC'lerin taban malzemesini oluşturan TCO (FTO yada ITO)'lara alternatif olarak kullanıldı. Grafen kaplı FTO taban malzemesi üzerine TiO<sub>2</sub> mesoporous yapılar ve mesoporous içerisine ZnO nanowires'lar hidrotermal yöntemle büyütülerek hibrit filmler elde edildi. Hibrit yapıların, yapısal, optiksel ve elektriksel karakterizasyonları incelenerek optoelektronik özellikleri açıklandı. Grafen tabanlı hibrit filmlerden DSSC üretilerek verim tayini gerçekleştirildi. Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit filminden üretilen DSSC'de verim  $\eta = \% 8.7$ ,  $J_{sc} = 21.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.78 \text{ V}$  ve  $FF = \% 53$  olarak elde edilmiştir. Grafen tabanlı hibrit filmlerde hücre verimindeki bu önemli artış; fotoanot yüzeye boya moleküllerin absorpsiyonundaki artış, elektron transferi ve elektron yaşam süresindeki artışa atfedilmiştir. Grafen nano tabakaların taban malzeme yüzeyine kaplanmasıyla yarıiletken fotoanot ve TCO (FTO/ITO) taban malzemeleri arasındaki geri elektron transferi azaltılmış, hibrit yapıların oluşturulmasıyla da yeterli boya moleküllerinin yüzeye absorpsiyonu için yüksek yüzey alanı, bir boyutlu nanowires ile direkt elektron transferi sağlanmış yük rekombinasyonu azaltılarak elektron toplama verimi artırılmıştır.

Tez çalışmasının beşinci adımda; Matlab GUI programından yararlanarak DSSC hücrelerden panel tasarımı ve santralin panel, inverter maliyet hesabı yapılmıştır (Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9). Hücresinin J-V karakterizasyonu ile elde edilen akım, voltaj, FF, maksimum güç noktasındaki akım ve voltaj verileri ile; hücrenin gücü ve verimi hesaplanmıştır. FTO/TiO<sub>2</sub>, FTO/TiO<sub>2</sub>/ZnO ve Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapıları ile elde edilen hücreler ile tesis edilen enerji santralının kurulum maliyeti ve arazi bedelini belirleyecek panel yüzey alanlarına ait veriler Çizelge 5.3'te yer almaktadır.

Çizelge 5.3' ten de görüldüğü üzere FTO/TiO<sub>2</sub> ile elde edilen hücrenin maliyeti en düşük iken Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısı ile elde edilen hücrenin maliyeti en yüksektir. Buna karşın Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısının verim ( $\eta$ ), akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), açıkdevre gerilimi ( $V_{oc}$ ) hücre parametrelerinin daha iyi olmasından dolayı 250 W' lık panel 125 hücre ile elde edilmiş, FTO/TiO<sub>2</sub> ile elde edilen hücre kullanılarak 250 W' lık panel 175 hücre ile elde edilmiştir. Hücre sayısındaki artış ve azalışlar çerçeve maliyetini, cam maliyetini, hücre kablosu maliyetini etkilemiş, Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısı ile elde edilen hücrenin maliyeti en yüksek olmasına karşın panel maliyeti diğerlerinden daha düşük olmuştur. Ayrıca santralin kurulacağı arazi maliyetlerini doğrudan etkileyecek bir veri olan panel yüzey alanları incelendiğinde yine aynı şekilde Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısının verim ( $\eta$ ), akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), açıkdevre gerilimi ( $V_{oc}$ ) hücre parametrelerinin daha iyi olmasından dolayı santralin toplam gücü diğerlerine göre daha düşük bir yüzey alanı ile elde edilmiştir.

Sonuçlardan görüldüğü üzere Grafen/TiO<sub>2</sub>/ZnO hibrit yapısının hücre üretiminde kullanımı hem santral maliyetlerini hem de arazi maliyetlerini azaltmaktadır.

