

**ZNO:CU VE ZNO:MN TABANLI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN
FABRİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

Halil EŞGİN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2021

ÖZET

ZNO:CU VE ZNO:MN TABANLI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN FABRİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Halil EŞGİN

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2021

Danışman: Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

Bu çalışmada, nanoyapılı çinko oksit (ZnO) tozları hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Elde edilen nanoyapılı ZnO tozu, bakır (Cu) ve mangan (Mn) elementleriyle %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 oranlarında katkılanmıştır. Katkılama işleminin katkısız ZnO nanoyapısı üzerindeki morfolojik, yapısal ve optik özelliklere etkisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Difraktometresi (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) ve UV-VIS Spektrofotometresi ile incelenmiştir. Katkısız ve katkılı nanoyapılı ZnO tozları, pasta haline getirilerek sıyırma tekniği (doctor blade) ile flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplanmış cam yüzeyler üzerine kaplanmıştır. Üretilen filmler 450 °C sıcaklıkta kademeli olarak tavlanmış, sonrasında rutenyum 535-bis TBA boya çözeltisi içerisine daldırılarak üzerlerine boya emdirilmesi sağlanmıştır. Daldırma süresinin etkisini incelemek adına filmler farklı süreler boyunca daldırılma işlemine maruz bırakılmıştır. Süre, verimin doyuma ulaştığı an ile sınırlandırılmıştır. Üzerlerine boya emdirilen ZnO filmleri XRD, SEM ve UV-VIS spektrofotometresi cihazlarıyla karakterize edilmiştir. Üzerine boya emdirilen filmler, sandviç tipi DSSC oluşumunu sağlamak için platin kaplı karşıt elektrot ile birleştirilmiş ve içerisine elektrolit olarak iyodür çözeltisi eklenmiştir. ZnO bazlı boya duyarlı güneş pillerinin (DSSC), solar simülatör altında akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerden; güneş pili verimi (η), kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolum faktörü (FF) değerleri elde edilerek pil performansları değerlendirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Hidrotermal sentez, ZnO, XPS, SEM, Boya Duyarlı Güneş Pili.

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ZNO:CU AND ZNO:MN BASED DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Halil EŞGİN

Department of Physics

Programme in Solid State Physics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2021

Supervisor: Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

In this study, nanostructured zinc oxide (ZnO) powders were obtained by hydrothermal synthesis method. The obtained ZnO nanostructures were doped with copper (Cu) and manganese (Mn) elements at dopant rates of 0.1%, 0.5%, 1%, 3% and 8%. The effects of dopants on the morphological, structural, and optical properties on the nanostructure of the doped ZnO were examined by Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffractometer (XRD), X-Ray Photoelectron Spectrometer (XPS), and UV-VIS Spectrophotometer. The undoped and doped nanostructured ZnO powders were made into paste and coated on fluorine doped tin oxide (FTO) coated glass surfaces with doctor blade method. The produced films were gradually annealed at 450 °C, then they were immersed in a ruthenium 535-bis TBA dye solution and dye was impregnated on them. In order to examine the effect of dipping time, the films were subjected to the dipping process for different time periods. The time period was limited as the cells reached saturation of efficiency. Dye immersed ZnO films have been characterized by XRD, SEM and UV-VIS spectrophotometer devices. Afterwards, the dye-absorbed films were clipped with a platinum-coated counter electrode to provide a sandwich-type DSSC formation and iodide solution was added as the electrolyte. The current density-voltage (J-V) graphs of the ZnO-based dye sensitized solar cells (DSSC) were obtained under the solar simulator. With these curves; Solar cell efficiency (η), short circuit current density (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), filling factor (FF) values were obtained and cell performances were evaluated.

Keywords: Hydrothermal synthesis, ZnO, XPS, SEM, Dye-sensitized solar cell.

TEŞEKKÜR

Doktora sürecim boyunca bilgi ve birikimleriyle yolumu aydınlatan, araştırma yapmama olanak sağlayan, ilgisini her daim üzerimde hissettiğim ve akademik olarak gelişmemde önemli katkıları olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yasemin ÇAĞLAR’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecim boyunca her daim yardımını esirgemeyen ve tecrübesiyle yol gösteren, bilimsel katkılarıyla tezimin şekillenmesini sağlayan Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde yer alan Prof. Dr. Saliha ILICAN ve Prof. Dr. Ali ÖZCAN’a tezime yapmış oldukları önemli bilimsel katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora sürecimi devam ettirmemde büyük katkıları olan Doç. Dr. Fatih APAYDIN ve Doç. Dr. Mükremin YILMAZ’a teşekkür ederim.

Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU ve Öğr. Gör. Dr. Erdi AKMAN’a verdikleri tavsiyeler ve kazandırdıkları farklı görüş açılarıyla tezime olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimin çekirdeğinin oluşmasında ve şekil almasında verdikleri bilimsel ve manevi katkılarından dolayı Doç. Dr. Aziz GENÇ ve Araş. Gör. Dr. Emre ALP’e teşekkür ederim.

Tez sürecimin önemli bir bölümüne tanıklık eden eski çalışma arkadaşlarım, ebedi dostlarım Doç. Dr. Ali YARAŞ, Doç. Dr. Bilal KURŞUNCU, Doç. Dr. Mert DÖLEKER, Araş. Gör. Vahap NECCAROĞLU, Araş. Gör. Dr. Yasin ÖZGÜRLÜK’e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca yaptıkları maddi manevi desteklerinden dolayı annem Nesrin USLU ve babam Süleyman EŞGİN’e teşekkür ederim.

Yaşantım boyunca edindiğim tüm başarılarımın asıl sahipleri olan ve hayatım boyunca da minnetle anacağım rahmetli canım dedem Halil EŞGİN’e ve rahmetli canım babaannem Emine EŞGİN’e en derin şükranlarımı sunarım. İyi ki vardınız.

Halil EŞGİN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Halil EŞGİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi.....	2
1.2. Güneş Pillerinin Sınıflandırılması	10
1.2.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC's)	12
1.2.1.1. DSSC'lerin Bileşenleri	14
1.2.1.2. İletken Cam Altlık (TCO)	15
1.2.1.3. Foto-anot.....	15
1.2.1.4. Boya.....	16
1.2.1.5. Elektrolit.....	17
1.2.1.6. Karşıt Elektrot.....	18
1.2.1.7. DSSC'lerin Çalışma Prensibi.....	19
1.3. Önceki Çalışmalar.....	21
1.4. Amaç ve Önem.....	28
2. TEORİK BİLGİ.....	29
2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi	29
2.2. Sıyırma Tekniği (Doctor Blade) ile Filmlerin Oluşturulması	30

2.3. Karakterizasyon Teknikleri	31
2.3.1. Yapısal Karakterizasyon (XRD)	31
2.3.2. Morfolojik Karakterizasyon (SEM)	36
2.3.3. Yüzey Kimyası Karakterizasyonu (XPS)	40
2.3.4. Optik karakterizasyon	41
2.3.4.1. <i>Absorpsiyon</i>	42
2.3.4.2. <i>Reflektans</i>	43
2.3.5. Güneş Pili Karakterizasyonu	45
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Nanoyapı Eldesi.....	47
3.1.1. Katkılı ZnO Nanoyapılarının Sentezi.....	49
3.2. Sıyırma Tekniği (Doctor Blade) ile Film Eldesi	50
3.3. DSSC'lerin Fabrikasyonu	52
4. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	56
4.1. Sentezlenen Nanoyapıların Karakterizasyonu	56
4.1.1. Yapısal Karakterizasyon (XRD)	56
4.1.1.1. <i>Katkısız ZnO Nanoyapılarının Yapısal Karakterizasyonu</i>	56
4.1.1.2. <i>Cu katkılı ZnO Nanoyapılarının Yapısal Karakterizasyonu</i>	58
4.1.1.3. <i>Mn katkılı ZnO Nanoyapılarının Yapısal Karakterizasyonu</i>	62
4.1.2. Morfolojik Karakterizasyon (SEM)	65
4.1.2.1. <i>Katkısız ZnO Nanoyapılarının Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi</i>	65
4.1.2.2. <i>Cu Katkılı ZnO Nanoyapılarının Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi</i>	67
4.1.2.3. <i>Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi</i>	69
4.1.3. Optik Karakterizasyon	73
4.1.3.1. <i>Katkısız ve Cu Katkılı ZnO Nanoyapılarının Optik Karakterizasyonu</i>	73
4.1.3.2. <i>Katkısız ve Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının Optik Karakterizasyonu</i>	78

4.1.3.3. <i>Katkısız, Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının Reflektrans Spektrumları</i>	82
4.1.4. Yüzey Kimyası Karakterizasyonu (XPS)	85
4.1.4.1. <i>Katkısız ve Cu Katkılı ZnO Nanoyapılarının XPS Analizleri</i>	86
4.1.4.2. <i>Katkısız ve Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının XPS Analizleri</i>	92
4.2. Güneş Pillerinin Performans Analizleri	98
5. SONUÇ	116
KAYNAKÇA	122
EKLER	142
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Keşif yılları	3
Tablo 1.2. Teorik temeller.....	3
Tablo 1.3. İlk modern cihaz kullanımı	4
Tablo 1.4. Çeşitli Destekler ve Yeni Hücre Çeşitleri.....	6
Tablo 1.5. Gelişimde Yavaşlama Dönemi	8
Tablo 1.6. Uluslararası Destek ve Hızlı Büyüme.....	9
Tablo 3.1. Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanoyapıları için kullanılan deney parametreleri	49
Tablo 3.2. Katkı elementleri ve kullanılan miktarlar	49
Tablo 3.3. ZnO filmlerinin N719 boya çözeltisine daldırılma sürelerine bağlı oluşturulan pil kodları	53
Tablo 4.1. Katkısız ZnO nanoyapılarının yapısal parametreleri	58
Tablo 4.2. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının yapısal parametreleri	61
Tablo 4.3. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının yapısal parametreleri.....	64
Tablo 4.4. Katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin bant aralığı değerleri	84
Tablo 4.5. Farklı oranlarda Cu katkılı ZnO için Zn2p _{1/2} ve Zn2p _{3/2} bağlanma enerjileri	88
Tablo 4.6. Farklı oranlarda Cu katkılı ZnO numunelerinde farklı oksijen durumlarının konsantrasyonu.....	92
Tablo 4.7. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO için Zn2p _{1/2} ve Zn2p _{3/2} bağlanma enerjileri	94
Tablo 4.8. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO için Mn2p _{1/2} ve Mn2p _{3/2} bağlanma enerjileri	96
Tablo 4.9. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO numunelerinde farklı oksijen durumlarının konsantrasyonu.....	98
Tablo 4.10. Cu Katkılı ZnO tabanlı DSSC'lerin pil performansları	107
Tablo 4.11. Mn Katkılı ZnO tabanlı DSSC'lerin pil performansları	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. 1974'ten 2008'e kadar OECD ülkeleri tarafından PV'de yıllık kamu finansmanı.....	7
Şekil 1.2. Dünya’da kurulu güneş pili üretim kapasitesi.....	10
Şekil 1.3. Güneş pillerinin birincil aktif maddeye göre sınıflandırılması	11
Şekil 1.4. Yeni gelişen güneş pillerine ait verimin yıllar içindeki değişimi.....	13
Şekil 1.5. DSSC’nin bileşenleri.....	14
Şekil 1.6. DSSC’deki elektron transfer mekanizmasının enerji bant diyagramı	20
Şekil 2.1. Sıyırma tekniğinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.2. Elektromanyetik Spektrum.....	32
Şekil 2.3. Kristallerde X-ışını kırınımı	33
Şekil 2.4. SEM cihazının şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.5. Hızlandırılmış elektronların numune ile etkileşimi.....	38
Şekil 2.6. Geri saçılan elektron miktarına atom büyüklüğünün etkisi.....	39
Şekil 2.7. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu.....	43
Şekil 2.8. Örnek $(F(R)h\nu)/t^2 - h\nu$ grafiği	44
Şekil 2.9. Güneş pillerinde akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafiği.....	45
Şekil 3.1. Elektriksel ölçüme hazır hale getirilmiş boya duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi	55
Şekil 4.1. Katkısız ZnO nanoyapılarının X-Işını Kırınım Desenleri.....	57
Şekil 4.2. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının X-Işını Kırınım Desenleri	60
Şekil 4.3. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının X-Işını Kırınım Desenleri	63
Şekil 4.4. Katkısız ZnO nanoyapılarının SEM (sol sütun) ve STEM (sağ sütun) görüntüleri.....	67
Şekil 4.5. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.6. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.7. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 1 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	72
Şekil 4.8. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 2 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	72
Şekil 4.9. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 3 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	72

Şekil 4.10. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 4 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	73
Şekil 4.11. Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	74
Şekil 4.12. 1 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	76
Şekil 4.13. 2 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	77
Şekil 4.14. 3 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	77
Şekil 4.15. 4 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	78
Şekil 4.16. Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	79
Şekil 4.17. 1 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	80
Şekil 4.18. 2 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	81
Şekil 4.19. 3 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	81
Şekil 4.20. 4 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları	82
Şekil 4.21. Farklı oranlarda Cu ve Mn katkılı ZnO filmlerinin reflektans spektrumları	83
Şekil 4.22. Farklı oranlarda Cu ve Mn katkılı ZnO filmlerinin E_g hesabı için kullanılan $(F(R)hv/t)^2 \propto hv$ grafikleri	85
Şekil 4.23. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının XPS Spektrumları	86
Şekil 4.24. Cu katkılı ZnO nanoyapısının Zn2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu	87
Şekil 4.25. Cu katkılı ZnO nanoyapısının Cu2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu	88
Şekil 4.26. %8 Cu ZnO nanoyapısının Cu2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu	89
Şekil 4.27. Farklı oranlarda Cu katkılı ZnO nanoyapılarının O1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	91
Şekil 4.28. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının XPS Spektrumları.....	93

Şekil 4.29. Mn katkılı ZnO nanoyapısının Zn2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu	94
Şekil 4.30. Mn katkılı ZnO nanoyapısının Mn2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu	95
Şekil 4.31. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO nanoyapılarının O1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	97
Şekil 4.32. 1 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	100
Şekil 4.33. 2 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	103
Şekil 4.34. 3 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	105
Şekil 4.35. 4 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	106
Şekil 4.36. 1 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	110
Şekil 4.37. 2 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	112
Şekil 4.38. 3 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	113
Şekil 4.39. 4 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri	114

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 1.1. (a)Telstar Uydu, (b) Günümüzde kullanılan silisyum tabanlı güneş pili	5
Görsel 2.1. Rigaku SmartLab XRD cihazının gonyometresi	35
Görsel 2.2. Rigaku SmartLab XRD cihazı	35
Görsel 2.3. Tescan marka MAIA3 model SEM cihazı	40
Görsel 2.4. SPECS marka XPS cihazı	41
Görsel 2.5. Fytronix Optosense Solar Simülatör	46
Görsel 3.1. Kristal büyütülmesi için kullanılan çelik dış kap ve teflon iç kaptan oluşan otoklav cihazı.....	47
Görsel 3.2. Hidrotermal kristal büyütülmesi için kullanılan etüv	48
Görsel 3.3. Sıyırma tekniği ile kaplanan altlıkların görüntüsü	51
Görsel 3.4. Sıyırma tekniği ile elde edilen filmlerin ısıtma işlem sonrası	52
Görsel 3.5. ZnO filmlerinin boyaya daldırma sonrası görüntüleri	52
Görsel 3.6. Elektriksel ölçüme hazır hale getirilmiş boya duyarlı güneş pili	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Lineer absorpsiyon katsayısı
A	: Amper
Å	: Angstrom
a, c	: Kristal örgü parametreleri
c	: Işık hızı
°C	: Derece santigrat
D	: Ortalama kristal boyutu
d	: Düzlemler arası mesafe
δ	: Dislokasyon yoğunluğu
E_B	: Bağlanma enerjisi
E_g	: Yarıiletkenin bant aralığı
E_K	: Elektronun kinetik enerjisi
eV	: Elektron volt
FF	: Dolum faktörü
$F(R)$	: Kubelka-Munk fonksiyonu,
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
GW	: Gigawatt
η	: Verim
h	: Planck sabiti
(hkl)	: Miller indisleri
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
I	: Akım
I_T	: Geçen ışık şiddeti
I_0	: Malzemeye gelen ışık şiddeti
J_m	: Maksimum gücün elde edildiği andaki akım yoğunluğu
J_{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
λ	: Dalgaboyu
LUMO	: E düşük boş moleküler orbital
M	: Molarite

μ	: Mikrometre
nm	: Nanometre
NREL	: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OECD	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
P_{in}	Giriş gücü
P_{max}	: Maksimum güç
R	: Diffuse reflektans değeri
θ	: Bragg açısı
TCO	: Şeffaf iletken tabaka
TiO_2	: Titanyum dioksit
TW	: Terawatt
ν	: Frekans
Ω	: Ohm
V	: Volt
V_m	Maksimum gücün elde edildiği andaki voltaj
V_{oc}	: Açık devre voltajı

1. GİRİŞ

İnsan yaşamının kalitesi büyük ölçüde enerjinin bulunabilirliğine bağlıdır. Dünya enerji talebinin 2050 yılına kadar iki katından fazla, yaşadığımız yüzyılın sonuna kadar ise üç katından daha fazla artacağı tahmin edilmektedir (Lewis vd., 2005). Mevcut enerji arzındaki artışlar, bu talebi sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için yeterli olmayacaktır. Gelecek için yeterli miktarda temiz enerji bulmak, toplumun en göz korkutucu sorunlarından biri olmakla birlikte yakın gelecekte yenilenebilir enerji kaynakları geliştirilmediği sürece bu tehdit devam edecektir. Bu sebeple, artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi gibi çevreye duyarlı alternatifler önem kazanmıştır.

Günümüzde fosil tabanlı yakıtlara alternatif olarak kullanılabilecek en temel enerji kaynağı, güneş enerjisidir. Enerjiyi fotondan-elektrona dönüştürürken kullanılan güneş pilleri temiz ve düşük karbonlu bir enerji kaynağı olarak kabul edilir (Hamann vd., 2008) (Pagliaro vd., 2009). Güneş, Dünya'nın yüzeyine 120.000 TW değerinde enerjiyi yayar ve en agresif enerji kullanımı senaryolarında bile insan ihtiyaçlarını aşar. Dünyadaki arazilerin %0,16'sını %10 verime sahip güneş pili sistemleri ile donatmak, 20 TW'lık bir güç eldesi anlamına gelir ve bu değer dünyanın fosil enerji tüketiminin yaklaşık iki katına tekabül eder (Lewis vd., 2005) (Gratzel, 2001). Bu karşılaştırmalar, günümüz insan teknolojisinin elde edebileceğinden çok daha güçlü bir enerji akışı sağlayan güneş kaynağının etkileyici büyüklüğünü göstermektedir.

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) 2019 yılında, dünyamızda kurulu güneş pili enerji kapasitesinin 697 GW değerinde olduğunu, yenilenebilir enerji sınıfında en yakın rakibi olan rüzgâr enerjisinden elde edilen elektrik kapasitesinin ise 309 GW olduğunu açıklamıştır. Ayrıca güneş pili enerji kapasitesinin 2024 yılına kadar 180 GW daha artarak 877 GW değerine ulaşacağı beklenmektedir ([http-1](http://1)). Bu sebeple güneş pillerinin gelişimi elli yıldan uzun süredir devam etmekle birlikte yakın geçmişte çok daha fazla araştırmacı bu alan üzerine çalışmaya başlamıştır (Kislyuk ve Dimitriev vd., 2008).

Bu bölümde güneş pillerinin kısa tarihçesi çıkartılarak sınıflandırılmış ve kısaca özelliklerinden bahsedilerek mevcut tez çalışmasının ana teması olan Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC's)'nin genel yapısı, çalışma prensibi ve pil parametreleri hakkında bilgiler verilmiştir. Sonrasında belirtilen konu üzerinde yapılan çalışmaların bir derlemesi sunulmuş ve bu doğrultuda tezin amacı ve literatürdeki yeri belirtilmiştir.

1.1. Güneş Pillerinin Tarihçesi

Alexandre Edmond Becquerel, 1839'da 19 yaşındayken, babasının laboratuvarında dünyadaki ilk güneş pilini oluşturmuş ve analizlerini gerçekleştirmiştir (Becquerel, 1839). Elde ettiği güneş pili, asidik bir çözelti içine batırılan ve ince bir zar ile ayrılmış iki elektrottan oluşuyordu. Elektrotlardan birini aydınlatarak voltaj ve akım elde edebilmiştir. Özellikle platin elektrotlar AgCl veya AgBr ile kaplandığında, güneş pilinin daha etkin çalıştığını gözlemiştir. Bu etkinin sıcaklıktan kaynaklanmadığını açıklayabilen ve aydınlanma ile indüklemenin gerçekleştiğini söyleyebilen Becquerel, ışık spektrumunun fotovoltaj etkisini keşfetmiştir. Ayrıca mavi ışığın en yüksek akım değerini verdiğini de kaydetmiştir. Bu çalışmadan dolayı fotovoltaj etki “Becquerel Etkisi” olarak da bilinir.

1839'dan günümüze kadar geçen sürede güneş pilleri üzerine bir hayli çalışma yapılmış ve farklı dönemlerde farklı yönelimlere gidilmiştir. Bu dönemler; Keşif Yılları, Teorik Temeller, İlk Modern Cihaz Kullanımı, Çeşitli Destekler ve Yeni Hücre Çeşitleri, Gelişimde Yavaşlama Dönemi ve Uluslararası Destek ve Hızlı Büyüme şeklinde sıralanabilir.

Keşif yıllarında 1877'de Adams ve Day, PV etkisini katı selenyum (Adams ve Day, 1877) üzerinde gözlemledi ve 1904'te Hallwachs, bakır ve bakır oksitten oluşan yarıiletken eklemli güneş hücresi yaptı. Bununla birlikte, bu dönem, ilk PV cihazlarının çalışmasının arkasındaki bilim hakkında gerçek bir anlayışa sahip olmayan bir keşif dönemi idi. Bu dönemde gerçekleşen önemli gelişmeler Tablo 1.1'de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. *Keşif yılları (Fraas, 2014)*

Tarih	Olay
1839	Alexandre Edmond Becquerel'in, iletken bir çözelti içerisinde ışığa maruz kalan elektrot aracılığıyla fotovoltaiik etkiyi gözlemlemesi (Becquerel, 1839),
1877	W.G. Adams ve R.E. Day, katı selenyumda fotovoltaiik etkiyi gözlemlemesi ve selenyum güneş hücresi üzerine bir makale yayımlaması (Adams ve Day, 1877),
1883	Charles Fritts tarafından ince bir altın tabakası üzerinde selenyum kullanarak %1'den daha az verim veren bir güneş pili geliştirilmesi,
1904	Wilhelm Hallwachs bakır ve bakır oksitten oluşan yarıiletken eklemli güneş pili eldesi.