Sonuç olarak; DSSC'ler ile tasarlanan santralin panel maliyeti düşüktür ancak, geleneksel güneş hücrelerinden yapılmış panele göre daha fazla alan kaplamaktadır. Bunun sebebi hücre veriminin %7.44 olmasıdır. DSSC'lerin geliştirilebilir bir teknoloji olduğu görülmüştür. Üzerinde daha fazla araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılarak yüksek verimli hücreler elde edilerek, panel verim, geleneksel polikristal, monokristal panellerin verimine ulaşılabilir. Çalışmaların getirdiği gelişmeler ve artan yatırımlarla DSSC'ler geleneksel hücrelere alternatif olacağı ön görülmektedir. DSSC'lerin ülkemizde ticari amaçla üretiminin artması, enerjide dışa bağımlılığımızı azaltacak ve yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisinin kullanım payını arttıracaktır.

## KAYNAKLAR

- Adams, W.G. ve Day, R.E. (1876)**, "The action of light on selenium. Proc. R. Soc." , 25, 113- 117.
- Avrutin, V., Izyumskaya, N., Morkoç, H. (2014)**, "Amorphous and micromorph Si solar cells: current status and Outlook". TUBİTAK, Turkish Journal of Physics, 10.3906/fiz-1406-14.
- Ay, B. (2011)**, Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, Uv Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, s. 3-17.
- Balandın, A.A. Ghost, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.H., (2008)**. "Superior thermal conductivity of single-layer graphene, Nano Lett", 8, 902.
- Bauer C., Boschloo G., Mukhtar E., Hagfeldt A., (2001)**, "Electron Injection and recombination in ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> sensitized nanostructured ZnO". Journal of Physical Chemistry B 105, 5585–5588.
- Baxter, J.B., Aydil, E.S. (2005)**, "Nanowire-based dye-sensitized solar cells. Applied Physics Letter", 86.
- Becquerel, E., (1839)**, "Memorie sure les effets electriques produits ous l'influence des rayons solaires. comptes rendues", 6:561.
- Chaoyan, L., Yang, X., Chen, R., Pan, J., Tian, H., Zhu, H., Wang, X., Hagfeldt A. And Sun, L. (2007)**, "Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells". Solar Energy Materials And Solar Cells, 91:1863-1871.
- Chapin vd., (1954)**, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", J. Appl. Phys., 25:676-677, 1954.
- Cheng, G., Akhtar, M., Yang, O. ve Stadler, (2013)**, "J. Novel preparation of anatase TiO<sub>2</sub>@reduced graphene oxide hybrids for high-performance dye-sensitized solar cells". ACS Appl. Mater. Interfaces, 5(14), pp 6635-6642.
- Cherapy, N.J., Smestad, G.P., Graetzel, M. ve ZHANG, J.Z. (1997)**, "Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrode". Journal Of Physical Chemistry B, 101:9342-9351.
- Çıtıroğlu, A. (2000)**, Güneş Enerjisinden Yararlanarak Elektrik Üretimi. Mühendis ve Makine Dergisi, 485 (2000) 14-19
- Dai, S., Weng, J., Sui, Y., Shi, C., Huang, Y., Chen, S., Pan, X., Fang, X., (2004)**,

Dye-Sensitized Solar Cells: From Cell To Module, Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 84:125–133.