Güneş pillerinin çalışma mekanizmaları ve potansiyel iyileştirmeleri için teorik temeller, 1905-1950 yılları arasındaki dönemde gerçekleştirilmiştir. Bu dönemin önemli gelişmeleri; Einstein'ın foton teorisi (Einstein, 1917), Czochralski kristal büyütme yönteminin tek kristal silisyum ve germanyum büyümesi için uyarlanması (Brock, 2007) ve yüksek saflıkta tek kristal yarıiletkenler için bant teorisinin geliştirilmesidir (Bloch, 1928), (Wilson, 1931). Geliştirilen güneş pili teorisi, yüksek verimli güneş pilleri için yüksek saflıkta tek kristal yarıiletkenlerin önemini vurgulamıştır. Ayrıca bu gelişmeler ilk modern cihaz kullanımının temellerini oluşturmuştur. Döneme ait gelişmeler Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. *Teorik temeller (Fraas, 2014)*

Tarih	Olay
1905	Albert Einstein'ın fotoelektrik etkisini kuantum temelinde açıklayan bir makale yayınlaması (Einstein, 1917),
1918	Polonyalı bir bilim adamı olan Jan Czochralski'nin, tek kristal metal büyütme için bir yöntem bulması. (Yıllar sonra bu yöntem tek kristal silisyum üretmeye uyarlanmıştır.) (Brock, 2007)
1928	F. Bloch'un, tek kristalli periyodik örgü üzerine bant teorisini geliştirmesi (Bloch, 1928),
1931	A.H. Wilson'un yüksek saflıkta yarıiletken teorisini geliştirmesi (Wilson, 1931),
1948	Gordon Teal ve John Little, Czochralski'nin kristal büyüme yöntemini tek kristalli germanyuma ve sonrasında silisyum üretimine uyarlaması (Brock, 2007).

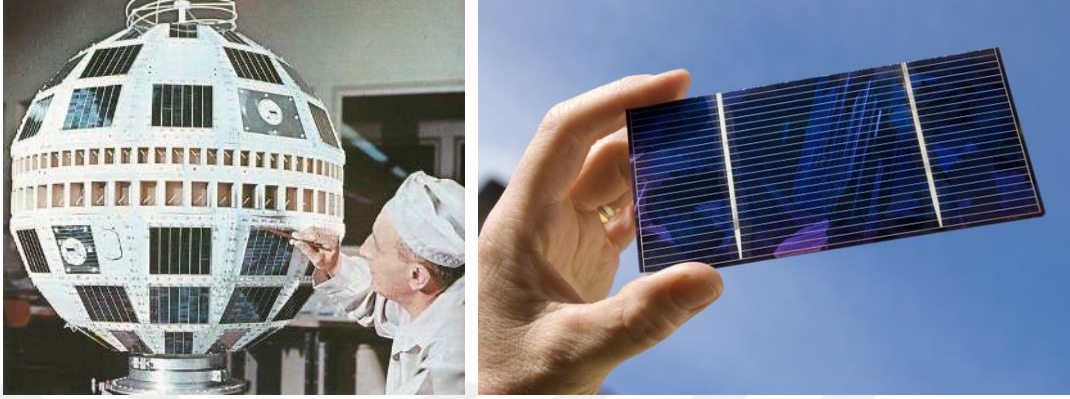
Tek Kristal Silisyum Güneş Pili olarak ilk modern cihazın kullanımı 1950-1959 yılları arasındaki dönemde gerçekleştirilmiştir. Bu dönem içerisinde gerçekleşen çalışmalar Tablo 1.3'te belirtilmiştir. Bell Laboratuvarı 1954 yılında yaptığı duyuruda, Pearson, Chapin ve Fuller'in patentini kullanılarak silisyum güneş hücrelerinde %8 verime ulaştıklarını belirtmiştir (Chapin vd., 1954) (United States Patent No. US2780765A, 1957). Bu açıklama sonrasında güneş pili üzerine çeşitli pazarlar oluşmuş ve güneş pillerinin sonraki gelişimini siyasi iklim belirlemiştir.

Tablo 1.3. İlk modern cihaz kullanımı (Fraas, 2014)

Tarih	Olay
1950	Bell laboratuvarlarının uzay faaliyetleri için güneş pillerini üretmesi,
1953	Gerald Pearson'ın lityum- silisyum güneş pili hücreleri üzerine araştırmaya başlaması,
1954	Bell laboratuvarlarının ilk modern silisyum güneş pilini icat ettiğini duyurması (Chapin vd., 1954). (Bu hücreler yaklaşık %6 verime sahiptir ve New York Times, nihayet güneşin sonsuz enerjisinin güneş pilleri sayesinde kullanılabileceğini ve sonsuz enerji kaynağı olabileceğini tahmin etmiştir.)
1955	Western Electric ticari güneş pili teknolojilerini lisanslaması ve Hoffman elektronik-yarıiletken departmanının, hücre başına 25\$ (Watt başına 1,785 \$) fiyatla %2 verimli ticari güneş pillerini oluşturması,
1957	AT & T çalışanlarınca (Gerald L. Pearson, Daryl M. Chapin ve Calvin S. Fuller) "Güneş Enerjisi Dönüştürme Aparatı" (US2780765) adı altında patent alınması (United States Patent No. US2780765A, 1957) ve Hoffman Electronics'in %8 verimli güneş pili üretmesi,
1958	T. Mandelkorn ve U.S. Signal Corps Laboratories'in radyasyon hasarına daha dirençli ve uzay kullanımı için daha uygun olan n-on-p silisyum güneş pillerini üretmesi. Aynı yıl içinde Hoffman Electronics %9 verimli güneş pilleri üretmiş ve ilk güneş enerjili uydu olan Vanguard I, 0,1 W güce sahip 100 cm ² 'lik bir panel ile fırlatılmıştır.
1959	Hoffman Electronics, %10 verimli bir ticari güneş pili üretmesi. (Bu hücrenin direncini azaltılmış olduğu için şebekelerde kullanımı mümkün olmuştur.)

1960'tan 1980'e kadar olan güneş pillerinin gelişiminin 4. aşaması, ABD'de güneş pilleri için önce uzay uydularında ve daha sonra ilk karasal uygulamalar için bir destek sağlamasıyla ortaya çıkmıştır. Bu dönem, 1962'de uzaya gönderilen ve Görsel 1.1a'da gösterilen silisyum güneş pilleri ile çalışan ilk Telstar iletişim uydusunun başarısı ile

başlamıştır (http-2). Daha sonra 1970'lerde, silisyum hücreleri karasal kurulumlarda kullanılmak üzere geliştirilerek Görsel 1.1b'de gösterilen halini almıştır.



Görsel 1.1. (a) *Telstar Uydusu* (http-3), (b) *Günümüzde kullanılan silisyum tabanlı güneş pili* (http-4)

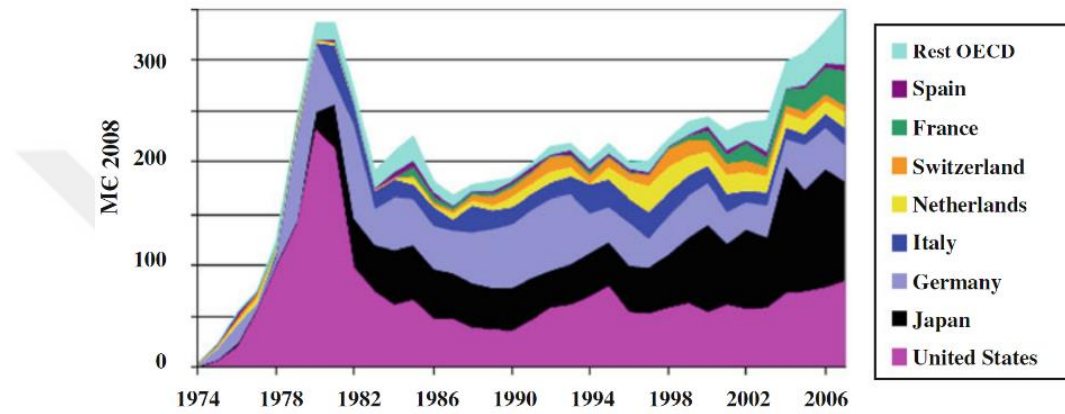
Bu dönemde yaşanan bir diğer önemli olay ise ABD hükümetinin desteklediği Jet Propulsiyon Laboratuvarı'nın (JPL) 1975 yılında karasal sistem geliştirme ve dayanıklılık testleri için silisyum güneş hücrelerini toplu olarak satın almasıydı. Bu durumun ardından 1973'te ilk orta doğu petrol ambargosu (http-5) başladığında her iki başkan, Ford ve Carter, ABD Enerji Bağımsızlığını savunarak 1977 yılında Beyaz Saray'a güneş panellerini kurmuşlardır. Bu dönemde %20 verimli tek kristal AlGaAs/GaAs güneş pillerinin oluşturulması da dahil olmak üzere birçok teknik anlamda birçok yeni başarı elde edilmiştir (Alferov vd., 1971) (Woodall ve Hovel, 1972). Bu hücrelerin, silisyum hücrelere göre kıyasla ışığa karşı daha dayanıklı olduğu gösterilmiştir (Loo vd., 1978). Ayrıca Fraas ve Knechtli teorik olarak %40 verim öngören InGaP/GaInAs/Ge üç eklemlili, yoğunlaştırıcı güneş hücresini rapor etmişlerdir (Fraas ve Knechtli, 1978). Güneş pilleri için tek kristal teorisi temelinden ayrılan Carlson ve Wronski, 1976'da ilk amorf silisyum güneş hücresini üretmiştir (Carlson ve Wronski, 1976). Bu güneş hücrelerinin dönüşüm verimliliği düşük olmakla birlikte, monolitik yapılara voltaj sağlama yeteneği sayesinde 1978'de ilk kez güneş kaynaklı olmayan ve oda ışığıyla çalışan hesap makinelerinin önünü açmıştır (http-6).

Tablo 1.4. *Çeşitli Destekler ve Yeni Hücre Çeşitleri (Fraas, 2014)*

Tarih	Olay
1960	Hoffman Electronics'in %14 verimli güneş pili üretmesi
1961	"Gelişmekte Olan Dünyada Güneş Enerjisi" konferansının Birleşmiş Milletler tarafından düzenlenmeye başlaması,
1962	Telstar haberleşme uydusunun güneş pilleri tarafından desteklenmesi (http-2),
1967	Soyuz 1, güneş pilleriyle çalışan ilk insanlı uzay aracının fırlatılması (http-7),
1970	İlk kez oldukça verimli heteroyapılı güneş pillerinin Zhores Alferov ve SSCB'deki ekibi tarafından oluşturulması (Alferov vd., 1971),
1971	Tarihteki ilk uzay istasyonu Salyut 1'in güneş pilleriyle çalışması,
1972	IBM'deki Hovel ve Woodall'ın, %18-20 verimlilikle çalışan AlGaAs/GaAs güneş pilini duyurması (Woodall ve Hovel, 1972),
1973	Skylab uzay istasyonunun güneş pilleriyle birlikte çalışır hale gelmesi,
1975	JPL'in silisyum güneş hücrelerini uzay uygulamalarından karasal uygulamalara geçmek için toplu olarak satın alması,
1976	RCA laboratuvarlarından David Carlson ve Christopher Wronski'nin %1,1 verimliliğe sahip ilk amorf silisyum güneş hücrelerini üretmesi (Carlson ve Wronski, 1976),
1977	Colorado'da Güneş Enerjisi Araştırma Enstitüsü'nün kurulması,
1977	Dünyadaki güneş pili hücre üretiminin 500 kW'ı aşması,
1978	İlk amorf silisyum güneş enerjili hesap makinesinin üretilmesi (http-6),
1978	L. Fraas ve R. Knechtli, InGaP/GaInAs/Ge üçlü bağlantı eklemli hücrelerini, 300 güneş konsantrasyonunda %40 verimlilik elde edeceğini öngördüğünü belirtmesi (Fraas ve Knechtli, 1978).

Gelişimde yavaşlama dönemi olan 1980-2000 yılları arasında siyasi iklim, petrol krizinin oluşmasıyla ABD tarafından fosil yakıtlar üzerine yönelmiştir. Şekil 1.1.'de OECD ülkelerince güneş pili sistemlere yapılan yatırımlar gösterilmiş ve 1980-2000 yılları arasında toplamda belirgin bir azalma görülmüştür. Bu durum sadece ABD'de değil tüm dünyada güneş pillerinin gelişiminin yavaşlamasına sebep olmuştur. Tablo 1.5.'te bu dönemde yaşanan bazı önemli olaylar gösterilmiştir.

Bu dönemde 1991 yılında Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) olarak yeniden adlandırılan DOE Güneş Enerjisi Araştırma Enstitüsü (SERI), Ar-Ge fonlarının çoğunu kristal olmayan ince film güneş pillerine aktarmış, fakat çok az somut sonuç elde edebilmiştir. Yapılan çalışmaların çok büyük bir kısmı güneş pillerinin uzay uygulamaları üzerinden devam ettirilmiştir. Uzay uygulaması için geliştirilen %30 verimli InGaP/GaAs iki eklemlili yoğunlaştırıcı monolitik hücre ise karasal uygulamalar için bir dönüm noktası olmuştur (Friedman, ve diğerleri, 1995).



Şekil 1.1. 1974'ten 2008'e kadar OECD ülkeleri tarafından PV'de yıllık kamu finansmanı (Fraas, 2014)

Fraas vd. NASA ve DOD tarafından sağlanan fonlar ile 1990 yılında yoğunlaştırıcı GaAs/GaSb güneş pili için %35 verim elde etmişlerdir (Fraas vd., 1990). Daha sonra Kuryla, Fraas ve Bigger, GaAs/GaSb bulk hücre devresine sahip %25 verimli bir yoğunlaştırıcı güneş pili modülünü Boeing finansmanı ile meydana getirebilmiştir (Fraas vd., 1992).

Bu dönemde ABD Ar-Ge fonlaması 1980'de sert bir şekilde düşmüş ve güneş pili için Ar-Ge desteği Japonya ve Almanya üzerinden devam etmiştir. Yıllık fonlama seviyeleri 300 milyon Euro seviyelerinden 200 milyon Euro'ya kadar düşmüştür ve 2003 yılına kadar tekrar 300 milyona ulaşamamıştır.

Tablo 1.5. *Gelişimde Yavaşlama Dönemi (Fraas, 2014)*

Tarih	Olay
1981	Fresnel lensleri kullanan ilk yoğunlaştırıcı PV sistemini içeren 350 kW kapasiteli SOLERAS Projesi'nin finanse edilmesi,
1983	Dünya çapında güneş pili üretiminin 21,3 MW'ı, satışların ise 250 milyon doları aşması,
1985	New South Wales Üniversitesi Güneş Pili Mühendisliği Merkezi tarafından %20 verimli silisyum güneş hücrelerinin duyurulması,
1986	Beyaz Saray'daki güneş hücrelerinin kaldırılması,
1990	Fraas ve arkadaşlarının %35 verimli iki çipli bulk GaAs / GaSb yoğunlaştırıcı güneş pilini tanımlaması (Fraas vd., 1990),
1991	Boyaya dayalı güneş hücrelerinin modern versiyonunun Brian O'Regan ve Michael Grätzel tarafından icat edilmesi (O'Regan ve Grätzel, 1991),
1992	Kuryla, Fraas ve Bigger'in GaAs/GaSb bulk hücre devresi kullanarak %25 verimli yoğunlaştırıcı güneş pili modülünü bildirmesi (Fraas vd., 1992),
1994	NREL'in %30 dönüşüm verimliliğini aşan ilk monolitik iki eklemli güneş pili olan bir GaInP/GaAs iki terminalli yoğunlaştırıcı hücre geliştirmesi (Friedman vd., 1995).

2000 yılına kadar güneş pillerinin tarihinde ABD Ar-Ge rolünü üstlenmiştir. 2000'den günümüze kadar olan son tarihsel dönemde ise bu duruma uluslararası bir katılım gerçekleşmiş ve teknolojinin merkezi Avrupa'ya kaymıştır. Tablo 1.6.'da dönemin önemli olayları gösterilmiştir. Bu dönem, Avrupa'da Alman Yenilenebilir Enerji Kaynakları Yasası'nın üretilen solar enerjiye satın alma garantisi vermesiyle başlamıştır (http-8). Sonrasında 2001 yılında iş gücü maliyeti çok düşük olan Çin'de, devlet katkılarıyla Suntech Power (http-9) şirketi kurulmuş ve güneş pili üretiminde yeni bir dönem başlamıştır.

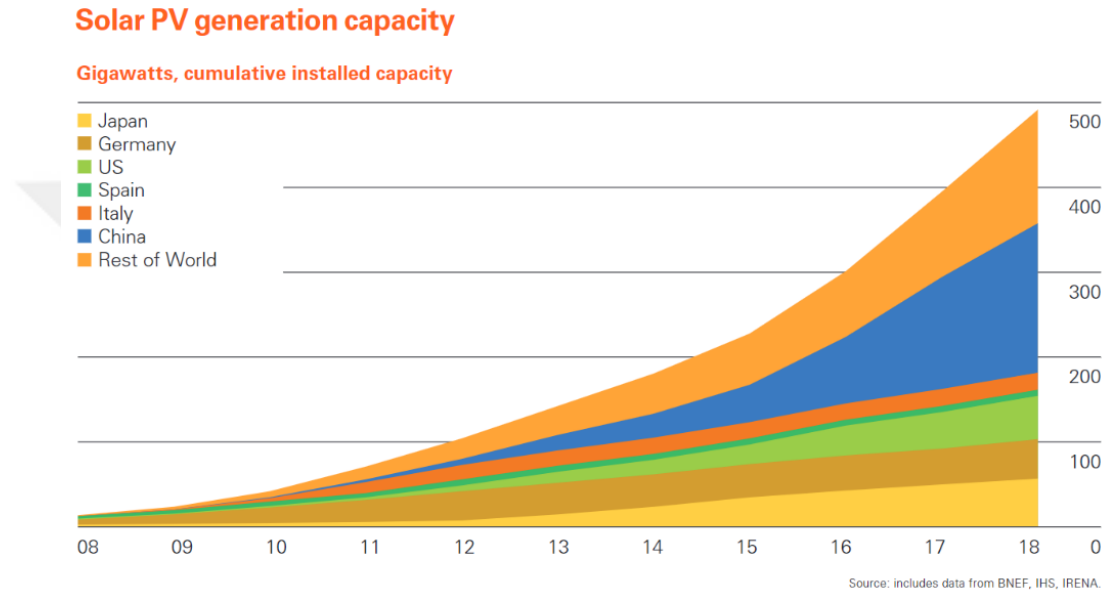
ABD'deki Kamu Hizmeti Düzenleme Politikaları Yasası ile Almanya'daki satın alma garantisi, güneş pilleri için pazar koşulları yaratmıştır. Yıllar geçtikçe teknik yenilikler ve Çin hükümetinin güneş pili modülü üretimine yaptığı yatırımlar sayesinde de pazar genişlemeye devam etmiştir. Hem modüller hem de sistemler için fiyatlar hem Almanya'da hem de ABD'de her yıl sürekli olarak düşmüştür.

Tablo 1.6. *Uluslararası Destek ve Hızlı Büyüme (Fraas, 2014)*

Tarih	Olay
2000	Almanya'nın yenilenebilir enerji kaynakları yasasının, güneş enerjisinden üretilen elektriğe satın alma garantisi (FIT) vermesi (http-8),
2001	Çin'de Suntech Power'ın kurulması (http-9),
2004	K. Araki vd.nin %28 verimli yoğunlaştırıcı güneş hücresi modülünü duyurması (Araki vd., 2004),
2004	%20 verimlilikte güneş hücreleri üreten SunPower şirketinin ilk üretim tesisini Filipinler'de, şirketin ilk dikkate değer büyüklükteki elektrik santralini Bavyera'da devreye alması,
2006	Güneş pillerinde polisilyum kullanımı diğer tüm polisilyum kullanımını aşması,
2006	Fraas ve arkadaşlarının %33 verimli çift odaklı yüksek yoğunlaştırıcı güneş pilleri modülünü duyurması (Fraas vd., 2006),
2006	Güneş pili teknolojisinde yeni dünya rekorunun %40 verimle kırılması (King vd., 2007),
2007	Sun Power modülleri kullanılarak 15 MW'lık bir Güneş Enerji Santrali'nin yapımı,
2011	Çin'de hızla büyüyen fabrikaların, silisyum güneş pili modüller için üretim maliyetlerini watt başına yaklaşık 1,25 \$ 'a düşürmesi,
2013	Fraas'ın sabahın erken saatlerinde ve akşam saatlerinde güneş ışığını karasal güneş çiftliklerine yansıtabilecek ve uzayda yer alan güneş-eşzamanlı aynalar önermesi (Fraas, 2012),
2013	Dünya çapında kümülatif güneş pili kurulumlarının 100 GW'ı geçmesi,
2016	New South Wales Üniversitesi mühendislerinin odaklanmamış güneş ışığından %34,5'lik verim elde ederek yeni bir dünya rekoru kırması (http-10),
2016	First Solar şirketinin, güneş enerjisinin yüzde 22,1'ini CdTe temelli deney hücrelerini kullanarak elektriğe dönüştürmesi (Martin, 2016) (Bu teknoloji bugün dünya güneş enerjisi pazarının yaklaşık yüzde 5'ini temsil etmektedir.),
2018	ABD merkezli galyum arsenit (GaAs) güneş pili üreticisi Alta Devices'ın, Almanya'nın Fraunhofer ISE CalLab tarafından onaylanan %29,1 güneş pili dönüşüm verimliliği rekorunu elde ettiğini duyurması (Kenning, 2018) (Business of photonics, 2018),
2019	Dünya çapında kümülatif güneş pili kurulumlarının 700 GW'a dayanması (http-1).