- Dolak, İ., (2005)**, Pirit Kullanılarak Sulu Çözeltilerde Cr (VI) İndirgenmesi. Dicle Üni. Fen Bilimleri Enst. Kimya Ana bilim dalı Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, s. 22.
- Ebong, A., Cho, Y.A., Hilali, M., Rohatgi, A. ve Ruby, D. (2002)**, “Rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells”. Solar Energy Materials and Solar Cell, 74: 51-55.
- Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Abe, E. (2004)**, “Performances characteristics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with pt films of different thickness journal of photochemistry and photobiology”. A:Chemistry, 164:179–182.
- Fang, X., Ma, T., Akiyama, M., Guan, G., Tsunematsu, S. And Abe, E. (2005)**, “Flexible Counter Electrodes Based On Metal Sheet And Polymer Film For Dye- Sensitized Solar Cells”. Thin Solid Films, 472:242-245.
- Fraas, L., Partain, L. (2010)**, “Solar Cells And Their Applications, Second Edition”, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, Hoboken, New Jersey, 49 pp.
- Fthenakis V.M., Moskowitz P.D., (1995)**, Thin-Film Photovoltaic Cells: research and applications 295-36.
- Fujishima, A. Rao T.N. and Tryk, D.A. (2000)**, “TiO<sub>2</sub> Photocatalysts And Diamond Electrodes”. Electrochimica Acta, 45:4683-4690.
- Gerischer, H., Michel-Beyerle, M., Reberstrost, E. and Tributsch, H. (1968)**, “Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap”, Electrochimica Acta, 13:1509.
- Graf, R.F., (1999)**, “Modern Dictionary of Electronics”, Butterworth-Heinemann, A.B.D.
- Gratzel, M. (2003)**, “Dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology C”, Photochemistry Reviews, 4, 145-15.
- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y. and Warta, W., (2011)**, “Solar cell efficiency tables (version 37), Progress in Photovoltaics” Research and Applications, 19, 84-92.
- Hadipour, A., de Boer, B. and Blom, P.W.M., (2008)**, “Device Operation Of Organic Tandem Solar Cells”, Organic Electronics, 9, 617-624.
- Hagfeldt, A. ve Graetzel, M. (1995)**, ”Light-Induced Redox Reactions In Nanocrystalline Systems. Chemical Reviews, 95:49–68.
- Halme, J., (2002)**, Dye-Sensitized Nanostructured And Organic Photovoltaic Cells, Technicalreview And Preliminary Tests, Yüksek Lisans Tezi, Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics, Espoo, 29-30.



- Hanifah, M., Jaafar, J., Aziz, M. vd., (2015)**, “Synthesis Of Graphene Oxide Nanosheets Via Modified Hummers’ Method And Its Physicochemical Properties”, *Jurnal Teknologi (Science and Engineering)*, 74 (1):195-198.
- Hao, S., Wu, J., Huang, Y., Lin, J. (2006)**, “Natural Dyes As Photosensitizers For Dye- Sensitized Solar Cell”, *Solar Energy*, 80:209-214.
- Herasimenka, S.(2013)**, “Large Area Ultrapassivated Silicon Solar Cells Using Heterojunction Carrier Collectors”, Arizona State University, 2013.
- International Renewable Energy Agency (IRENA), (2012)**, *Solar Photovoltaics. Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series, Volume I: Power Sector Issue 4/5.*
- Jana, S., Mondal P., Tripathi S. ve Mondal, A. (2015)**, “Electrochemical synthesis of FeS<sub>2</sub> thin film: An effective material for peroxide sensing and terephthalic acid degradation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 646:893-899.
- Jin, Z., Masuda, H., Yamanaka, N., Minami, M., Nakamura, T., Nishikitani, Y., (2009)**, *The Journal of Physic Chemistry. C*, 113, (6), 2618.
- Kalyanasundaram, K. ve Graetzel, M. (1998)**. “Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices”, *Coordination Chemistry Reviews*, 177:347-414.
- Kashyouta A.B., M. M. El Gamalb, M. Fathya, "Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells", (2005)**, *Materials. Chemistry and Physics*, vo. 90, pp. 230–233. Kay, A., Graetzel, M. (1996), “Low Cost Photovoltaic Modules Based On Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide And Carbon Powder”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44: 99-117.
- Kashyouta,A.B., Solimanb, M., El Gamalb, M., Fathya, M. (2005)**, “Preparation And Characterization Of Nano Particles Zno Films For Dye-Sensitized Solar Cells”, *Materials Chemistry And Physics*, 90,230–233.
- Kittel, C. (1996)**, *Katıhal Fiziğine Giriş*, Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd.Şti, İstanbul, 434s.
- Kusumawati, Y., Martoprawiro,M. ve Pauporte, Th. (2014)**, “Effects of Graphenein Graphene/TiO<sub>2</sub> Composite Films Applied to Solar Cell Photoelectrode.” *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (19), pp 9974–9981
- Lang, B., (1975)**, “A Leed Study Of The Deposition Of Carbon On Platinum Crystal Surfaces”. *Surface Science*, 53 (1), 317-329.
- Lee, C., Wei, X., W. Kysar, J., Hone, J., (2008)**, “ Measurement Of Elastic Propertiesand İntrinsic Strength Of Monolayer Graphene”, *Science*, 321, 385.
- Lee, K., Kim, J.Y., Park, S.H., Kim, S.H., Cho, Shinuk and Heeger, A.J., (2007)**, “Air Stable Polymer Electronic Devices”, *Advanced*