Şekil 1.3.'de solar enerji üretiminin 2008 yılından itibaren gelişimi gösterilmiştir. Toplam güneş pili kapasite artış hızı 2018'de sabit kalmasına rağmen, güneş hücresi

üretimi 2018'de %31 artmıştır ve +136 TWh ile yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde en yüksek büyümeyi gerçekleştirmiştir. Ayrıca 2019 yılında 679 GWh değerine ulaşılmıştır (http-1). Çin, Hindistan ve ABD'deki son politika değişiklikleri ve belirsizliklerine rağmen, güneş enerjisindeki rekabet gücü artmıştır. Güneş pili pazarının 2018-2030 arasında yıllık ortalama %16 büyümeye gerçekleştireceği öngörülmektedir (http-11).

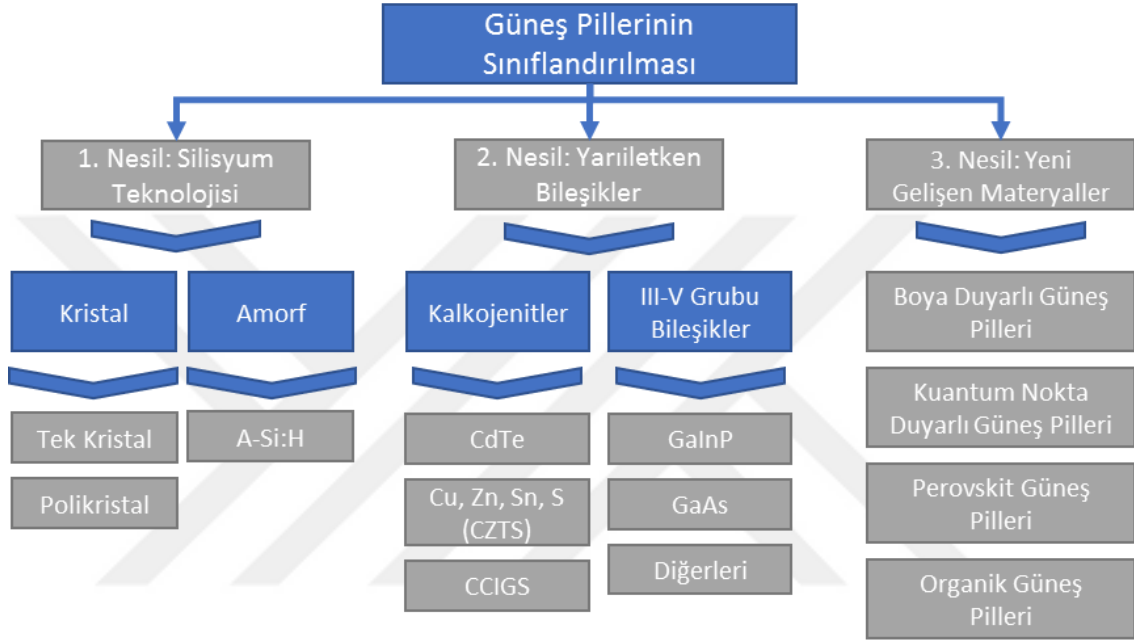


Şekil 1.2. Dünya'da kurulu güneş pili üretim kapasitesi (http-12)

1.2. Güneş Pillerinin Sınıflandırılması

1990'lara kadar güneş pilleri esas olarak pn eklemi ve p-i-n güneş pili olmak üzere iki ana modele dayanıyordu. Güneş pilinin çalışması için gereken temel özellikler aynı kalmasına rağmen boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC's), bulk heteroeklemlili organik güneş pilleri (BHJ) veya nanoparçacık güneş pilleri gibi nanoyapılı güneş pillerinin ortaya çıkışı bir dizi yeni cihaz geometrisini gündeme getirmiştir. Örneğin, DSSC'lerdeki elektrik alan, kısa devrede yük toplama için çok az önem taşır, bunun yerine yük ayırımı ara yüzey kinetiğine, arabirimlerdeki enerji adımlarına ve difüzyonla taşınan aktarıma yüksek oranda bağlıdır (Bisquert vd., 2004) (Würfel, 2005). Ancak, bazı ince film inorganik teknolojiler için elektrik alanları yük toplamada çok önemli bir role sahiptir ve büyük ölçüde pil performansını etkiler (Abou-Ras vd., 2016).

Güneş pillerinde; hücrenin yapıldığı malzeme, hücre boyutu, ışık kaynağının yoğunluğu ve kalitesi üretilen elektrik miktarında oldukça etkilidir. Bu nedenle, güneş pilleri genellikle hücre yapımında kullanılan aktif maddelere göre (yani birincil ışığı emen malzemeler) veya genel cihaz yapılarına göre Şekil 1.3.'te gösterildiği gibi sınıflandırılır (Ibn-Mohammed vd., 2017). Fakat daha yakın süreçte, malzeme kompleksliğine dayalı sınıflandırmalar önerilmiştir (Jean vd., 2015).



Şekil 1.3. Güneş pillerinin birincil aktif maddeye göre sınıflandırılması (Jean vd., 2015)

Silisyum teknolojisinin kullanıldığı 1. nesil güneş hücrelerinde elektriksel ayırım, katkılı n-tipi ve p-tipi bulk silisyum arasında gerçekleşir ve oldukça yüksek verim sağlarlar. 2. nesil PV hücrelerinin temeli ince film teknolojisine dayanmaktadır. Bu hücreler daha az malzeme kullanır ve bu nedenle üretim maliyetleri görece düşüktür, ancak bulk hücrelerden daha az verimlidirler. 3. nesil güneş pilleri nanoyapılı (mezoskopik) malzemelere dayanır ve tamamen organik veya organik ve inorganik bileşenlerin bir karışımından yapılır. Bu sebeple malzeme seçiminde çok geniş yelpazede seçeneğe sahiptir. Ayrıca mezoskopik yapıları nedeniyle, 3. nesil güneş pillerinin standart çevre koşullarında yapılması kolaydır, ciddi saflık önlemleri gerektirmez ve böylelikle üretim maliyetleri azalır. 3. nesil güneş pilleri arasında, DSSC en umut verici görünüme sahiptir. DSSC'ler ile laboratuvar ortamında ve küçük hücrelerde %12'lik verim elde

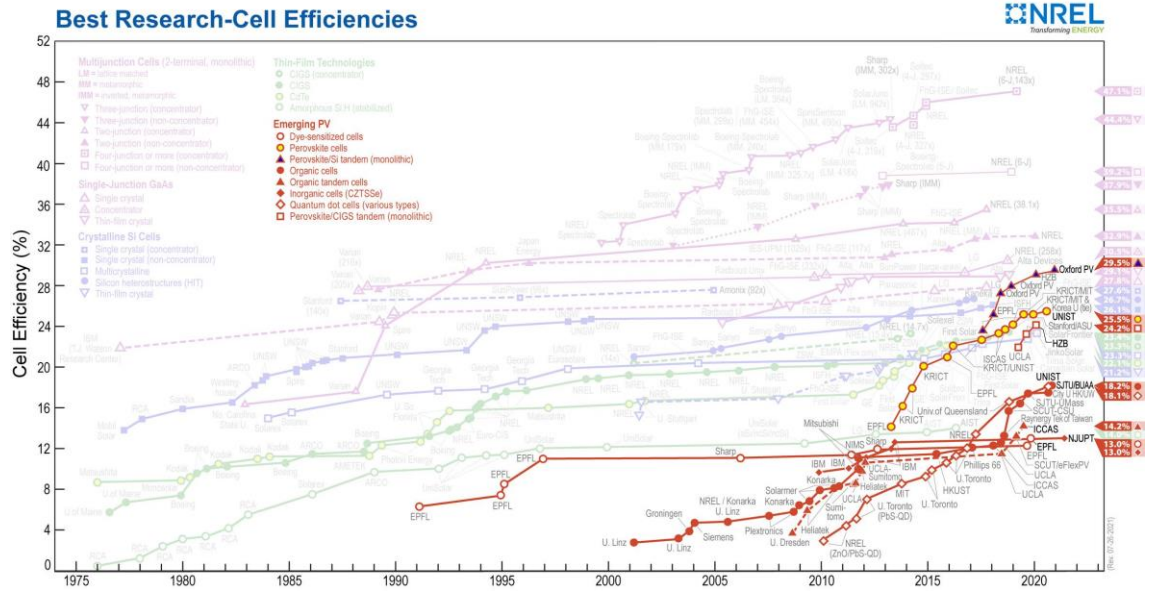
edilmiştir. Bu sayede DSSC'ler, düşük maliyetleri ve görece yüksek verimleri dolayısıyla yarıiletken cihazlara yeni bir alternatif olmuştur (Stathatos, 2011).

1.2.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC's)

DSSC'ler, güneş pili teknolojisindeki yeni eğilimlerin uygulandığı üçüncü nesil güneş pilleri kategorisine yerleştirilmiştir. Son yirmi yılda silisyum tabanlı geleneksel güneş pillerine alternatif olarak önerilen DSSC'ler, güneşten elektriğe enerji dönüşümü için en umut verici ve düşük maliyetli cihazlardan biri olarak kabul edilmektedir.

1839'da Becquerel'in (Becquerel, 1839) buluşundan sonra, organik boya üzerindeki ışığın aydınlatılması, 1960'lı yıllarda elektrokimyasal hücredeki yarıiletken elektrotlarda elektrik üretilmesiyle gerçekleşmiştir (Gerischer vd., 1968). Daha sonra foto-eksitasyon olgusu, 1970'lerde Kaliforniya Üniversitesi'nden Tributsch ve Calvin tarafından ıspanaktan klorofil pigmentinin çıkarılarak, ZnO yarıiletken foto-anot üzerinde fotosentez mekanizması simüle edilerek incelenmiştir (Tributsch ve Calvin, 1971). Buradaki mekanizmanın, yarıiletken malzeme üzerine absorbe olan boya moleküllerinin foto-eksitasyon ile uyarımı sonrasında elektronlarının yarıiletken malzemenin iletim bandına aktarımı şeklinde gerçekleştiği açıklanmıştır. Hücre verimi de doğrudan bu mekanizmayla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca bu çalışma, doğanın taklit edilerek yarıiletken malzemelerin elektron uyarımı için duyarlı hale getirilmesi olgusunun temelini oluşturmaktadır. 1972'de yine Tributsch tarafından boya duyarlılaştırılması yoluyla elektrik eldesi gerçekleştirilmiştir (Tributsch, 1972). Michio Matsumura ve ark. tarafından 1980 yılında yapılan çalışmada, boya moleküllerinin verime etkisinin artırılması için, yarıiletken oksit malzemenin gözenekliliğinin optimize edilmesi gerekliliğini gözler önüne sermiştir (Matsumura vd., 1980). Daha sonra bu alandaki ilerleme, 1991'de yarıiletken TiO₂ materyali üzerinde boya duyarlılaştırılmış elektro-kimyasal güneş hücresi cihazını gerçekleştiren ve onu “boya duyarlı güneş pili” olarak adlandıran Prof. Michael Grätzel tarafından başlatılmıştır (O'regan ve Grätzel, 1991). Güneş pilini, bitkideki ışık absorblama ve elektron transfer mekanizmalarına dayanarak modellediklerini öne sürmüşlerdir. Güneş ışığı klorofil molekülünün üzerine düştüğünde, klorofilden üretilen elektron, bir molekülden diğerine aktarılarak klorofil reaksiyon merkezine kadar ulaştırılır. Elektron, reaksiyon merkezinden enerji depolama molekülüne aktarılır. Bir elektronu eksik olan klorofil molekülü, su molekülü tarafından çevrelenir. Bu döngüsel işlem, sentetik boya malzemesi yoluyla güneşin radyasyonunu

kullanarak elektrik enerjisi sağlamak için taklit edilmiştir. İlk denemelerde %1'den daha düşük verim alınmasından sonra, Gratzel'in yaptığı çalışmada ve sonrasında kullanılan boya malzemesinin rutenyum bazlı boyalar ile değiştirilmesiyle %6 dan yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır (O'regan ve Grätzel, 1991) (Nazeeruddin vd., 2007) (Wang vd., 2003). 2005 yılında araştırmacılar, foto-anot malzemesinin morfolojisini yüksek yüzey alanına sahip olacak şekilde değiştirerek daha fazla boya adsorpsiyonu sağlamışlar ve böylelikle yarıiletkendeki elektron transferini iyileştirerek DSSC'lerin kuantum verimliliğini geliştirmeye odaklanmışlardır. Ayrıca rutenyum bazlı boyayı düşük maliyetli boyalarla değiştirmişler ve yaklaşık %5 verimlilik elde etmişlerdir (Wang vd., 2005). 2008'de ise iyot bazlı redoks sıvı elektrolitin kullanılmasıyla %8 verimlilik sağlanmıştır (Bai vd., 2008). Sonrasında, DSSC'lerin foto-voltajına, verimliliğine ve kararlılığına büyük katkı sağlayan elektrolitin korozif etkisini çözmeye çalışmışlardır. Bu süreç içerisinde DSSC'lerin verimliliği %11,5'e kadar yükselmiştir (Chen vd., 2009). Son olarak, boya molekülleri olarak porfirin halkası ve elektrolit olarak kobalt (II/III) redoks elektroliti kullanılmasıyla %13'ten yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır (Mathew vd., 2014) (Kakiage vd., 2015). Şekil 1.4.te NREL tarafından kaydedilen 1991 yılından itibaren DSSC verimindeki değişimle birlikte diğer yeni gelişen güneş pillerine ait verimler de verilmiştir (http-13).



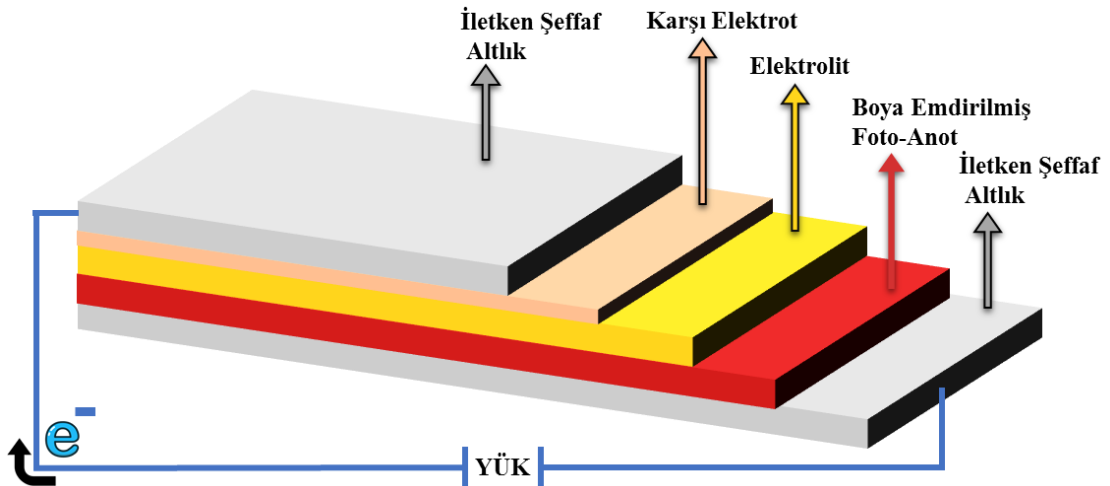
Şekil 1.4. Yeni gelişen güneş pillerine ait verimin yıllar içindeki değişimi (http-13)

DSSC'ler için kaydedilen güneş enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm verimliliği, silisyum bazlı güneş pilleri için ölçülenden daha düşük olmasına rağmen, günümüze kadar verimlilik, kararlılık ve ticarileştirilmesinde yüksek bir gelişme potansiyeli olduğunu göstermektedir (M. Grätzel, 2006) (Goldstein vd., 2010) (Hinsch vd., 2009).

1.2.1.1. DSSC'lerin Bileşenleri

DSSC, güneş ışığını doğrudan elektrik akımına dönüştüren yarıiletken bir güneş pili cihazdır. DSSC'nin şematik temsili Şekil 1.5.'te gösterilmiştir. DSSC'nin bileşenleri temel olarak şunlardır (Gong ve Liang, 2012):

- (i) Şeffaf iletken oksit tabakası (TCO) ile kaplanmış cam anot (FTO, ITO vb.),
- (ii) Elektron iletimini sağlamak için anot üzerinde biriktirilmiş bir mezoporoz yapıya ve geniş bant aralığına sahip metal oksit film (TiO_2 , ZnO vb.),
- (iii) Işık emilimini arttırmak ve foton ile uyarılmış elektron üretimi için metal oksit tabakasının yüzeyine tutunmuş tek tabakalı yük aktarım boyası,
- (iv) Boya rejenerasyonunu sağlayan redoks çifti içeren bir elektrolit,
- (v) Elektron birikimini kolaylaştırmak için platin, altın gibi metallerle kaplanmış cam levhadan yapılan karşıt elektrot.



Şekil 1.5. DSSC'nin bileşenleri

1.2.1.2. İletken Cam Altlık (TCO)

Şeffaf iletken oksit kaplı camlar hem foto-anot hem de katotlar için altlık olarak kullanılmaktadır. Bu katman, foto-anottan elektronların toplanması ve dış devre yoluyla karşıt elektroda geçirilmesi için gereklidir. Bu nedenle akım toplayıcı olarak da isimlendirilir. Şeffaf iletken altlıklar; doğada bol miktarda bulunan, düşük maliyetli ve maksimum güneş radyasyonu geçirgenliği olan malzemeden yapılmalıdır (Yang vd., 2012). Ayrıca direnç değerlerinin de düşük olması beklenir. Genel olarak, flor katkılı kalay oksit (FTO) ve indiyum katkılı kalay oksit (ITO) şeffaf iletken filmleri DSSC'lerde TCO olarak kullanılır. Bu filmlerin oda sıcaklığındaki elektriksel dirençleri de oldukça küçüktür ($<20 \Omega/\text{m}^2$).

1.2.1.3. Foto-anot

Elektrot, elektrolitik hücreye veya benzer ortama elektrik yükünün girdiği ya da çıktığı katı elektrik iletkeni olarak tanımlanabilir. Elektrokimyasal bir hücredeki elektrot, anot veya katot olarak adlandırılır (Faraday'ın isteği üzerine William Whewell tarafından isimlendirilmiştir.) (Faraday, 1834), (Weinberg, 2003). Anot, elektronların hücreyi terk ettiği ve oksidasyonun meydana geldiği elektrot olarak tanımlanmaktadır. DSSC'ler için anot, metal oksit yarıiletkeninin bulunduğu elektrottur ve hücrenin güneşe dönük olan kısmı burası olduğu için foto-anot olarak da adlandırılır.

Tipik bir foto-anot malzemesi, TCO altlık üzerine film şeklinde kaplanmış ve üzerine boya molekülleri adsorbe edilmiş yarıiletken metal oksit malzemeden oluşur. Bu alanda en yaygın olarak kullanılan yarıiletken malzeme, 3,2 eV'lik bant aralığına sahip olan titanyum dioksitin (TiO_2) anataz fazıdır. Yerkabuğunda fazlaca bulunan, ucuz ve toksik olmayan bir malzemedir. TiO_2 dışında ZnO , SiO_2 , Zn_2SnO_4 , CeO_2 , WO_3 , SrTiO_3 ve Nb_2O_5 (Lin vd., 2011) (Choi vd., 2014) (Tan vd., 2007) (Sayyed vd., 2016) (Zheng vd., 2010) (Kim vd., 2013) (Sayama vd., 1998) gibi diğer yarıiletken metal oksitler de DSSC'lerde foto-anot oluşturmak için kullanılmıştır fakat beklenen verim elde edilememiştir. TiO_2 , diğer metal oksitlere kıyasla yüksek verimliliği ve stabilitesi nedeniyle en uygun malzeme olduğu sonucuna varılmakla birlikte ZnO yarıiletkeni de TiO_2 'ye yakın bir bant aralığına sahip olduğu ve daha yüksek taşıyıcı mobilitesi içerdiği tespit edildiği için umut veren seçeneklerden birisi haline gelmiştir. Bu nedenle araştırmacılar, TiO_2 'nin yerine geçebilecek etkili bir foto-anot malzemesi olarak

kullanılabilmesi için, ZnO'nun yüzey morfolojisini, parçacık boyutunu ve kalınlığını optimize ederek veya yapıya farklı elementler katkılarak verimliliği artırmaya çalışmışlardır. Bu süreçte, yük taşıyıcıların rekombinasyonu ve ZnO yüzeyinin asidik boyalara karşı kararsızlığı gibi engellerle karşılaşmıştır.

1.2.1.4. Boya

DSSC'nin kalbini oluşturan boya, hücre içerisinde bir moleküler elektron pompası gibi davranır. Boya görünür ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçer ve bir elektronunu yarıiletken foto-anoda pompalar. Tekrar temel seviyeye geçebilmek için ise elektrolit içindeki redoks çiftinden gelen elektronu alır. Gerçekleşen bu döngü hücre çalışmaya devam ettiği sürece sürekliliğini korur (Hagfeldt ve Gratzel, 1995). Etkili bir boya malzemesi aşağıdaki özellikleri karşılamalıdır (Mehmood vd., 2014) (Kalyanasundaram ve Grätzel, 2009).

- (i) Görünür bölgede yüksek absorpsiyon (400 nm ila 700 nm) göstermelidir.
- (ii) Yarıiletken foto-anodun yüzeyine güçlü bir şekilde adsorpsiyon sağlamalıdır.
- (iii) Yüksek sönmeme katsayısına sahip olmalıdır.
- (iv) Oksitlenmiş formundayken bir elektrolit ile tekrar temel seviyeye dönmesine izin verecek şekilde stabil olmalıdır.
- (v) 20 yıllık hücre çalışmasına karşılık gelen $\sim 10^8$ döngü gerçekleştirecek kadar kararlı olmalıdır,
- (vi) Boyanın en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyesi yarıiletkenin iletkenlik bandından daha yukarıda, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerji seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden daha aşağıda olmalıdır.

DSSC'lerin performansı büyük ölçüde duyarlılaştırıcıların moleküler yapısına bağlıdır. Yarıiletken foto anodun duyarlılaştırılabilmesi için ftalosiyanın (Giribabu vd., 2013), kumarin-343 (Hara vd., 2003), antrasen (Thomas vd., 2011) ve porfirin (Wang vd., 2005), (Zhou vd., 2011) gibi çeşitli organik boyalar, organik kimyasal kompleksleri kullanılmıştır. Bunlarla birlikte geçiş metali içeren koordinasyon kompleksleri en etkili duyarlılaştırıcılardandır (Hao vd., 2006). 1991 yılında DSSC'de kullanılan duyarlılaştırıcı, absorpsiyon başlangıcı 750 nm olan trimerik rutenyum kompleksidir

($\text{RuL}_2(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{CN})\text{L}'_2$) ($\text{L}=2,2'$ -bipiridin-4, 4'-dikarboksilik asit; $\text{L}'=2,2'$ -bipiridin) ve tam güneş ışınması altında %7.12'lik verim elde edilmiştir (O'regan ve Grätzel, 1991). 1993 yılında yine rutenyum bazlı N3 boya [$\text{RuL}_2(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}=2,2'$ -bipiridin-4,4'-dikarboksilik asit)] geliştirilmiş ve absorpsiyon başlangıcı 800 nm ye genişletilerek pil verimliliği %10'a yükseltilmiştir (Nazeeruddin vd., 1993). 2006 yılında siyah boya (N-749) [$\text{RuL}'(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TBA}$ ($\text{L}=2,2',2''$ -terpiridin-4,4',4''-trikarboksilik asit; TBA= tetrabutyl amonyum)] geliştirilmiş ve yakın IR'ye uzanan absorpsiyon başlangıcı (~920 nm) ile dikkat çekmiştir. Tek eklemli güneş pili hücreleri için optimum bant aralığı (1,4 eV) değerine karşılık gelen absorpsiyon aralığına sahip N-749 ile elde edilen DSSC'lerden %11,1'lik bir verim elde edilmiştir (Zhang vd., 2009).

1.2.1.5. Elektrolit

Foto-anot ve karşıt elektrot (CE) arasında sandviçlenen elektrolit, bir DSSC'nin kararlı çalışmasında oldukça önemli bir paya sahiptir. Çünkü boyanın ve kendisinin rejenerasyonu için foto-anot ile karşıt elektrot arasındaki yükü taşıyan bileşendir (Wu vd., 2015) (Kalyanasundaram ve Grätzel, 1998). Ayrıca, güneş hücresinin enerji dönüşüm verimliliği ve stabilitesi üzerinde de büyük etkisi vardır. DSSC'lerde cihaz verimliliğini etkileyen açık devre voltajı, kısa devre akım yoğunluğu, dolum faktörü gibi parametrelerin tümü elektrolitten ve elektrolitin elektrot arayüzleriyle etkileşiminden etkilenir (Grätzel, 2005). Örneğin kısa devre akım yoğunluğu; redoks çifti bileşenlerinin elektrolit içinde taşınmasından, dolum faktörü; yük taşıyıcının elektrolit içindeki difüzyonundan ve elektrolit/elektrot ara yüzündeki yük transfer direncinden, açık devre akımı; elektrolitin redoks potansiyelinden önemli ölçüde etkilenebilir (Wu vd., 2015).

DSSC'lerde, güneş ışığı ile uyarılmış hale geçen boya tarafından foto-anoda elektron transferi gerçekleşirken aynı süreçte elektrolit, oksidize olan boyayı en kısa süre içerisinde temel durumuna indirgeyebilmelidir (Wu vd., 2015). Bu süreç elektrolit içerisindeki elektron vericisi (genelde tri-iyodür) tarafından sağlanır. Redoks çiftindeki elektron alıcı (genellikle iyodür), eksik elektronlarını telafi etmek için karşıt elektrotta difüze olur ve elektron donörü bu sayede rejenere edilir. Karşıt elektrottaki elektronlar, dış devredeki yük üzerinden gelen elektronlar ile sağlanır (Wu vd., 2017). Sürecin sorunsuz işleyebilmesi için elektrolit seçiminde elektrolitin redoks potansiyeli ile boyanın ve kendisinin rejenerasyonları dikkate alınmalıdır.

Redoks çifti; tamamen tersinir, kimyasal olarak stabil olmalı ve görünür ışık bölgesinde önemli bir absorpsiyona sahip olmamalıdır. Elektrolit sıvısı, yük taşıyıcıların hızlı difüzyonunu ve redoks çiftinin iyi dağılımını sağlamak için düşük vizkoziteye sahip olmakla birlikte sızdırmazlık malzemelerinin kullanımına da uygun olmalıdır. Ayrıca, boyayı desorbe etmemeli ve FTO plakasına kaplanan yarıiletken malzemeyi dağıtmamalıdır.

En yaygın kullanılan, stabil ve yüksek verime sahip elektrolit, iyodür/tri-iyodür redoks çiftidir. Bu redoks çifti, poroz yapıdaki yarıiletken filme yüksek penetrasyon gücü sağlamakla birlikte oldukça düşük rekombinasyona sahiptir. Ayrıca boya moleküllerinin hızlı rejenerasyonunu da sağlar. Düşük viskoziteye, ihmal edilebilir buhar basıncına, optimum kaynama noktasına ve dielektrik özelliklere sahip ideal bir elektrolit olduğu bulunmuştur. Ayrıca kimyasal etkisizlik, çevresel sürdürülebilirlik ve kolay işleme gibi önemli özelliklere de sahiptir.

1.2.1.6. Karşıt Elektrot

Katot, elektronların hücreye girdiği ve indirgendiği elektrot olarak tanımlanır. Katot, üzerine platin ve diğer iletken malzemelerin kaplandığı elektrottur ve daha çok karşıt elektrot olarak adlandırılır. Buna sebep olarak karşısında anot bulunması ve daha da önemlisi Gratzel'in 1991 yılındaki makalesinde ilk olarak "karşıt elektrot" terimini kullanması gösterilebilir (O'regan ve Grätzel, 1991).

DSSC'lerde kullanılan karşıt elektrotlar, dış devreden gelen elektronları toplayarak iç hücredeki elektrolit çözeltisine aktarır. Karşıt elektrotlar aynı zamanda ayna görevi görerek kullanılmayan güneş ışığını hücreye geri yansıtıp cihazın daha verimli çalışmasına katkıda bulunur (Wu vd., 2014). Karşıt elektrodun bu temel fonksiyonları yerine getirebilmesi için; katalitik aktivite, iletkenlik, reflektivite, yüzey alanı kimyasal korozyon direnci, kimyasal ve mekanik stabilite gibi değerlerinin yüksek olması ve TCO tabakasına sıkı tutunmuş olması gerekmektedir (Wu vd., 2017). Ayrıca kullanılan karşıt elektrodun enerji seviyesi ile redoks elektrolitin enerji seviyesi uyumlu olmalıdır. İdeal bir karşıt elektrot, 550 nm dalga boyunda %80 optik geçirgenlik, $<20 \Omega/\text{sq}$ tabaka direnci ve $2-3 \Omega\text{cm}^2$ şarj transfer direncine sahip olmalıdır. Aşırı gerilim (overvoltage) değeri $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ foto-akım yoğunluklarına kadar mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Tüm bu parametreleri tek bir malzeme ile aynı anda elde etmek imkansızdır. Örneğin, karbon

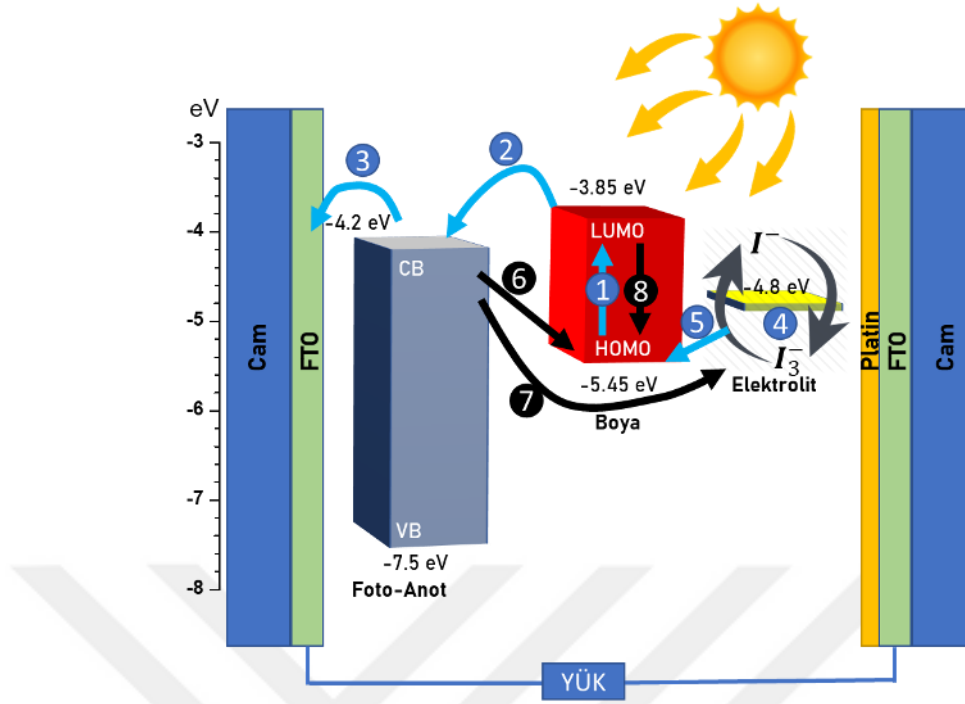
esaslı karşıt elektrotun gözenekli yapısından dolayı yüksek yüzey alanına, yüksek kimyasal korozyon direncine sahip olduğu bilinmekle birlikte ışığı yansıtamamaktadır.

Karşıt elektrotun güneş pili parametreleri üzerinde fazlaca etkisi vardır. Örneğın DSSC'lerin sıfır akımda belirlenen açık devre voltajı, redoks elektrolitinin enerji seviyesi ile metal oksit yarıiletkenin Fermi seviyesi arasındaki farkın bir sonucudur. Yük altında ise çıkış voltajı, açık devre voltajından daha küçük bir değere sahip olmaktadır. Voltajdaki bu kayıp, elektrolit ve elektrolit/karşıt elektrot ara yüzü yoluyla akımın iletilmesinden kaynaklanan karşıt elektrotun aşırı potansiyelinden (overpotential) kaynaklanmaktadır (Wu vd., 2017). Ayrıca tri-iyodürün indirgenmesi karşıt elektrot tarafından gerçekleştirilir. Karşıt elektrotta tri-iyodürün iyodüre indirgenme oranı önemlidir, çünkü hücrenin anot tarafındaki boya moleküllerini rejenere etmek için iyodür oluşumu bu redoks reaksiyonunun gerçekleşmesiyle mümkün olur. Hücrenin çalışabilmesi için katot tarafındaki reaksiyon hızının anot tarafındaki reaksiyon hızından daha yüksek olması gerekir.

Redoks reaksiyonunun tamamlanması için standart hücrelerde karşıt elektrot olarak genelde platin metali kullanılır. Platin malzeme dışında, karbon, grafit ve iletken polimerler de karşıt elektrot malzemeleri olarak kullanılır.

1.2.1.7. DSSC'lerin Çalışma Prensibi

Bir DSSC'nin çalışma prensibi, silisyuma dayalı geleneksel bir güneş pilinden önemli ölçüde farklıdır. Silisyum güneş pillerinde, farklı yük taşıyıcı konsantrasyonuna sahip yarıiletkenlerin bir p-n eklemine birleştirilmesi gerekir. Bu durumda, ışık absorblama ve yük taşıma işlemleri aynı malzemede meydana gelir. DSSC'lerde ise bu temel işlemler elektronların ve hollerin rekombinasyonunu önlemek için farklı materyallerde meydana gelir (Stathatos, 2011). DSSC'lerde elektronların hareketi Şekil 1.6.'daki enerji-bant diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.6. DSSC'deki elektron transfer mekanizmasının enerji bant diyagramı (Wu, ve diğerleri, 2017) (Aksoy, Gorgun, Caglar, & Caglar, 2019) (Wu, ve diğerleri, 2015)

Bir DSSC, güneş ışığına maruz kaldığında foto-anot filminin yüzeyindeki duyarlılaştırıcı boya uyarılır ve uyarılmış elektronların foto-anodun iletim bandına iletimi gerçekleşir. Foto-anoda enjekte edilmiş elektronlar, enerji seviyeleri arasındaki farktan dolayı rahat bir şekilde anoda kadar iletilir ve yük ayırımı gerçekleşmiş olur. Elektrik tüketen herhangi bir dış aygıtta yük olarak kullanılan elektronlar, karşıt elektrota ulaştıktan sonra döngüyü tamamlamak için elektrolit tarafından toplanır. Toplanan elektronlar boya duyarlılaştırıcıyı rejenere etmek için yeniden kullanılır. DSSC'nin genel performansı güneş ışığından elektrik enerjisine dönüşüm verimliliğine (η) göre değerlendirilebilir (Gong vd., 2017).

Şekil 1.6.'da gösterilmiş olan temel süreçler şu şekildedir (Gratzel, 2001) (O'regan ve Grätzel, 1991) (Wu vd., 2015) (Hagfeldt ve Gratzel, 1995) (Hagfeldt vd., 2010):

- (1) duyarlılaştırıcı boyanın foto-uyarımı,
- (2) uyarılan elektronun metal oksit iletim bandına aktarımı,
- (3) FTO'ya elektron taşınması ve harici bir devre vasıtasıyla karşıt elektroda akış,
- (4) anottan gelen elektronlarla katotta oksidize edilmiş redoks çift rejenerasyonu,
- (5) indirgenmiş redoks çiftinden gelen elektronlarla oksidize olmuş boyanın rejenerasyonu,

- (6) oksidize olmuş boyaya elektron aktarımı sonucu oluşan rekombinasyon
- (7) oksidize olmuş redoks çiftine elektron aktarımı sonucu oluşan rekombinasyon,
- (8) uyarılmış boyanın, ışıma olmadan sönümlenerek temel duruma geri dönmesi.

DSSC'ler için 1-5 arası prosesler, ışıktan elektriğe dönüşümün tamamlanabilmesi için gerekli reaksiyonlardır (Wu vd., 2015) (Hagfeldt vd., 2010). 6 ve 7 numaralı prosesler ise yük taşıyıcı rekombinasyonunu gösterir ve bu durum DSSC'lerin verimine olumsuz etki eder. (Gerçekleşmesi istenen reaksiyonlar mavi, istenmeyen reaksiyonlar ise siyah renkle Şekil 1.6.'da gösterilmiştir.) Bununla birlikte, bu reaksiyonlar, elektrik eldesi için gerekli olan 1-5 arası reaksiyonlara göre daha düşük reaksiyon hızları olduğundan önemli bir olumsuz etkiye sahip değildir (Wang vd., 2012) (Grätzel, 2005).

1.3. Önceki Çalışmalar

O'Regan ve Gratzel'in bu alandaki öncü çalışmasından sonra ivme kazanan DSSC çalışmaları, dünya çapında güneş pili alanında fazlasıyla ilgi görmüştür (O'regan ve Grätzel, 1991) (Stathatos, 2011). Fakat ilk DSSC, 1976 yılında Profesör Tsubomura ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Tsubomura vd., 1976). Yaptıkları hücrede foto-anot olarak 1 cm çapında 1300 °C'de 1 saat sinterlenmiş ZnO diskini, boya olarak rose bengali, karşıt elektrot olarak platini, elektrolit olarak ise 0,2 M sodyum sülfat -0,13 M potasyum iyodür- 1×10^{-3} M iyot karışımını kullanmışlardır. 563 nm'de monokromatize edilmiş bir ışın altında yapılan ölçümler sonucunda $I_{sc}=28 \mu A$, $V_{oc}=0,4 V$ ve $\eta=\%1,5$ değerlerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri yüksek verimi, sinterlenmiş ZnO diskinin oldukça düşük dirence sahip olmasına ($\sim 100 \Omega cm$) ve yeterince gözenekli bir yapıya sahip olduğu için üzerinde fazlaca boyanın adsorbe olabilmesine bağlamışlardır. Böylece hem yüksek ışık absorpsiyonu hem de yüksek hızda elektron iletimini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca KI-I₂ redoks çiftinin, karşıt elektrot potansiyelini düşük tutmasından dolayı, hücrenin yük altında ve açık devre koşullarında hemen hemen aynı voltaj değerlerini sağladığını açıklamışlardır.

1991 yılında Gratzel ve O'Regan (O'regan ve Grätzel, 1991), yaptıkları çalışmada DSSC'lere bugünkü ismini vererek bu alanda yeni bir döneme geçilmesini sağlamışlardır. Foto-anot olarak 10 μm kalınlığa ve $\sim 15 nm$ tane boyutuna sahip anataz fazındaki TiO₂ ($E_g=3,2 eV$) yarıiletkenini kullanmışlardır. Boya olarak ise daha önce de bahsedilen

trimerik rutenyum kompleksini $(RuL_2(\mu-CN)Ru(CN)L'_2)_2$ ($L=2,2'$ - bipiridin-4, 4'-dikarboksilik asit; $L'=2,2'$ -bipiridin) kullanmışlar ve AM 1.5 güneş ışması altında $83 W/m^2$ ve $750 W/m^2$ ışık yoğunluğu altında sırasıyla %7,9 ve %7.12'lik verim elde etmişlerdir. Dolum faktörü değerlerini ise sırasıyla %76 ve %68,5 olarak hesaplamışlardır ve $5 W/m^2$ 'den daha düşük ışık yoğunluğunda dahi dolum faktörü değeri %70'in altına inmemiştir. Düzensiz yapıya sahip olan TiO_2 tabakasının sahip olduğu kusurlara rağmen, rekombinasyon gibi kayıp mekanizmalarının minimize edildiği görülmüştür. Bu durum, DSSC'lerdeki foto-anotun geleneksel güneş pillerindeki gibi azınlık taşıyıcıları içermemesine atfedilmiştir. Ayrıca, hücrenin stabilitesi iki aylık süre boyunca 400 nm'den daha büyük dalgaboylu ışıkla test edilmiş ve akım değerinin %10'dan daha az düştüğünü görmüşlerdir.

1997 yılında Barbe ve arkadaşları, Gratzel eşliğinde yapmış oldukları çalışmalarında, TiO_2 foto-anot kullanmışlar ve AM 1.5 standardında $1000 W/m^2$ ışıma altında %10'luk bir verimi $V=0,74 V$, $J_{sc}=18,6 mA/cm^2$, $FF=72,9$ değerleriyle elde etmişlerdir (Barbe vd., 1997). Burada verim artışı sağlamak için TiO_2 nanoparçacıklarının hidrotermal sentezi esnasında başlangıç tuzu, pH, sıcaklık gibi parametreleri değiştirerek optimum verime ulaşmaya çalışmışlardır. Hidrotermal sentez aşamasında artan çalışma sıcaklığıyla birlikte yüzey alanının azaldığını ve gözenek boyutunun değiştiğini, daha düşük pH değerlerinde çözeltinin daha iyi dağıldığı ve böylece daha yüksek yüzey alanı elde edildiğini, başlangıç tuzunun ise gözenek boyutunda etkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, TiO_2 filmini TCO üzerine kapladıktan sonra yapılan tavlama işleminde düşük sıcaklıkta ve sürede daha yüksek yüzey alanı elde edildiğini açıklamışlardır. Bunların bir sonucu olarak elde ettikleri pil parametrelerinde ise foto-anodun yüzey alanının artmasıyla daha yüksek verim, gözenekliliğinin artmasıyla da daha düşük verim değeri elde etmişlerdir. Yüksek yüzey alanında daha yüksek verim elde edilmesinde, yüzeye daha çok boya tutunabilmesinin ve daha yüksek akım değeri elde edilmesinin etkin olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, yüksek gözenekliliğin sabit alan başına TiO_2 kütlesini azalttığı ve toplam yüzey alanın azalmasına sebep olduğunu böylece verimin azaldığını belirtmişlerdir.

2001 yılında Nazeeruddin ve arkadaşları (Nazeeruddin vd., 2001) (ki bu ekipte Michael Gratzel de yer almaktadır) tarafından yapılan çalışmada tris-thiocyanato $Ru(II)$ 'nin karboksillenmiş terpiridil komplekslerinden yeni bir dizi pankromatik

rutenyum (II) duyarlılaştırıcı boya türetmişlerdir. Foto-anot olarak TiO_2 filmi kullanmışlardır. Siyah boya içeren ve farklı protonasyon derecelerine sahip boyalardan, $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_3[\text{Ru}(\text{Htcterpy})(\text{NCS})_3](\text{tcterpy}=\text{4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine})$ 'e 20 saat daldırılarak duyarlılaştırılan 18 μm kalınlığındaki TiO_2 filmi ile yapılan DSSC'nin, AM 1.5 standardı altında pil parametrelerini incelemişlerdir. 1000 W/m^2 ışıma altında alınan ölçümler sonucunda bu alandaki en yüksek değer olan %10,4'lük enerji dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Ayrıca, pil parametrelerini $V_{oc}=0,72 \text{ V}$, $J_{sc}=3,82 \text{ mA}$ ve $\text{FF}= \%70,4$ olarak elde etmişlerdir. Böylelikle yakın IR bölgeye kadar ışık absorpsiyonu yapabilen siyah boya kullanımının, DSSC'lerin genel verimliliğini önemli ölçüde arttırdığı keşfedilmiştir.

Suh ve ark. (Suh vd., 2007), 2007 yılında yaptıkları çalışmalarında iki farklı morfolojiye sahip ZnO tabanlı DSSC üreterek morfolojinin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada ZnO sentezi için sıcak tel kimyasal buhar biriktirme (HWCVD) tekniğini kullanmışlar ve yaklaşık $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik sıcaklığa çıkmışlardır. N719 boyası kullandıkları çalışmalarında, 24 saatlik daldırma süresi uygulamışlardır. FTO üzerinde [0001] doğrultusunda büyüttükleri ZnO nanotellerini kullanarak elde ettikleri ilk DSSC'de, $1,26 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğuna, $0,69 \text{ V}$ açık devre voltajına, %39 dolum faktörüne ve %0,34 verime ulaşmışlardır. Yaptıkları ikinci DSSC'de ise boya adsorpsiyonunu artırarak verimi yükseltmek için dallanmış nanotel yapısına sahip ZnO foto-anodunu kullanmışlardır. Böylece akım yoğunluğu değerini $1,84 \text{ mA/cm}^2$ 'ye ve verimi %0,46 ya arttırmışlardır. Bu durumu dallanmış yapıdaki ZnO'nun daha yüksek yüzey alanı sayesinde kazandığı yüksek boya adsorpsiyonu kabiliyetiyle ilişkilendirmişlerdir.