Materials, 19, 2445-2449.

- Lee, J.W., Ramasamy, E., Lee, D.Y. (2009)**, “Effect Of Electrode Geometry On The Photovoltaic Performance Of Dye-Sensitized Solar Cells”, *Solar Energy And Solar Cells*, 93:1448-1451.
- Lee, W.J., Ramasamy, E., Lee, D.Y. And Song, J.S. (2008)**,” Performance Variation Of Carbon Counter Electrode Based Dye-Sensitized Solar Cell”, *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 92:814-818.
- Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y., (2006)**, *Solar Energy Materials&Solar Cells* 90, 549-573.
- Matsui, H. (2004)**, Application Of An Ionic Liquid-Based Electrolyte To A 100mm × 100mm Sized Dye-Sensitized Solar Cell *Journal Of Photochemistry And Photobiology A:Chemistry*, 164:129–135.
- Mende, S. B., H. Heetderks, and H. U. Frey (2003)**, “Far ultraviolet imaging from the image spacecraft, 3. Spectral imaging of Lyman alpha and OI 135.6 nm”, *Space Sci. Rev.*, 91, 287 – 318
- Mikroyannidis, J.A., Suresh, P., Roy, M.S., Sharma, G.D. (2010)**, “Triphenylamine-And Benzothiadiazolebased Dyes With Multiple Acceptors For Application In Dye-Sensitized Solar Cells”, *J.Power Sources.*, 195:3002–3010.
- Nakamura, Y., Nnn REU. (2006)**, “Solution-Growth of Zinc Oxide Nanowires for DyeSensitized Solar Cells”. *Yasuhide Research Accomplishment Materials*, 74.
- Nazeerruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Baker, H., Muller, E., Liska,P., Vlachopoulos, N., Graetzel, 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.
- Neto Castro, A. H., Guinea, A., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. and Geim, A. K., (2009)**. “The Electronic Properties Of Graphene”. *Reviews of Modern Physics*, 81, 1, 109-162.
- Novoselov K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A, (2005)**. “Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, 438, 197-200.
- Novoselov, K.S. , Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., And Geim, A.K., (2005)**. “Two dimensional atomic crystals”. *PNAS*, 102, 10451 10453.
- Novoselov, K. S., Geim A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A. A., (2004)**. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science* 306 (5696), 666-669.
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K., 2005**. “Two-dimensional atomic