Akhtar ve ark. (Akhtar vd., 2008), 2008 yılında yaptıkları çalışmalarında hidrotermal sentez ile farklı yüzey aktif madde ortamında sentezledikleri ZnO nanotozlarını foto-anot olarak kullanarak DSSC'ler elde etmişlerdir. Yüzey aktif madde olarak amonyum hidroksit, sitrik asit ve oksalik asit kullanmışlar ve NaOH varlığında $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca otoklav içerisinde sentezi gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri ZnO nanotozlarının; amonyum hidroksit, sitrik asit ve oksalik asit varlığında sırasıyla çiçek, katmanlı küre ve iç içe geçmiş düzlem morfolojilerinde olduğunu belirlemişlerdir. Elde ettikleri ZnO nanotozlarını sıyırma tekniği ile FTO üzerine kaplamışlar ve N719 boyasına 24 saat boyunca daldırarak ışığa duyarlı hale getirmişlerdir. Amonyum hidroksit, sitrik asit ve oksalik asit kullanılarak elde edilen DSSC'ler için sırasıyla %0,3,

%2,6 ve %1,9 verim değerlerini elde etmişlerdir. Bununla birlikte V_{oc} değerleri yaklaşık 0,55 V değerlerinde sabit kalırken dolum faktörü değeri ise değişkenlik göstermiştir. Yüksek verim değeri elde edilen numunenin diğerlerine göre daha yüksek yüzey alanına, daha yüksek kristaliniteye ve daha homojen bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Böylece yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılırken, yalnızca farklı morfoloji kullanmanın açık devre voltajına etki etmediğini göstermişlerdir.

Çakar ve Özacar (Çakar ve Özacar, 2016), 2016 yılında yaptıkları çalışmada, hidrotermal yöntemle elde ettikleri tabaka, çubuk ve partikül morfolojisindeki ZnO nanoyapılarını kullanarak elde ettikleri foto-anotları, farklı tannik asit kompleksleriyle elde ettiği boyalar ve N719 ortamında 24 saat bekleterek ışığa duyarlı hale getirmişlerdir. Böylece hem foto-anot morfolojisinin hem de kullanılan boyanın pil performansına etkisini araştırmışlardır. Tabaka, çubuk ve partikül morfolojileri en yüksek pil verimleri N719 boya kullanılan pillerde ve sırasıyla %2,85, %2,21 ve %1,46 olarak bulmuşlardır. Daha yüksek boya adsorpsiyonu ve daha iyi elektron iletiminden dolayı tabaka şeklindeki morfolojinin en yüksek performansı sağladığını belirtmişlerdir.

Unni ve arkadaşları (Unni vd., 2020), 2020 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, hidrotermal sentez yöntemini kullanarak 160 °C’de farklı sentez sürelerinde ve farklı oranlarda yüzey aktif madde ekleyerek sentezledikleri ZnO nanoyapılarını, FTO üzerinde 12 mikron kalınlığında film haline getirerek foto-anot olarak kullanmışlardır. Ürettikleri DSSC’de boya olarak N719, elektrolit olarak I^3/I^- redoks çiftini, karşıt elektrot olarak ise platin kullanmışlardır. ZnO sentezi aşamasında farklı oranlarda yüzey aktif madde kullanarak küresel ve yaprağımsı formda nanoyapılar elde etmişlerdir. Bunun sonucunda, pil parametrelerini küresel ZnO için $\eta=3,13$, $V_{oc}=0,74$ V, $J_{sc}=9,87$ mA/cm² ve FF= %44,86; yaprağımsı ZnO için $\eta=5,72$, $V_{oc}=0,76$ V, $J_{sc}=11,35$ mA/cm² ve FF= %66,63 olarak bulmuşlardır. Yapraklı ZnO nanoyapısının daha yüksek yüzey alanı ve buna bağlı olarak daha yüksek boya adsorpsiyonu sağlamasından dolayı, küresel formdaki ZnO nanoyapısına göre daha yüksek verime sahip olduğu belirtilmiştir. Akım yoğunluğu değerindeki artış ise, iki boyutlu yaprağımsı formdaki ZnO nanoyapısının tane sınırları içerisinde elektronların daha kısıtlı alanda saçılmasıyla yönlendirilmiş bir yol boyunca hareket etmesine atfedilmiştir. Yine benzer şekilde dolum faktörü değerinin de yaprağımsı ZnO nanoyapısında daha yüksek çıkmasını, farklı morfolojilerin farklı elektron taşıma özelliklerine sahip olmasına bağlamışlardır.

Rajan ve Louis (Rajan ve Louis, 2020), 2020 yılında yaptıkları çalışmalarında, %1, %3 ve %5 molar oranda bakır katkıladıkları ve birlikte çöktürme yöntemiyle elde ettikleri ZnO nanoyapılarını karakterize ederek DSSC'lerde foto-anot olarak kullanımını incelemişlerdir. Elde ettikleri katkılı ZnO nanoyapılarını, pasta haline getirerek sıyırma tekniği ile FTO altlıklar üzerine 5 mikron kalınlığında film halinde uygulamışlardır. 450 °C'de tavladıkları filmleri, 80 °C sıcaklığa soğuttuktan sonra boya olarak kullandıkları etanolik N3 içerisinde 24 saat karanlıkta bekletmişlerdir. Karşı elektrot olarak platin, elektrolit olarak da 3-methoxypropionitrile içerisindeki 0,5 M lityum iyodid, 0,05 M iyodin ve 0,5 M 4-tert-butyl pyridine karışımını kullanmışlardır. En yüksek kısa devre akımı, açık devre voltajı ve verimlilik değerlerini %3 Cu katkılı ZnO için sırasıyla 1,8 mA/cm², 1,086 V ve %1,342 olarak bulmuşlardır. Dolayısıyla, yüksek taşıyıcı konsantrasyonu, uygun morfolojisi ve partikül boyut dağılımı sayesinde %3 katkının optimum katkı seviyesi olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, bant aralığı daralmasının ve Fermi seviyesinin negatif kayma göstermesinin yüksek açık devre voltajı sağladığını belirtmişlerdir.

Das ve arkadaşları (Das vd., 2020), 2020 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, birlikte çöktürme yöntemiyle elde ettikleri yaprak benzeri ZnO nanoyapılarını %0,5, %1, %3 ve %5 oranlarında Cu elementi ile katkılamış ve DSSC'de foto-anot olarak kullanmışlardır. FTO altlık üzerine sıyırma tekniği ile ZnO filmlerini oluşturmuşlar, elde ettikleri filmleri N719 boyada 24 saat beklettikten sonra platin karşı elektrot ile kapatıp iodolit enjektisi gerçekleştirerek DSSC oluşumunu tamamlamışlardır. Bu çalışma, kullanılan kimyasallar açısından bakıldığında kendi çalışmamıza en yakın olanıdır ve doğrudan kıyas yapılabilir. DSSC özellikleri incelendiğinde, en yüksek performansı %1 Cu katkılı ZnO nanoyapısından elde etmişlerdir. Bu yapıda, verim, kısa devre akımı, açık devre voltajı ve dolum faktörü değerlerini sırasıyla %0,89, 0,81 mA/cm², 0,47 V ve %63 olarak belirlemişlerdir. Cu katkılı diğer çalışmalara benzer şekilde %1 katkıya kadar DSSC performansları artış gösterirken daha yüksek katkılarda düşüş gerçekleşmiştir. %1 Cu katkılı numunedeki yüksek performansı, boya adsorpsiyonundan sonraki absorpsiyon grafiklerinde en yüksek absorpsiyon değerini %1 Cu katkılı numunede elde etmelerine bağlamışlardır.

Mehmood ve arkadaşları (Mehmood vd., 2021), 2021 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, daha yüksek DSSC performansı elde edebilmek için ZnO nanoyapısını Ti

ve Cu elementleriyle ortak katkılamışlardır. Katkılama sonucunda %1 Ti ve %1 Cu elementleriyle katkılanan ZnO filmlerinin diğer filmlere nazaran daha yüksek absorpsiyon, daha yüksek kırılma indisi ve daha küçük bant aralığına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Katkılı ZnO filmlerini foto-anot olarak kullanabilmek için 23 saat N719 boyada bekletmişler ve grafen karşı elektrotuyla üzerlerini kapatarak içerisine elektrolit enjekte ederek DSSC oluşumunu tamamlamışlardır. Solar simülatörden elde ettikleri verilerden yola çıkarak en yüksek verim, akım yoğunluğu, açık devre voltajı ve dolum faktörü değerini sırasıyla %2,38, 4,64 mA/cm², 0,65 V, 0,79 olarak %1 Ti ve %1 Cu ortak katkılanan numunede elde etmişlerdir. Katkısız ZnO nanoyapısını Ti ile katkıladıklarında, boya adsorpsiyonunu arttıran daha yüksek yüzey alanı ve daha büyük gözenek çapı elde etmişlerdir. Bununla birlikte Cu katkısının ise rekombinasyon oranını azaltarak boyadan ZnO iletim bandına olan elektron geçişlerinin verimliliğini arttırdığını belirtmişlerdir.

Ge ve arkadaşları (Zhongwei vd., 2021), 2021 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, Hidrotermal sentez yöntemini kullanarak ağırlıkça %0,1, %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında Cu katkılı ZnO nanoyapılarını elde etmişlerdir. Elde ettikleri katkılı ZnO nanoyapılarını, sıyırma tekniği kullanarak FTO altlıklar üzerinde film haline getirmişlerdir. Sonrasında, 0,5 mM'lık D149 boya içerisinde 24 saat boyunca karanlıkta beklettikleri filmler platin karşı elektrot ile birleştirerek DSSC yapısını elde etmişlerdir. Elektrolit olarak ise asetonitril içerisindeki 0,5M LiI, 0,05M I₂ ve 0,5M 4-tert-butylpyridine çözeltisini kullanmışlardır. %0,25 Cu katkısı içeren ZnO nanoyapısı kullanılarak ürettikleri DSSC, en yüksek kısa devre akımı (7,12 mA/cm²) ve en yüksek verim (%1,50) değerlerine ulaşmıştır. Açık devre voltajını ise genel olarak bütün numunelerde birbirine yakın bulmuşlardır. Daha yüksek katkı miktarlarında ise verim ve kısa devre akımı değerlerinde düşüş gözlemişlerdir. Buna sebep olarak ise eser miktardaki Cu iyonlarının ZnO yapısı içerisinde elektron geçişine yardımcı olan kusurlar oluşturmasını, ekstra Cu iyonu ilavesinin ise CuO oluşumuna sebep olduğu ve hol üretimiyle rekombinasyonları arttırdığını söylemişlerdir.

Akman, 2020 (Akman, 2020) yılında yapmış olduğu çalışmada katkısız ve molar olarak %0,5, %1, %1,5 ve %3 oranlarında Mn katkılı ZnO foto-anotlarıyla elde ettiği DSSC'lerin güneş pili performanslarını karşılaştırmıştır. Ayrıca, aşağı çevirici ve fotoluminesans özelliğinden faydalanarak akım yoğunluğu değerini arttırmak amacıyla

FTO ile ZnO foto-anot arasına yaklaşık 50 nm kalınlığında kompakt evropiyum (Eu) tabakası kaplayarak etkisini incelemiştir. Hazırladığı foto-anotları N719 boyaya 18 saat boyunca daldırarak ışığa duyarlı hale getirmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, Eu kompakt tabakası ile kaplı olan numunenin, bu tabaka olmayan numuneye göre akım yoğunluğu değerinde 5,61 mA/cm²'den 7,15 mA/cm²'ye verim değerinde ise %1,45'ten %1,77'ye artış gözlemiştir. Bu durumun, Eu'nun fotolüminensans özelliği sayesinde UV bölge enerjisini görünür bölgeye çevirebilmesiyle mümkün olduğunu belirtmiştir. Foto-anotlara yaptığı Mn katkısının DSSC'lere olan etkisi incelendiğinde, %1 Mn katkısına kadar hem kısa devre akım yoğunluğu hem açık devre voltajı hem de dolum faktörü değerlerinde bir artış gözlemiştir. Bunun sonucu olarak %1 Mn katkılı numunede DSSC verimi %4,2 ye kadar yükselmiş fakat daha yüksek katkı oranlarında dramatik bir düşüşle birlikte verim %3 katkılı numunede %2,11'e kadar düşmüştür. Foto-anotlar içerisinde, en yüksek absorpsiyon değerinin ve SEM görüntülerinden belirlediği en yüksek homojenitenin %1 Mn katkılı numunede görüldüğünü belirtmiştir. Dolayısıyla, %1 Mn ideal katkı oranının, yüksek spesifik yüzey alanı ve düşük kümelenme sağlayabileceğini söylemiştir.

Kumbhar ve ark., 2021 (Kumbhar vd., 2021) yılında yaptıkları çalışmalarında katkısız ZnO ve ağırlıkça %1, %3, %5 Mn katkılı foto-anoda sahip DSSC'ler geliştirerek performanslarını incelemiştir. Katkılı ZnO nanoyapılarını sol-jel yöntemiyle, çinko ve mangan kaynaklarına ek SDS ve amonyum hidroksit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri nanoyapılarını sıyırma tekniği ile FTO üzerine kaplamışlar ve 12 saat boya içerisinde bekletmişlerdir. Katkısız ZnO ile yaptıkları DSSC'de %0,036 gibi oldukça düşük verim değerine ulaşırken, 0,211 mA/cm² kısa devre akımı, 0,278 V açık devre voltajı ve %62'lik dolum faktör değerlerini elde etmişlerdir. Maksimum verim değerini %3 Mn katkılı DSSC'de %0,253 olarak elde ederlerken, $J_{sc}=2,456 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,278 \text{ V}$ ve $FF=\%37$ olarak bulmuşlardır. %3 Mn katkı seviyesine kadar artan verim ve J_{sc} değerleri, daha yüksek katkılama değerlerinde ise azalmıştır. Bununla birlikte V_{oc} değerlerinde kayda değer bir değişme gözlenmezken FF değerlerinde artan katkıyla birlikte ciddi bir düşüş yaşanmıştır. Bunlara sebep olarak, optimum değerden daha yüksek yapılan katkılarda fazla yük taşıyıcılarının olmasının ters etki yaparak elektron-hol rekombinasyonunu arttırabileceğini söylemişlerdir.

1.4. Amaç ve Önem

DSSC'lerin güneş pili performansını maksimize etmek için yapılan araştırmaların yoğunlaştığı alanlardan bir tanesi de foto-anot olarak kullanılan metal oksit yarıiletkenlerdir (Wu vd., 2017). Önceki bölümlerde anlatıldığı üzere, yüksek pil performansı elde etmede DSSC'nin tüm bileşenleri önemli bir rol oynamaktadır. Fakat bu bileşenler arasında foto-anotlar, foton ile uyarılmış elektronun toplanması ve taşınmasında önemli ölçüde etkili olduğundan performans üzerine doğrudan etkilidir. Foto anotların performansları; bant aralığına, morfolojisine, metal oksitlerin bileşimine ve metal oksit tabakalarının kalınlığına bağlıdır. Bu özelliklerin optimize edilerek DSSC'lerin güneş pili özelliklerinde iyileşme sağlanması literatüre önemli katkılar sağlayacaktır.

Ulaşılabilir literatürdeki bilgiler incelendiğinde ZnO foto-anot kullanımı üzerinde performans gelişimine ihtiyaç duyulduğu görülmektedir. Çünkü ZnO yapısı, daha üstün mobilité, elektron yaşam ömrü, foto-korozyona dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı kullanıldığı DSSC'lerde daha yüksek verime sahip olması beklenmektedir. Buna rağmen ZnO tabanlı DSSC'lerin pil verimleri incelendiğinde, TiO₂ tabanlı DSSC'lere göre oldukça geride kalmaktadır. Ayrıca, pil üretim maliyetleri de teknoloji gelişimini önemli miktarda etkilemektedir. Literatürdeki çalışmalarda, hidrotermal gibi yüksek sıcaklığa çıkılmayan teknikler kullanılmasına rağmen maliyeti etkileyecek olan daldırma süresiyle ilgili çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada ise DSSC'lerde kullanmak üzere nanoyapılı ZnO foto-anot malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle ZnO nanoyapıları hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilmiş ve farklı oranlarda Cu ve Mn elementleri katkılanarak elektronik ve morfolojik özellikleri değiştirilerek yüksek pil verimi eldesi amaçlanmıştır. Ayrıca, geliştirilen foto-anotlar üzerine farklı sürelerde boya emdirilimi gerçekleştirilerek en uygun daldırma süresi belirlenmiştir. Elde edilen foto-anot malzemelerinin yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş olup, üretilen DSSC'lerin performansları solar simülatör altında incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

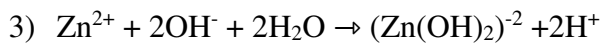
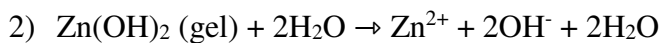
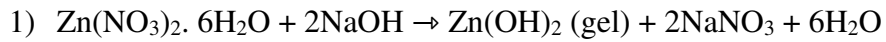
2.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi

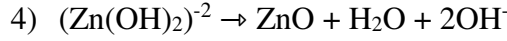
Hidrotermal yöntem, çevreci yaklaşımı ile son yıllarda birçok çalışmaya konu olmasına rağmen, kesin olarak bir tanıma sahip değildir. Genellikle standart şartlar altında çözünemeyen maddeleri çözmek veya kristal yapı elde edebilmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır.

Hidrotermal teknoloji, inorganik materyaller için diğer sentez metotlarına göre birçok avantaj sağlar. Tek kristaller, tozlar, lifler, monolitik seramik cisimler, metalik kaplamalar, polimerler ve seramikler hidrotermal sentez ile hazırlanabilir. Hidrotermal teknoloji, daha düşük sıcaklıklar kullanılabilmesiyle sağladığı enerji tasarrufu, atıkların geri dönüştürülebilir olması veya geri dönüştürülemeyenlerin de güvenilir şekilde bertaraf edilebilmesi nedeniyle diğer teknolojilere kıyasla daha çevre dostudur.

Nanoboyutlu metal oksit malzeme üretimi için literatürde birçok yöntem olmasına karşın, hidrotermal sentez yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda üretim yapılabilmesi, bu yöntemin tercih edilmesini sağlamıştır. Ayrıca diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha homojen ve kristallenme düzeyi daha yüksek malzeme eldesi mümkündür.

Literatürde hidrotermal sentez yöntemiyle ZnO yapıları çeşitli şekillerde gerçekleştirilmiştir (Yu ve Yu, 2008) (Chen vd., 2010) (Kaneti vd., 2013) (Mou vd., 2011) (Suliman vd., 2007) (Bamiduro vd., 2014) (Liu ve Zeng, 2003). Wirunmongkol ve ark., yaptıkları çalışmalarında başlangıç çözeltisi olarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH kullanmışlardır. Deney esnasında gerçekleşmesi olası reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir. Ayrıca, alkalik konsantrasyonunun artırılması ile ZnO tane boyutu arttığını görmüşlerdir (Wirunmongkol vd., 2013). Reaksiyonlarda da gösterildiği gibi, ilk olarak çinko nitrat, alkali çözeltisi altında $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kolloidlerine dönüşmektedir. Hidrotermal işlem sırasında $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kolloidlerin bir bölümü çözünerek Zn^{2+} ve OH^- iyonlarını oluşturur. Zn^{2+} ve OH^- konsantrasyonu süperdoyma derecesine ulaştığında, ZnO çekirdeklenmeleri reaksiyon 3'e göre başlar (Wu vd., 2006).





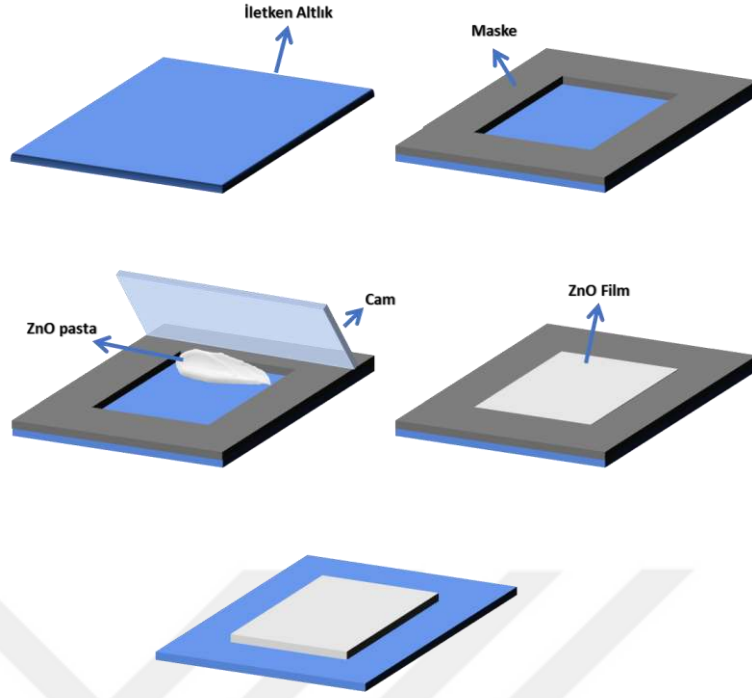
Hidrotermal sentez yönteminde sentez esnasında kullanılan yüzey aktif maddenin türüne göre oluşacak ZnO nanoyapılarının şekli değişir. Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan kimyasallar, miktarları ve üretim parametreleri değiştirilerek istenilen yapıda oksit malzeme elde etmek mümkündür.

2.2. Sıyırma Tekniği (Doctor Blade) ile Filmlerin Oluşturulması

Literatürde “doctor blade” yöntemi olarak kendine yer edinen sıyırma tekniği, geniş yüzeyler üzerine ince film üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıyırma tekniği, aslında 1940'lı yıllarda geliştirilen piezoelektrik malzemeler ve kondansatörler plakalarında kullanmak için geliştirilen bir prosestir ve günümüzde kabul görmüş hassas bir kaplama metodudur. 1952'de yayınlanan bir patent, hareketli sıva tabancalarına uygulanan sulu ve sulu olmayan çamurların bir sıyırıcı bıçak tarafından kullanılmasına odaklanmaktadır. Sıyırma tekniği işleminde, kaplanması istenen malzemenin bir süspansiyonundan (bağlayıcılar, dağıtıcılar veya plazmalandırıcılar gibi) veya farklı katkı maddelerinden oluşan iyi karıştırılmış bir bulamaç, kaplanması istenen yüzey üzerine yerleştirilir. Bıçak ve alt tabaka arasında sabit bir relatif hareket sağlandığında, bulamaç şeklindeki süspansiyon alt yüzey üzerine yayılarak jel formunda ince bir tabaka oluşturur. Sıyırma tekniği ile dakika başına birkaç metreye kadar kaplama gerçekleştirebilir ve yüzeyi birkaç mikrondan birkaç yüz mikrona kadar değişen film kalınlığına tabi tutmak için uygundur.