- crystals”, Proceedings of the National Academy of Sciences, 102 (30), 10451-10453.
- O’regan, B. And Graetzel, M. (1991).** “A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based On Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films”. *Nature*, 353:737–739.
- Ohl, R.S.,(1941),** Light-Sensitive Electric Device,. U.S. Patent No. 2,402,662,
- Okuya, M., Nakade, K., Kaneko, S. (2002),** “Porous TiO<sub>2</sub> Thin Films Synthesized By A Spray Pyrolysis Deposition (SPD) Technique and Their Application to Dye Sensitized Solar Cells”, *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 70:425-435.
- Ooyama, Y., and Harima, Y., (2009),** “Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye Sensitized Solar Cells”, *Eur. J. Org. Chem.* 18:2903–2934.
- Özgün, H., (2016),** “Temel Kavramlar ve Örnek Projelerle Fotovoltaik Güneş Enerjisi Sistemleri” (2. Basım). Günder Yayınları No: 1. İstanbul. S. 180.
- Pagliaro, M., Palmisano, G., Ciriminna, R. (2008),** “Flexible Solar Cells, Wiley-VCH Press”, Weinheim.
- Parida, B., Iniyar, S., Goic, R. (2011),** A Review Of Solar Photovoltaic Technologies, Elsevier Press, pp. 1625–1636, New York.
- Pral, H.J., (2005),** Tandem Solar Cells, Yüksek Lisans Tezi, Linz Institute For Solar Cells (LIOS), Linz, 26-27.
- Rokuta, E., Hasegawa, Y., Itoh, A., Yamashita, K., Tanaka, T., Otani, S., Oshima, C., (1999).** “Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted” Ni(755). *Surface Science*, 427-428,97-101.
- S. Middya, A. Layek, A. Dey, P. P. Ray, (2014),** “Synthesis of Nanocrystalline FeS<sub>2</sub> with Increased Band Gap for Solar Energy Harvesting”, *J. Mater. Sci. Technol.*, 30(8) 770–775.
- Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F., (1992),** Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science.*, 258:1474-1476.
- Shukla, S., Loc, N., Baoix, P. et al. (2014).** Pyrite Thin Film Counter Electrodes for Dye-Sensitized SolarCells: High Efficiency for Iodine and Cobalt Redox Electrolyte Cells, *ACS Nano*, 8 (10), pp 10597–10605.
- Sick, F., Erge, T. (1996).** Photovoltaics In Buildings: a design handbook for architects and engineers, London: James & James (Science Publishers) Ltd.
- Spangaard H., Krebs F., (2004).** “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83: 125-146.
- Suda, C., (2007),** 25.6 kWp Gücündeki Şebekeye Bağlı Binaya Entegre Fotovoltaik Güç Sisteminin Üç Yıllık Performansının

Parametrelere Göre Düzenlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla,.

**Suzuki, K., Yamaguchi, M., Kumagai M. And Yanagida, S. (2003).** “Application Of Carbon Nanotubes To Counter Electrodes Of Dye-Sensitized Solar Cells”, Chemistry Letter, 32:28.

**The German Solar Energy Society (2008).** Planning and Installing Photovoltaic Systems: A Guide For Installers, Architects and Engineers, London; Sterling, VA: Earthscan.

**Thomas, R. (2000).** Photovoltaics and architecture: an introduction for architects and engineers, New York: Spon Press.

**Whittingham, M., Chen, R., T. ve Zavalj, P., (1996),** Electrochem Soc Proc., 96, 76.

**Wongcharee, K., Meeyoo, V., Chavadej, S. (2007),** “Dye Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted From Rosella And Blue Pea Flowers”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91:566.

**Xu J., Xue H., Yang X., Wei H, Li W., Li Z., Zhang W., ve Lee C. (2014).** “Synthesis of Honeycomb-like Mesoporous Pyrite FeS<sub>2</sub> Microspheres as Efficient Counter Electrode in Quantum Dots Sensitized Solar Cells” 10.1002/sml.201401102.

**Yang L.L., (2008),** Linköping Studies In Science And Technology Licentiate Thesis No. 1384, , Sweden

**Yuan, B., Luan, W., Tub S. and Wua J., (2015),** “One-Step Synthesis of Pure Pyrite FeS<sub>2</sub> with Different Morphologies in Water”, NJC, 39, 3571-3577.

**Zahedi, A., (2006),** “Solar photovoltaic (PV) energy; latest developments in the building integrated and hybrid PV systems”, Renewable Energy, Cilt 31, No 5, 711-718.