Sıyırma tekniği, DSSC uygulamalarında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Maliyeti oldukça düşüktür ve üretim aşamasında karmaşık sistemler gerektirmez. Görece homojen film kalınlığı elde etmek mümkündür. Ayrıca maske kalınlığı değiştirilerek istenilen kalınlıkta film elde etmek mümkündür.

Temel olarak kenarlarından bant ile maskelenmiş olan altlığa, kaplaması gerçekleştirilecek pastanın sıyırıcı bıçak ile sıvanması işlemidir. Şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Endüstride ve bilimsel çalışmalarda düşük maliyeti ve kolaylığı bakımından sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Sıyırma tekniğinin şematik gösterimi

2.3. Karakterizasyon Teknikleri

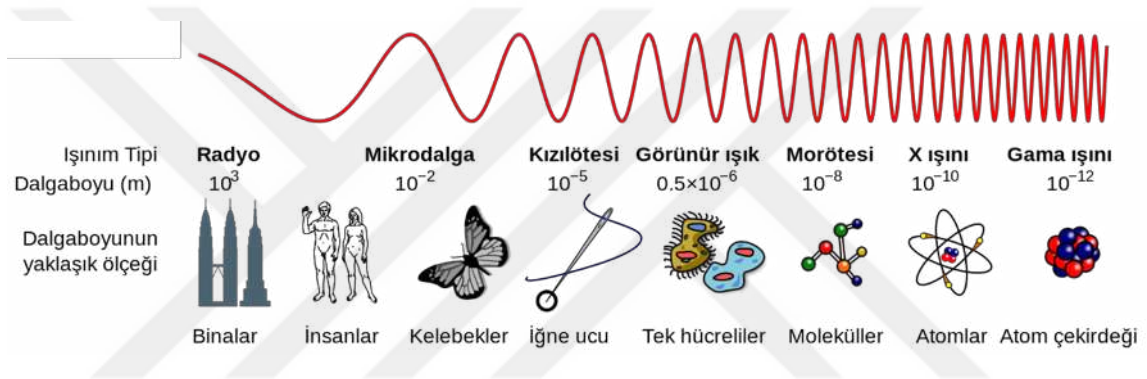
Yarıiletken üretimi ve benzer teknolojilerdeki hızlı ilerlemeler, malzemelerin her yönüyle karakterize edilmesi için çeşitli karakterizasyon tekniklerine olan ihtiyacı artırmıştır. Ayrıca güneş pillerinin gelişiminde, elektronik süreçlerin ve kullanılan karakterizasyon tekniklerinden alınan verilerin yorumlanması ve anlaşılması oldukça önem arz etmektedir. Bu karakterizasyon tekniklerinden X-ışını Difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Optik Absorpsiyon, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi teknikleri, üretilen katkılı ve katkısız ZnO nanoyapılarının ve filmlerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

2.3.1. Yapısal Karakterizasyon (XRD)

Katılarda yapıyı tayin edebilmek için atom konumları, atomlar arası mesafe, düzensizlikler gibi bilgilerin bilinmesi gerekmektedir. Bu bilgilerin elde edilebilmesi için, numuneye gönderilen ışının dalga boyu, atomlar arası mesafeden daha kısa olmalıdır. Böylece gönderilen ışın, en üst yüzeydeki düzlemi geçerek daha aşağıdaki atom düzlemlerinden de yansıyabilir. Görünür ışığın dalga boyu, düzlemler arası mesafeden çok daha büyük olduğu için yapı tayininde kullanılamaz. Dalga boyları görünür ışığa göre

çok daha küçük olan x-ışını, nötronlar ve elektronlar kristal yapı tayininde kullanılabilir. Bunlardan en çok kullanılanı x-ışınlarıdır (Kittel, 1976) (Blakemore, 1985).

Elektromanyetik spektrumun bir parçası olan x-ışınları, dalga boyları çok kısa olmasından dolayı (0,5-2,5 Å) malzemede yapı tayininde oldukça etkin olarak kullanılmaktadır. X-ışını kırınımı yöntemi ile malzemenin örgü yapısı, kristalinitesi, kristal yapı bozuklukları, tercihli yönelimi, ortalama tanecik boyutu gibi bilgiler edinilebilmektedir (Thangaraju, 2002). X-ışınları, sahip oldukları dalga boylarından dolayı Şekil 2.2’de gösterilen elektromanyetik spektrumda gama ve mor ötesi ışınlarının arasında yer alır.



Şekil 2.2. Elektromanyetik Spektrum ([http-14](http://14))

Kristal yapı üzerine tek dalga boylu x-ışını gönderildiğinde, gönderilen x-ışınlarının büyük bir kısmı soğurulur, bir kısmı ise kırınımına uğrayarak saçılır. Kristali oluşturan atomların dizilimlerine göre farklı düzlemlerde kırınımlar meydana gelebilir ve farklı düzlemlerden saçılan x-ışınları arasında belirli faz farkları oluşur. Oluşan faz farkları kırınım açısı ile doğrudan ilişkilidir. Faz farkları, bazı açı değerlerinde x-ışını dalga boyunun tam katlarına eşit olabilir. Bu durumda yapıcı girişim oluşur ve kırınım deseninde bir difraksiyon piki gözlenir. Eşit olmadığında ise dalgaların birbirlerini sönmülemesi sonucu ise yıkıcı girişim oluşur. Farklı açılarda kırınım gerçekleştirilerek elde edilen spektrumda, yapıcı ve yıkıcı girişimler kırınım desenini oluşturur. Kırınım desenindeki piklerin konum ve şiddetleri ile literatürdeki veriler aracılığıyla, incelenen malzeme hakkında bilgiler edinilebilir.

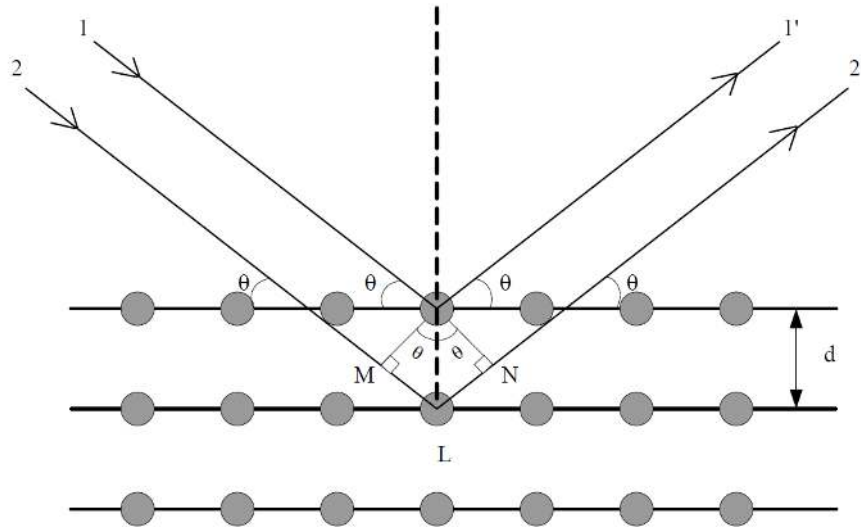
X-ışını difraksiyonu Bragg yasası ile açıklanır. W. L. Bragg, Şekil 2.3’de görüldüğü gibi aralarında d mesafesi olan ve birbirine paralel atom düzlemlerini göz önüne almıştır. Bu düzlemlere, λ dalga boyuna sahip x-ışını atom düzlemine θ açısı yapacak şekilde göndermiştir. Burada yapıcı girişim oluşabilmesi için, 1 ve 2 numaralı düzlemlerden yansıyan x-ışınları arasındaki yol farkının, λ dalga boyunun tam katına eşit olması gerektiğini söylemiştir. Buradaki yol farkı,

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (2.1)$$

şeklinde belirlenebilir. Buradan,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.2)$$

denkleminde ulaşılabilir. Burada λ gelen x-ışının dalga boyu, d düzlemler arasındaki mesafe ve n ise bir tam sayı olup yansımanın mertebesini verir. Denklem (2.2) *Bragg Yasası* olarak adlandırılır (Cullity, 1956) (Hook ve Hall, 2001).



Şekil 2.3. Kristallerde X-ışını kırınımı (Cullity, 1956)

X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen verilerden bir tanesi de ortalama kristal boyutu bilgisidir. Bu ifade Debye-Sherrer eşitliği (Denklem 2.3) kullanılarak belirlenebilir (Mustapha vd., 2019).

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.3)$$

Belirtilen denklemde D ortalama kristal boyutunu, λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu, β hesaplanacak doğrultuya ait yarı pik genişliğinin radyan cinsinden değeri, θ ise Bragg açısını ifade eder. Denklemden elde edilen kristal boyutu bilgisi nanometre cinsindendir. Kristal boyutu ile pik genişliği değerleri birbirleriyle ters orantılıdır. Yapıdaki ortalama kristal boyutu değerinden yola çıkarak kusur (dislokasyon) yoğunluğu da hesaplanabilir. Dislokasyonlar, kristalin bir kısmındaki örgünün başka bir kısma göre farklı düzenlenmesi ile ilişkili kristaldeki bir kusurdur. Boşluklardan ve ara atomlardan farklı olarak, dislokasyonlar denge kusurları değildir (T.Ivanova vd., 2010). Kusur yoğunluğu, ortalama kristal boyutunun karesiyle ters orantılıdır. Denklem 2.4'te belirtilen kusur yoğunluğu malzemenin kristalinitesi ile doğrudan ilgilidir.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2.4)$$

Denklem (2.4) ve (2.5)'ten yola çıkılarak kusur yoğunluğu az olan malzemelerin tane boyutunun büyük olması beklenir. Bu durumda yarı pik genişliği daha küçük olan malzemelerin daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu söylenebilir.

Ayrıca yapının örgü sabitleri de kırınım desenlerinden elde edilen verilerle hesaplanabilir. Kübik, tetragonal ve hegzagonal yapılar için örgü sabitleri, düzlemler arası mesafe ve miller indisleri arasındaki ilişki sırasıyla Denklem (2.5), (2.6) ve (2.7)'de verilmiştir (Kittel, 1976).

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.7)$$

Bu çalışmada, sentezlenen nanoyapıların ve oluşturulan filmlerin yapısal karakterizasyonları Görsel 2.1'de gonyometresi gösterilen Görsel 2.2'deki Rigaku marka SmartLab model X-ışını Difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, $\lambda=1,54059$ Å dalga boyuna sahip $CuK\alpha$ ışını kullanılmıştır. Numunelerin kırınım

desenleri elde edildikten sonra JCPDS kütüphanesindeki kartlarla karşılaştırılarak kalitatif analizler gerçekleştirilmiştir.



Görsel 2.1. *Rigaku SmartLab XRD cihazının gonyometresi*

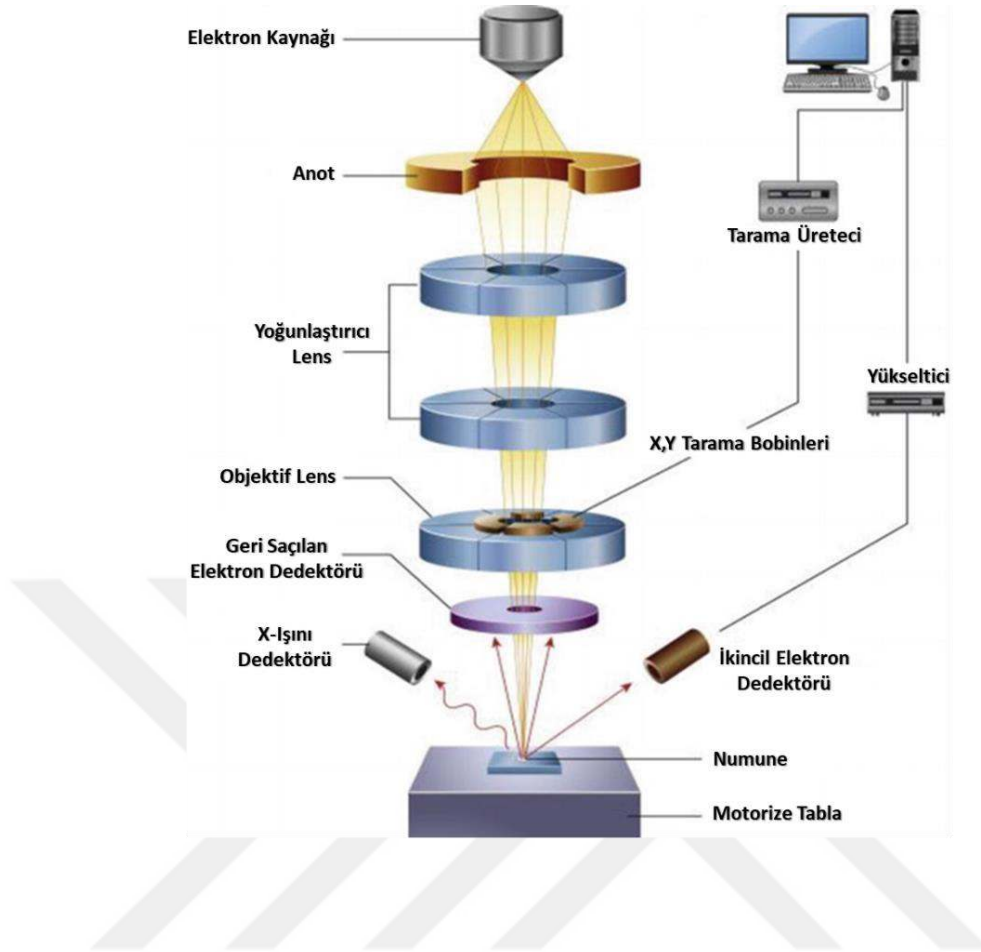


Görsel 2.2. *Rigaku SmartLab XRD cihazı*

2.3.2. Morfolojik Karakterizasyon (SEM)

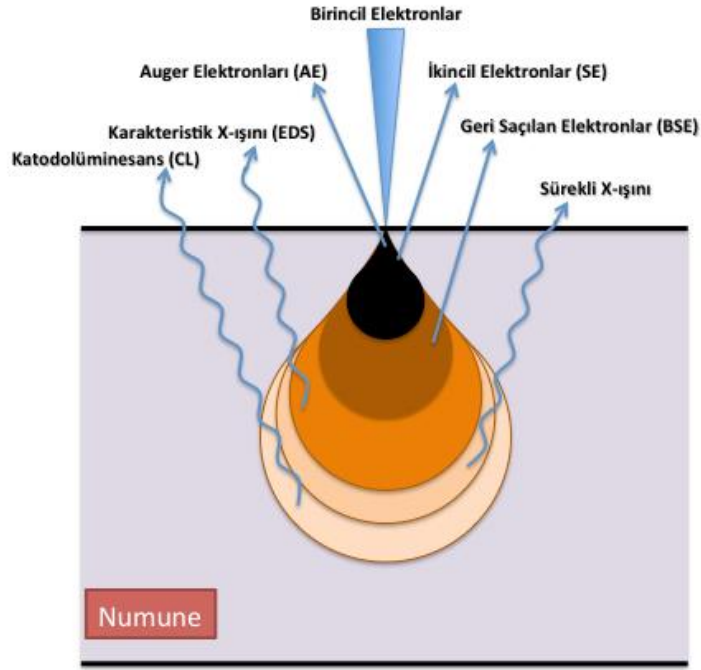
Nano boyuttaki malzemelerin elektriksel ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkileyen faktörlerden biri de malzemenin yüzey özellikleridir. Yüzeyi incelemeye, büyütülmüş yüzey görüntüsüne ihtiyaç vardır. Optik mikroskoplar bu amaç için yüzyıllardır kullanılmaktadır. Fakat teknoloji geliştikçe, optik mikroskopların büyütme kapasitesi yetersiz gelmeye başlamıştır. Bu engeli aşabilmek için, görünür ışık kullanan optik mikroskoplar yerine, çok daha yüksek enerjili ve düşük dalga boylu elektronlarla çalışan elektron mikroskopları kullanılmaya başlanmıştır. Bu sayede 1 nm den daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilmektedir. İlk olarak 1935 yılında temelleri atılan bu teknoloji, 1965 yılında ticarileşmesinin ardından, nano malzemelerin yüzey morfolojilerini incelemeye en etkin teknik haline gelmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu, temel olarak, hızlandırılmış elektronların numune ile etkileştirilmesi sonucu saçılan elektronların dedekte edilmesi prensibiyle çalışır. Şekil 2.4'te SEM cihazı şematik olarak gösterilmiştir. Cihazın elektron tabancasından kopartılan elektronlar, yüksek elektrik alan altında hızlandırılır. Hızlandırılan elektronların demet çapı, manyetik lensler vasıtasıyla daraltılarak numune üzerinde küçük bir noktaya düşmesi sağlanır. Burada elektronların demet çapı ve monokromatikliği çözünürlüğü etkileyen önemli faktörlerdendir. Numune yüzeyine çarpan elektron, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi numune ile etkileşir. Bunun sonucunda saçılan elektronlar ve oluşan ışımlar, farklı detektörlerle dedekte edilerek asıl görüntüyü oluşturur.



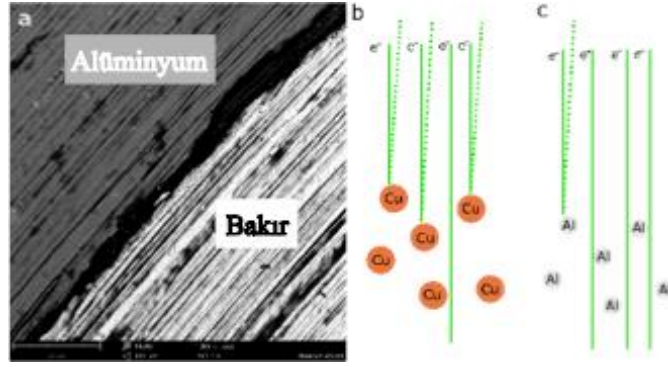
Şekil 2.4. SEM cihazının şematik gösterimi (Ali, 2020)

Şekil 2.5 ile gösterilen etkileşim sonucu oluşan saçılmalardan en yaygın olarak kullanılanı ikincil elektronlardır. Birincil elektronların atom yörüngelerindeki elektronlar ile elastik olmayan çarpışmaları sonucu ikincil elektronlar oluşur. Ayrıca yüksek enerjili geri saçılan elektronlar da benzer şekilde ikincil elektron oluşturabilir. Oldukça düşük enerjiye sahip olduklarından (~ 50 eV) numune içerisinde fazla ilerleyemezler. Birincil elektronların hızlandırma voltajına bağlı olmakla birlikte, genelde ~ 10 nm ve daha az derinliğe sahip ikincil elektronlar numuneyi terk edebilir. İkincil elektron dedektörü üzerinde bulunan kafes şeklindeki yapıya elektrik alan uygulanarak, ikincil elektronlar dedektöre doğru saptırılırlar. Dedekte edilen sinyal foto-çoklayıcıdan geçirilerek SEM görüntüsü halini alır. İkincil elektronlar yüzeye çok yakın bölgeden geldikleri için, bu elektronlarla elde edilen görüntü, numune yüzeyinin topografik detaylarını içerir. Uygulanan hızlandırma voltajı ile yüzeyden alınan detay bilgi arasında ters orantı söz konusudur.



Şekil 2.5. Hızlandırılmış elektronların numune ile etkileşimi

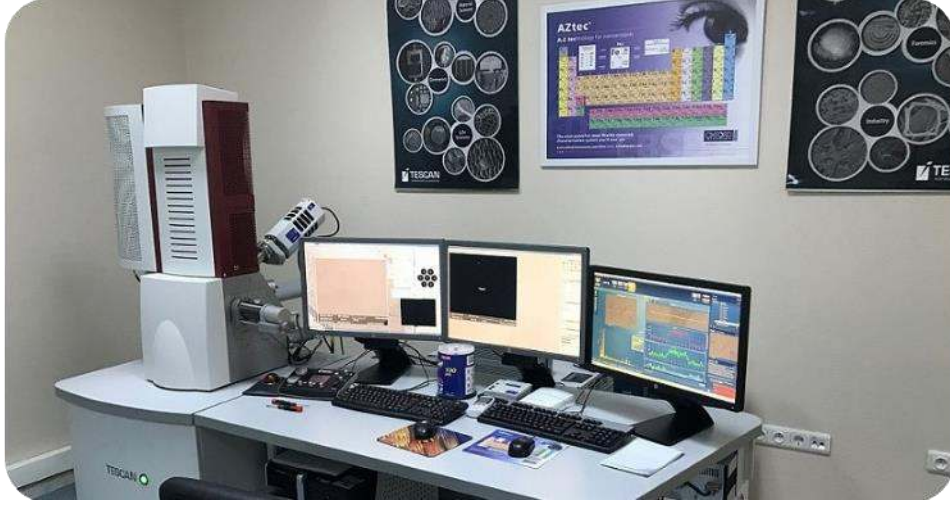
Numune-elektron etkileşimi sonucu gözlemlenen elektron saçılmalarından en yüksek enerjili olanı geri saçılan elektronlardır. Numuneye gönderilen hızlandırılmış elektronların, numune atomlarının elektrostatik alanları ile etkileşmesi ve numune atomlarıyla elastik çarpışması sonucu yön değiştirerek numune yüzeyinden geri çıkmasıyla oluşur. Genellikle birincil elektronlarla 180° açıyla saçılırlar. Geri saçılan elektronlar hem saçılma açılarından hem de yüksek enerjili olmalarından dolayı ikincil elektronlar gibi dedektör üzerine yönlendirilemediklerinden, geri saçılan elektron dedektörü numuneye yakın konumlandırılır. Bu dedektörde alınan sinyaller ile oluşturulan görüntü, elde edilen sinyalin numunenin derinlerinden ($\sim 0,1-1 \mu\text{m}$) gelmesinden dolayı, topografiden ziyade kimyasal kontrast bilgisini içerir. Çünkü ağır atomlar hafif atomlara göre daha güçlü elektron saçıcılarıdır ve bu nedenle daha yüksek sinyal üretirler (Şekil 2.6). Elde edilen görüntüde, daha açık tona sahip olan bölgelerde atom numarası büyük olan elementlerin olduğu, daha koyu tonlarda ise atom numarası daha küçük olan elementlerin olduğu söylenebilir.



Şekil 2.6. Geri saçılan elektron miktarına atom büyüklüğünün etkisi (<http-15>)

Birincil elektronlar numune içerisindeki atom yörüngelerinde bulunan elektrona çarptıklarında bu elektronu koparabilir. Kopan elektrondan kalan boşluğu üst yörüngelerden herhangi bir elektron doldurabilir. Bu durumda iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar enerjiye sahip bir ışıma gerçekleşir. Bu ışıma karakteristik x-ışınlarıdır. Oluşan x-ışınlarının enerjileri her element için farklı bir değere sahiptir. Bu enerji değerleri, dedektör ile okunarak x-ışınının hangi elementten elde edildiği net bir biçimde öğrenilebilir. Yapılan bu analiz türüne Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) adı verilir. Ayrıca birincil elektronlar numuneye çarptıklarında ivmelerinde meydana gelen değişimler sürekli x-ışınlarını meydana getirirler. Bu sürekli ışımların şiddeti, EDS spektrumunda konumları belirlenen karakteristik x-ışımalarının şiddetine kıyasla oldukça küçüktür.

Bu çalışmada Görsel 2.3'te gösterilen Tescan marka MAIA3 model SEM cihazı kullanılarak numunelerin morfolojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aynı cihaza entegre Oxford marka X-max 50 model EDS dedektörü ile de numunelerin kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir.



Görsel 2.3. Tescan marka MAIA3 model SEM cihazı

2.3.3. Yüzey Kimyası Karakterizasyonu (XPS)

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), malzemelerin yüzey karakterizasyonu araştırmalarında kullanılan ve hem kimyasal kompozisyon hem de yüzey bileşenlerinin elektronik yapıları hakkında bilgiler sağlayan oldukça yüksek hassasiyetli bir analiz tekniğidir. Bu teknikle, hidrojen ve helyum dışında bütün elementlere sahip malzemeler için nitel ve nicel bilgi edinilebilir.

XPS tekniğinin temeli fotoelektrik etki üzerine kurulmuştur. Malzemenin yüzeyi x-ışını ile aydınlatıldığında yüzeyden 1 mikron derinliğe kadar olan atom yörüngelerinden elektron koparılır. Kopan elektronlar çok düşük enerjiye sahip oldukları için yalnızca 5-10 nm'lik derinliğindeki fotoelektronlar numune yüzeyini terkedebilir. Kopan elektronun boşluğu ya üst yörüngelerden bir elektronla ya da valans bandından gelen bir elektronla doldurulur. Bu geçişler sonucu enerji dengelenmesi karakteristik x-ışını yayımlanması ya da Auger elektronu ile sağlanır.

Yüzeyi terkeden fotoelektronlar ve Auger elektronlarının kinetik enerjileri dedektörler vasıtasıyla tespit edilerek enerjiye bağlı bir yoğunluk spektrumu elde edilebilir. Elde edilen spektrum, Einstein'ın fotoelektrik denklemi (Denklem 2.8) kullanılarak bağlanma enerjisinin bir fonksiyonu haline de getirilebilir (Vickerman vd., 2011), (Watts ve Wolstenholme, 2003).

$$E_B = h\nu - E_K \quad (2.8)$$

Burada; E_B bağlanma enerjisini, $h\nu$ gönderilen x-ışınının enerjisini, E_K ise kopan elektronun kinetik enerjisini gösterir.

XPS tekniği numunede herhangi bir yapısal hasara yol açmadığından tahribatsız teknikler sınıfında yer alır. Yüzeye oldukça duyarlı olan bu teknik, yüzey kontaminasyonundan da oldukça fazla etkilenmektedir. Dolayısıyla malzemenin yüzeyinde oluşan karbon kontaminasyonunun, analizin hemen öncesinde temizlenmesi gerekebilir.

Bu çalışmada, elde edilen katkılı ve katkısız ZnO nanoyapılarının kimyasal kompozisyon bilgilerini elde etmek amacıyla XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde SPECS marka XPS cihazı kullanılmıştır (Görsel 2.4). Elde edilen veriler CasaXPS yazılımı ile işlenmiştir.



Görsel 2.4. *SPECS marka XPS cihazı*

2.3.4. Optik karakterizasyon

Güneş pillerinin temelinde güneş ışınlarının pil tarafından soğurulması olayı yer alır. Yarıiletken malzemelerin bant yapılarının incelenmesiyle de malzemenin hangi dalga boyuna ait ışınımı soğurduğu hangilerine karşı geçirgen davrandığı öğrenilebilir. Yarıiletken malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi sonrasında, bu malzemelerle üretilcek güneş pili hakkında önemli veriler elde edilir.

2.3.4.1. Absorpsiyon

Bir yarıiletkenin optik özelliğini belirlemede en yaygın kullanılan yöntem optik absorpsiyon yöntemidir. Absorpsiyon, temel durumdaki yarıiletkenine gönderilen elektromanyetik dalganın, enerjisini yarıiletkenine aktarması olayıdır. Absorplama olayının temelini, yeterli enerjiyi alan elektronların, yarıiletkenin valans bandından iletim bandına geçmesi oluşturur. Ayrıca, kristaldeki titreşimler, izinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılmaları, eksiton oluşumu, valans bandı ile iletim bandı arasındaki yerleşik seviyelerin uyarılmaları gibi durumlar da absorpsiyon olayının gerçekleşmesindeki diğer sebeplerdir (Pankove, 1975). Bütün durumlarda, yarıiletkenine gönderilen ve enerjisi bilinen bir foton, yarıiletkendeki bir elektronu bulunduğu konumdan daha yüksek bir enerji seviyesine çıkarır. Bu geçişler de yarıiletkenin optik özellikleri hakkında bilgiler sağlar.

Bir yarıiletken malzemeye gelen ışın, geçen ışın ve malzeme kalınlığı arasında Denklem (2.9)'da gösterilen Beer-Lambert bağıntısı vardır (Pankove, 1975).

$$I_T = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2.9)$$

Burada; I_T malzemeden geçen ışık şiddetini, I_0 malzemeye gelen α ışık şiddetini, α lineer absorpsiyon katsayısını, t ise malzemenin kalınlığını göstermektedir. Buradaki absorpsiyon katsayısı, malzemenin yapısına ve malzemeye gönderilen ışığın dalga boyuna bağlıdır. Yarıiletkenlerin karmaşık bant yapısından dolayı malzemeye gönderilen ışının absorplanması farklı şekillerde gerçekleşebilir.

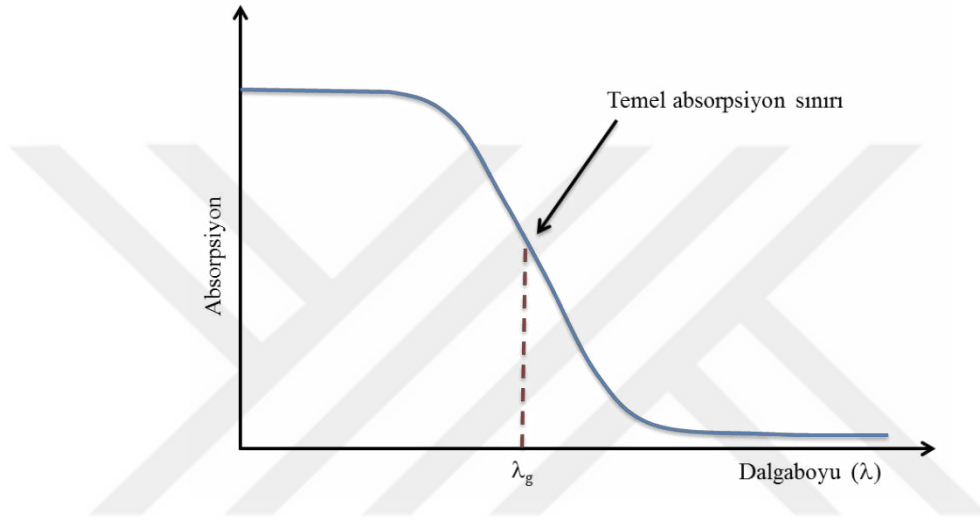
Temel absorpsiyon olayı; yarıiletken malzemeye gönderilen fotonun enerjisini absorplayan valans bandındaki bir elektronun iletim bandına geçmesi olarak tanımlanabilir. Elektron bu geçiş sonrası valans bandında bir hol bırakır. Yarıiletkenine gönderilen foton enerjisi ($h\nu$), yarıiletkenin bant aralığına (E_g) eşit veya daha büyük olduğunda temel absorpsiyon olayı gerçekleşir. Gelen fotonun enerjisi ($h\nu$)'ye eşit olduğundan;

$$h\nu \geq E_g \quad (2.10)$$

eşitliği yazılabilir. Burada h plank sabiti, ν gelen elektromanyetik dalganın frekansıdır. Malzemeye gelen fotonun frekansı, ışık hızı c 'nin fotonun dalga boyuna λ_g oranı olarak tanımlanabileceğinden,

$$\frac{hc}{\lambda_g} \geq E_g \quad (2.11)$$

bağıntısı elde edilir. Gönderilen fotonun dalgaboyu λ_g , *absorpsiyon sınırı* olarak da tanımlanır. Bu değerden daha küçük dalgaboyuna sahip fotonlar yarıiletken malzeme tarafından soğurulurken, daha büyük değere sahip olan fotonlar soğurulmadan geçerler. Şekil 2.7’de temel absorpsiyon spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Yarıiletkenlerde temel absorpsiyon spektrumu

2.3.4.2. Reflektans

Katı yüzeyine belli dalga boylarında ışık düşürüldüğünde, speküler reflektans ve diffuse reflektans olmak üzere iki tür yansıma meydana gelir. Speküler yansıma, numunenin yüzeyinden doğrudan yansıyan radyasyondur ve geliş açısı yansıma açısına eşittir. Diffuse reflektansta ise numuneye gönderilen ışığın bir kısmı dalgaboyuna bağlı olarak numune içerisinde absorpsiyona uğrarken bir kısmı da numuneye nüfuz eder ve tüm yönlerde birçok yansıma ve ard arda kırılmalar gerçekleştirerek dağılır. Bu dağılan ışığın bir kısmı numuneyi bütün doğrultularından terk eder ve bunlar diffuse reflektans tanımına karşılık gelir. Integrated sphere olarak adlandırılan ve küresel yüzeye sahip bir bileşen ile diffuse reflektans değerleri ölçülebilir.

E_g bant aralığını belirlemede kullanılan yöntemlerden biri de difüz reflektans ölçümlerine Kubelka-Munk teorisinin uygulanmasıdır. Schuster tarafından önerilen bu

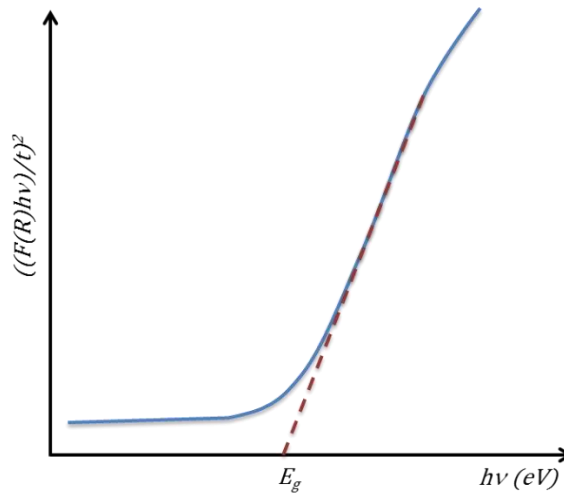
yöntem, gelen ışığın bir malzeme ile etkileşiminin basitleştirilmiş bir analizine dayanmaktadır (Schuster, 1905). Bu teoriye göre incelenecek numune; homojen, izotropik, floresan olmayan, opak olarak kabul edilmiş ve difüz edilen monokromatik ışıkla aydınlatılmıştır. Bu yöntemle elde edilen difüz reflektans spektrumları, Kubelka-Munk teorisi kullanılarak absorpsiyon değerlerine dönüştürülür. Kubelka-Munk fonksiyonu,

$$\frac{K}{S} = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlanır (Kubelka ve Munk, 1931). Burada K absorpsiyon sabiti, S saçılma sabiti, R diffuse reflektans değeri, $F(R)$ ise absorpsiyon değerine karşılık gelen Kubelka-Munk fonksiyonudur. Bant aralığının hesaplanması için reflektans değerlerinin Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak absorpsiyon değerlerine dönüştürülmesi gerekir (Avcı vd., 2019). Denklem (2.12)'nin değiştirilerek yeniden yazılmasıyla Denklem (2.13) oluşturulur.

$$A(h\nu - E_g) = \left(\frac{F(R)h\nu}{t} \right)^2 \quad (2.13)$$

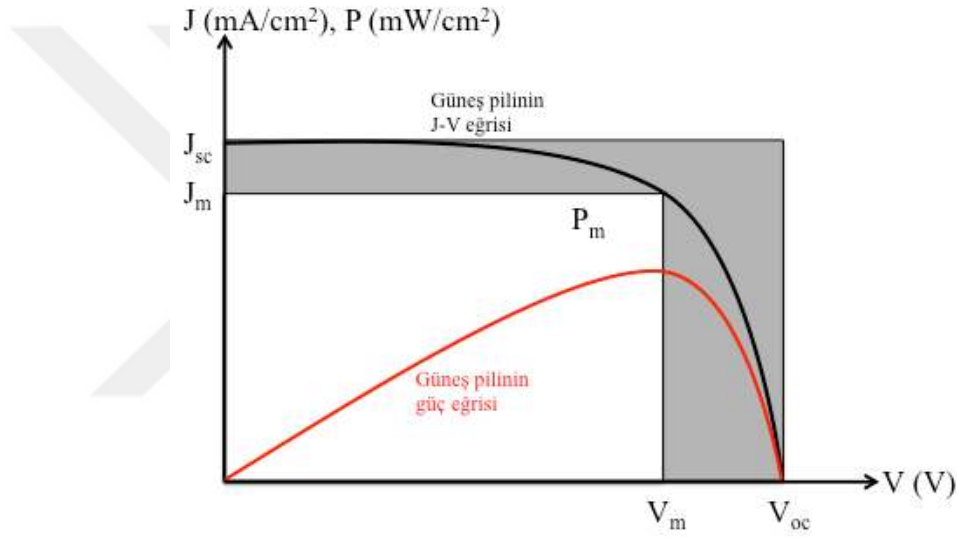
Burada, E_g bant aralığını, t film kalınlığını, $h\nu$ gelen foton enerjisini, A ise bir sabiti ifade eder. Bu denklem kullanılarak $((F(R)h\nu)/t)^2$ 'ye karşılık $h\nu$ grafiği çizdirilerek ekstrapole edildiğinde x eksenini kestiği nokta bant aralığı değerine karşılık gelir. Örnek bir spektrum Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Örnek $(F(R)h\nu)/t^2 - h\nu$ grafiği

2.3.5. Güneş Pili Karakterizasyonu

Güneş pillerinin karakterizasyonunda, akım-voltaj (I-V) grafiklerinden elde edilen akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafikleri, güneş pilinin pil performanslarının belirlenmesinde kilit rol oynarlar. J-V grafiklerinden güneş pili performansında etkin değerler olan; kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolum faktörü (FF) ve maksimum güç P_{max} gibi değerler belirlenebilir. Bu parametreler, pil verimini (η) hesaplamak için gereklidir. Şekil 2.9’de sıradan bir güneş piline ait J-V grafiği verilmiştir.



Şekil 2.9. Güneş pillerinde akım yoğunluğu-voltaj (J-V) grafiği

Güneş pilinden alınan maksimum gücün solar simülatör tarafından güneş piline gönderilen güce oranı, verim olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_m V_m}{P_{in}} \quad (2.14)$$

Burada P_m pilden alınan maksimum gücü, J_m ile V_m ise sırasıyla maksimum gücün elde edildiği andaki akım yoğunluğu ve voltaj değerlerini ifade eder. P_{in} ise solar simülatör tarafından güneş piline gönderilen güç şeklinde tanımlanır. Solar simülatörlerde genellikle hücre aydınlatması için 1,5 AM (100 mW/cm^2) standardı kullanılır.

Hücrenin ideallığı olarak tanımlanan FF değeri, güneş pilinden elde edilen gücün teorik olarak hesaplanan güce oranı olarak tanımlanabilir.

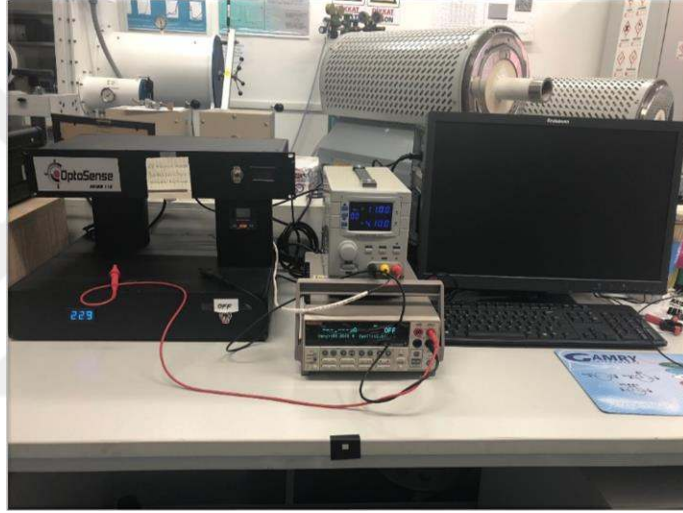
$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.15)$$

Buradan da yüzde verim değeri;

$$\eta(\%) = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bu çalışmada elde edilen DSSC'lerin performansları, Görsel 2.5'te gösterilen Fytronix Optosense marka solar simülatöründe ve 1,5 AM aydınlanma standardı kullanılarak ölçülmüştür.



Görsel 2.5. *Fytronix Optosense Solar Simülatör*

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, DSSC’de foto-anot olarak kullanılacak olan, katkısız ve katkılı olarak üretilen ZnO nanoyapılarının üretim prosesleri hakkında bilgi verilmiştir. Farklı elementlerle ve farklı oranlarla katkılanan ZnO nanoyapılarının önce yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, sonrasında ise sıyırma tekniği ile film haline getirilerek nasıl bir DSSC oluşturulduğu yine bu bölümde anlatılmıştır. Ayrıca oluşturulan DSSC’lerin güneş pili performansları da bu bölümde incelenmiştir.

3.1. Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Nanoyapı Eldesi

Yapılan çalışmada öncelikle ZnO nanoyapısının yüksek kristalinite ve homojen yapıda olması amaçlanmıştır. Bunun için, başlangıç solüsyonunda çinko kaynağı olarak çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), yüzey aktif madde olarak sodium dodecyl sulfate (SDS) ve reaktant olarak ise sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak sentezleme parametreleri optimize edilmiştir.

Hidrotermal sentez aşamalarında Görsel 3.1’de görülen otoklav ve Görsel 3.2’de görülen Nüve marka FN500 model etüv cihazı kullanılmıştır.



Görsel 3.1. Kristal büyütülmesi için kullanılan çelik dış kap ve teflon iç kaptan oluşan otoklav cihazı



Görsel 3.2. Hidrotermal kristal büyütilmesi için kullanılan etüv

Bütün deneyler aynı şartlar altında ve aynı sıralamayla yapılmıştır. Çinko kaynağı olarak 50 ml’lik beher içerisinde 40 ml hacminde, 0,1 M olarak hazırlanan çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin üzerine deneyde kullanılacak yüzey aktif madde (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda yüksek hızda 20 dakika karıştırılmıştır. Başka bir beherde tabloda belirtilen molaritelerde manyetik karıştırıcıda hazırlanan 10 ml’lik reaktant solüsyonu, manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çinko çözeltisine damla damla eklenmiş ve işlem bittikten sonra bütün çözeltilerin süt renginde olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen 50 ml’lik çözelti, 100 ml’lik teflon kabı bulunan çelik otoklava alınmıştır. Otoklav $140\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 12 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Etüvde ısı işleme maruz kalan otoklav, işlem sonunda oda sıcaklığına soğuyana kadar bekletilmiştir. Elde edilen tozlar, etil alkol ve saf su ile ikişer kez santrifüj edilerek yıkanmıştır. Kurutma işlemi ise $60\text{ }^\circ\text{C}$ de gerçekleştirilmiştir. Son ürün beyaz renkte oluşmuştur. Katkısız ZnO üretimi için kullanılan deney parametreleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Z0 ve Z1 kodlu sentezler sonucunda reaktant miktarının yeterli gelmemesinden dolayı herhangi bir yapı elde edilememiştir. Z2, Z3, Z4, Z5 ve Z6 kodlu sentezler sonucunda beyaz renkli, homojen ve oldukça ince taneli tozlar elde edilmiştir.

Tablo 3.1. Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanoyapıları için kullanılan deney parametreleri

Deney Kodu	Yüzey Aktif Madde (SDS) (g)	Reaktant (NaOH) (M)
Z0	1	0
Z1	1	0,025
Z2	1	0,125
Z3	1	0,250
Z4	1	0,500
Z5	0	0,250
Z6	2	0,250

3.1.1. Katkılı ZnO Nanoyapılarının Sentezi

Bakır (Cu) ve mangan (Mn) elementleriyle farklı oranlarda yapılan katkılama işlemi Z3 kodlu numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Katkılama işleminde katkı tuzunun kullanım miktarı, ağırlıkça değil mol hesabı yapılarak belirlenmiştir. Katkılama işlemleri Tablo 3.1’de belirtilen Z3 kodlu numunenin üretim parametreleri değiştirilmeden yapılmış ve sadece başlangıç çözeltisine katkı elementinin tuzu eklenmiştir. Eklenen miktarlar Tablo 3.2’de belirtilmiştir.