[1][http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/06/GSR2015\\_Figure3.jpg](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/06/GSR2015_Figure3.jpg), Erişim tarihi: 25.02.2016

[2][www.crystec.com/triasie.htm](http://www.crystec.com/triasie.htm), Erişim tarihi: 28.02.2016

[3][web.itu.edu.tr/~kaymak/images/pv.html](http://web.itu.edu.tr/~kaymak/images/pv.html), Erişim tarihi: 03.03.2016

[4][honorsfellows.blogs.wm.edu/2013/06/20/solar-cell-efficiency-an-introduction](http://honorsfellows.blogs.wm.edu/2013/06/20/solar-cell-efficiency-an-introduction), Erişim tarihi: 20.03.2016

[5]<http://scienceinpoland.pap.pl/en/news/news,405173,polish-method-for-producing-graphene-with-patent-protection-in-the-us.html>, Erişim tarihi: 22.03.2016

[6]<http://www.biyogaraj.com/genetik/grafenle-dna-dizileme.html>, Erişim tarihi: 12.04.2016

[7]<http://www.pnas.org/content/105/45/17217/F2.expansion.html>, Erişim tarihi: 12.04.2016

[8]<http://ballangen.info/bjorkasen/fes2.htm>, Erişim tarihi: 13.04.2016

- [9]<http://kisi.deu.edu.tr/umit.erdogan/SEM.pdf>, Erişim tarihi: 15.04.2016
- [10]<http://tipwiki.blogspot.com.tr/2012/09/mikroskop-sk-mikroskobu-ve-elektron.html>, Erişim tarihi: 15.04.2016
- [11][http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MİKROSKOBU\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MİKROSKOBU[6].pdf), Erişim tarihi: 15.04.2016
- [12]<http://www.derilkim.com/urunler/analitik-cihazlar/ftir-spektrometresi/ftir-spektroskopi-nedir/>, Erişim tarihi: 15.04.2016
- [13][http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR\\_4\\_FTIR.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf), Erişim tarihi: 15.04.2016
- [14]<http://merlab.metu.edu.tr/uv-vis-spektrofotometresi>, Erişim tarihi: 15.04.2016
- [15]<http://yebim.ankara.edu.tr/?p=195>, Erişim tarihi: 16.04.2016
- [16][http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/KRISTAL%20YAPININ%20BELIRLENMESI\[4\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/KRISTAL%20YAPININ%20BELIRLENMESI[4].pdf), Erişim tarihi: 16.04.2016
- [17]<http://binatam.fatih.edu.tr/?cih,6487>, Erişim tarihi: 16.04.2016
- [18][http://www.profdrmehmetyaman.com/ders\\_notlari/ens.pdf](http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf), Erişim tarihi: 16.04.2016
- [19]<http://merlab.metu.edu.tr/yariiletken-karakterizasyon-cihazı>, Erişim tarihi: 16.04.2016
- [20][http://www.emo.org.tr/ekler/a594474b6e101e8\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/a594474b6e101e8_ek.pdf), Erişim tarihi : 03.05.2016
- [21]<http://www.yildiz.edu.tr/~tanriov/RG7.pdf>, Erişim tarihi : 03.05.2016



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad** : Volkan ÇELİK  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : YALOVA 1984  
**Adres** : Şehit Ömer Faydalı Cad. Ahenk Sok. No:2  
Merkez/YALOVA  
**E-Posta** : vcelik@uedas.com.tr  
**Lisans** : Yıldız Teknik Üniversitesi Elektrik Elektronik  
Fakültesi Elektrik Mühendisliği Bölümü  
**Mesleki Deneyim ve Ödüller** : Şubat 2007- Halen Uludağ Elektrik Dağıtım A.Ş.’  
de İşletme Mühendisliği-Proje Mühendisliği-  
İşletme Başmühendisliği-İl Müdürlüğü.

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Bayram K., Volkan Ç., 2015 Self-assembled growth of tandem nanostructures based on TiO<sub>2</sub> mesoporous/ZnO nanowire arrays and their optoelectronic and photoluminescence properties. Published online in February 2015 by Applied Physics A.