Tablo 3.2. Katkı elementleri ve kullanılan miktarlar

Deney Kodu	Katkı Yüzdesi	Katkı Kaynağı ve Miktarı	
ZC-01	%0,1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,000998 g
ZC-05	%0,5		0,004991 g
ZC-1	%1		0,099800 g
ZC-3	%3		0,029900 g
ZC-8	%8		0,079860 g
ZM-01	%0,1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,001225 g
ZM-05	%0,5		0,006125 g
ZM-1	%1		0,012250 g
ZM-3	%3		0,036760 g
ZM-8	%8		0,098000 g

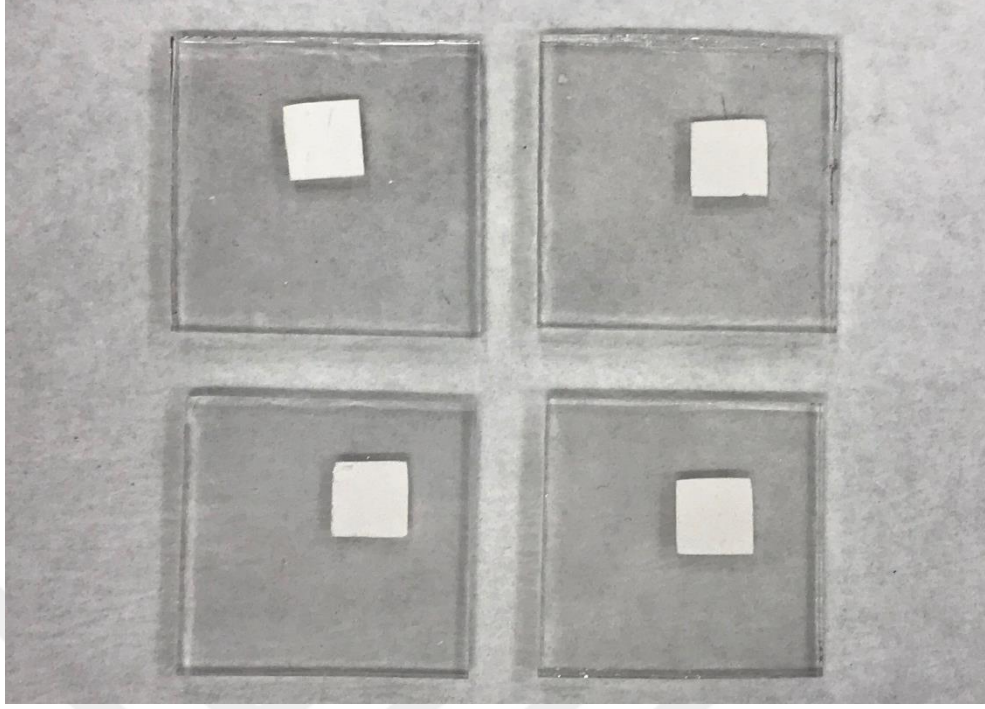
Katkılı ZnO sentezi esnasında, katkısız Z3 sentezinde uygulanan aşamalar birebir tekrarlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin, teflon kaba konulmadan önce Mn için kahverengi, Cu için mavi renkte olduğu görülmüştür. Sentez sonrasında elde edilen tozlar ise Mn katkılı için kahverengi, Cu katkılı için gri renkte oluşmuştur.

3.2. Sıyırma Tekniği (Doctor Blade) ile Film Eldesi

Güneş pilinin oluşum aşamalarından bir tanesi de ZnO nanoyapılarının iletken bir yüzey üzerine kaplanması, böylece film şeklindeki foto-anodun oluşturulmasıdır. Bu işlem, ZnO nanoyapılarının bir tarafı flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı iletken cam yüzeyler üzerine sıyırma tekniği ile kaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesinde FTO camlar temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem bütün cam yüzeyler için şu sıralamayı takip etmiştir: deterjan ile yüzeydeki kaba pisliğin alınması, saf su içerisinde 15 dk ultrasonik titrasyona maruz bırakılması, aseton ile yıkanıp basınçlı saf azot altında kurutulması ve etil alkol ile yıkanıp basınçlı saf azot ile kurutulması. Temizlik işleminden sonra iletken cam altlıklar ışık altında kontrol edilerek üzerinde gözle görülebilecek kirlilik olup olmadığı kontrol edilmiştir.

İkinci aşama olarak FTO cam yüzeylerin iletken kısımları bir multimetre yardımıyla belirlenmiştir. Uygulama yapılacak alan boş bırakılarak etrafına scotch tape yardımıyla bant çekilerek maskeleme işlemi yapılmıştır. Kaplama yapılacak yüzey, 0,5 cm x 0,5 cm ölçülerinde kare olarak belirlenmiş ve bant uygulaması bu doğrultuda yapılmıştır.

Üçüncü aşama olarak nanoyapıların bulamaç haline getirilmesi ve kaplama işleminin uygulanması gerçekleştirilmiştir. Kaplamada kullanılacak olan pasta, ZnO ve katkılı ZnO filmlerinin boya çözeltisi içerisinde tutunabilirliğini arttırmak için aseton asetil ve triton X100 (TX100) kullanılarak hazırlanmıştır. Pasta hazırlanışında 0,1 g nanoyapı üzerine pastör pipet ile sırasıyla 3 damla aseton asetil, 3 damla TX100 ve 4 damla saf su eklenmiş ve agat havanında homojen hale gelinceye kadar dövülmüştür. Elde edilen pasta, uygulamanın yapılacağı maskelenmiş alana yeteri miktarda dökülmüştür. Sonrasında bu pasta, bir cam çubuk vasıtasıyla kaplanacak yüzeye sıvanmıştır (Görsel 3.3). Elde edilen kaplamalar oda sıcaklığında 15 dakika bekletildikten sonra, yüzeyin etrafına uygulanan maskeleme bandı, kaplamaya zarar verilmeden dikkatlice kaldırılmıştır.



Görsel 3.3. *Sıyırma tekniği ile kaplanan altlıkların görüntüsü*

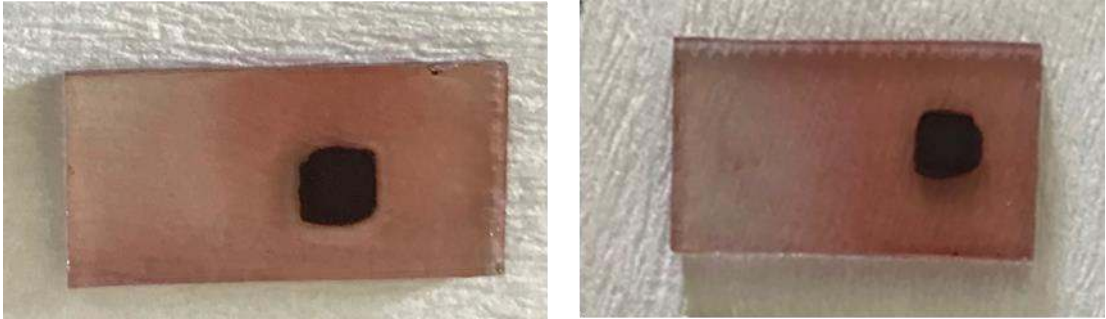
Son aşama olarak ise üzeri $0,25 \text{ cm}^2$ alanında ZnO kaplanmış olan FTO altlıklar $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerde çatlak, boşluk vb. olumsuzlukların oluşmaması için tavlama süreci kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Kademeli tavlama işleminde $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ –15 dk, $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ –15 dk, $325 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -15 dk, $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ –30 dk basamakları kullanılmıştır. Isıl işlem dakikada $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve ısıtma sonrası doğal yollarla oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Bu işlemler sonrasında ZnO elektrotu, üzerine boyar madde emdirilmesine hazır hale getirilmiştir (Görsel 3.4).



Görsel 3.4. Sıyırma tekniği ile elde edilen filmlerin ısıt işlem sonrası

3.3. DSSC'lerin Fabrikasyonu

Hazırlanacak boya duyarlı güneş pilinin aktif katmanı olan boya, 0,5 mM'lık N719 ((cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium): ruthenizer 535 bis-TBA, Solaronix)) çözeltisi olarak hazırlanmıştır. Katkısız ve katkılı ZnO filmleri, petri kabı içerisindeki boya çözeltisine film kaplı yüzeyler yukarıya bakacak şekilde yatay bir pozisyonda yavaşça bırakılmış ve farklı sürelerde bekletilmiştir. Bu esnada ortamın karanlık olmasına ve filmlerin hareket etmemesine dikkat edilmiştir. ZnO filmlerinin daldırma sonrası görüntüleri Görsel 3.5'te verilmiştir.



Görsel 3.5. ZnO filmlerinin boyaya daldırma sonrası görüntüleri

Katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin boya çözeltisine daldırma parametreleri Tablo 3.3.'te gösterilmiştir. Farklı daldırma süreleri, farklı katkılama elementleri ve farklı katkı miktarları kullanılarak performans optimizasyonu yapılmıştır.

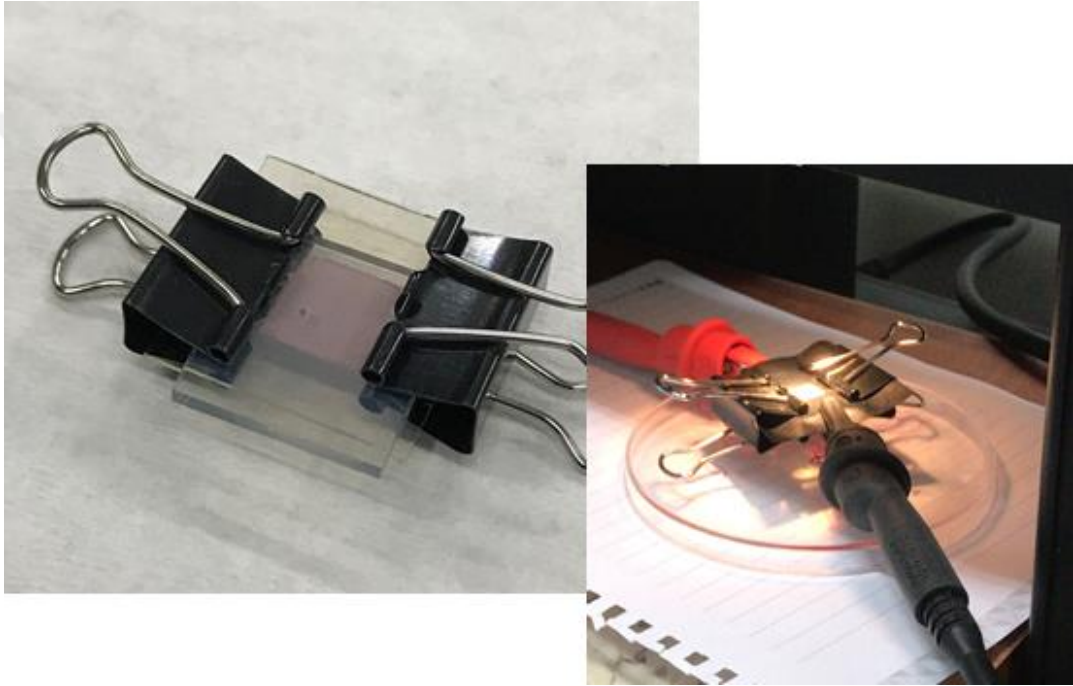
Tablo 3.3. ZnO filmlerinin N719 boya çözeltisine daldırılma sürelerine bağlı oluşturulan pil kodları

Pil Kodu	Daldırma Süresi (saat)	Pil Kodu	Daldırma Süresi (saat)	Pil Kodu	Daldırma Süresi (saat)
DZ3-1h	1	DZC-01-1h	1	DZM-01-1h	1
DZ3-2h	2	DZC-01-2h	2	DZM-01-2h	2
DZ3-3h	3	DZC-01-3h	3	DZM-01-3h	3
DZ3-4h	4	DZC-01-4h	4	DZM-01-4h	4
		DZC-05-1h	1	DZM-05-1h	1
		DZC-05-2h	2	DZM-05-2h	2
		DZC-05-3h	3	DZM-05-3h	3
		DZC-05-4h	4	DZM-05-4h	4
		DZC-1-1h	1	DZM-1-1h	1
		DZC-1-2h	2	DZM-1-2h	2
		DZC-1-3h	3	DZM-1-3h	3
		DZC-1-4h	4	DZM-1-4h	4
		DZC-3-1h	1	DZM-3-1h	1
		DZC-3-2h	2	DZM-3-2h	2
		DZC-3-3h	3	DZM-3-3h	3
		DZC-3-4h	4	DZM-3-4h	4
		DZC-8-1h	1	DZM-8-1h	1
		DZC-8-2h	2	DZM-8-2h	2
		DZC-8-3h	3	DZM-8-3h	3
		DZC-8-4h	4	DZM-8-4h	4

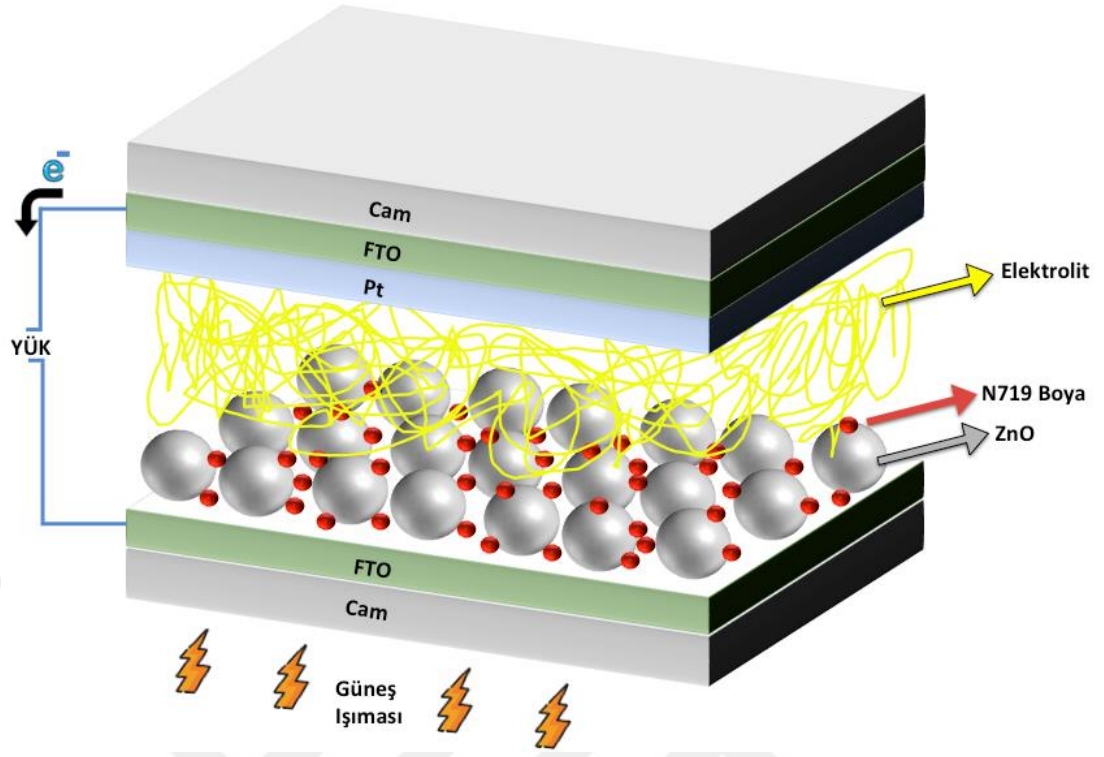
Boya çözeltisi içerisinde çıkarılan katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin renkleri olduklarından koyu bir renge dönüşmüştür. Daha uzun süre boya içerisinde bekletilen ZnO filmleri daha koyu renge bürünmüştür. Filmler boya çözeltisinden çıkarıldıktan sonra, altlığın film kaplı olmayan bölgeleri metanol kullanılarak temizlenmiştir.

Bu aşamalardan sonra bir DSSC hücresi oluşturabilmek için karşıt elektrot olarak kullanılacak olan ve üzerinde elektrolit enjektisi için küçük bir delik bulunan platin kaplı FTO altlık (Solaronix SA), boya emdirilmiş katkısız ve katkılı ZnO filmleri üzerine,

aralarına polimerik esaslı bir conta (Meltonix 11870-60) yerleştirilerek kapatılmıştır. Oluşturulan hücre, contanın her iki katmana da yapışması ve sızdırmazlığın sağlanması için 120 °C de 15 dakika boyunca ısıtılmıştır. Sonrasında oda sıcaklığına soğumaya bırakılan hücreye, karşıt elektrot üzerindeki küçük delikten elektrolit (Iodolyte AN-50, Solaronix SA) enjekte edilmiş ve deliğin açık kalmaması için üzerine maske kapatılmıştır. Görsel 3.6'da iki yanından klipsler yardımıyla da sabitlenerek solar simülatörde ölçüm için hazır hale getirilen boya duyarlı güneş pilleri, Şekil 3.1'de ise oluşturulan hücrenin şematik gösterimi görülmektedir.



Görsel 3.6. Elektriksel ölçüme hazır hale getirilmiş boya duyarlı güneş pili



Şekil 3.1. Elektriksel ölçüme hazır hale getirilmiş boya duyarlı güneş pilinin şematik gösterimi

4. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Sentezlenen Nanoyapıların Karakterizasyonu

Katkısız ve katkılı ZnO nanoyapılarının morfolojik özelliklerini incelemeye Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yapısal özelliklerini incelemeye X-Işını Difraktometresi (XRD) cihazı, optik özelliklerinin tespitinde UV-VIS Spektrofotometresi ve yüzey kimyası analizinde de X-Işını Foto-Elektron Spektrometresi (XPS) kullanılmıştır.

4.1.1. Yapısal Karakterizasyon (XRD)

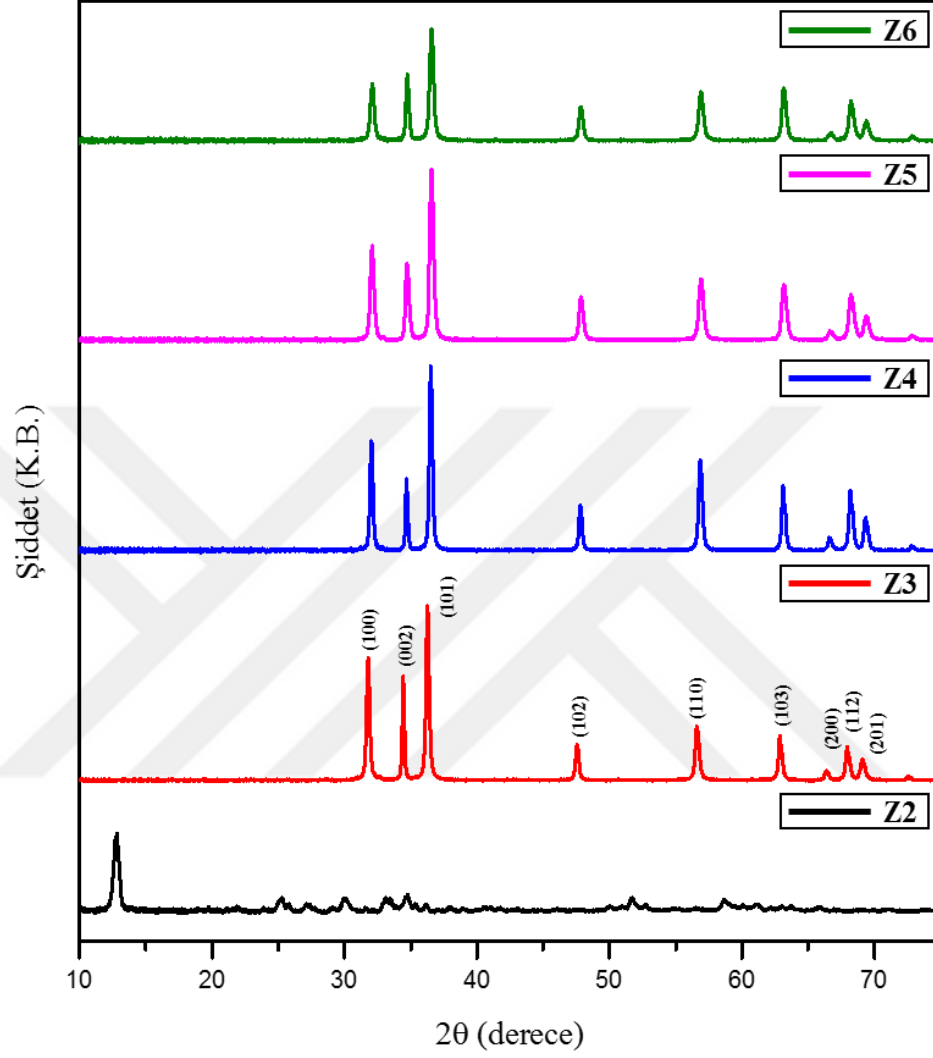
Katkılı ve katkısız ZnO nanoyapılarının X-ışını kırınım desenlerinden yola çıkarak numunelerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.1. Katkısız ZnO Nanoyapılarının Yapısal Karakterizasyonu

Sentez aşamasında Z0 ve Z1 kodlu numunelerden herhangi bir yapı elde edilemediği için Z2, Z3, Z4, Z5 ve Z6 kodlu, katkısız ZnO nanoyapılarına ait kırınım desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Kırınım desenlerinden elde edilen piklerin, veri tabanı ile kıyaslanması sonucu Z2 kodlu numune hariç diğerlerinin JCPDS 36-1451 PDF kartı ile uyumlu olduğu ve hegzagonal vurtzit yapısında kristallendiği belirlenmiştir. Bu numuneler, ZnO kristalinin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) doğrultularındaki karakteristik kırınım piklerine sahip olduğundan ve safsızlık, hidroksit vb. pikleri içermediğinden ZnO örgüsünün bütünlüğü doğrulanmış olur. Farklı doğrultularda piklerin olması numunelerin polikristal yapıda kristallendiğini, belirgin ve keskin bir şekle sahip olması ise yüksek kristaliniteye sahip olduğunun bir göstergesidir. Bununla birlikte Z2 kodlu numunenin sentez aşamasında kullanılan reaktant miktarı yetersiz geldiğinden ZnO kristali oluşması sağlanamamıştır.

Tablo 4.1’de katkısız ZnO nanoyapılarına ait yapısal parametreler verilmiştir. Burada, en yüksek tane boyutu değerinin Z4 kodlu numuneye ait olduğu görülmektedir. Artan tane boyutu, numune içerisinde dislokasyon dizisi gibi görülen tane sınırlarını azaltarak Z4 kodlu numunenin en düşük dislokasyon yoğunluğuna sahip olmasını sağlamıştır. Küçük dislokasyon değerlerinin yüksek kristalleşme seviyesi sağladığı

bilindiğinden, katkısız ZnO nanoyapıları içerisindeki en iyi kristallenmenin Z4 kodlu numunede olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1. Katkısız ZnO nanoyapılarının X-Işını Kırınım Desenleri

Tablo 4.1. *Katkısız ZnO nanoyapılarının yapısal parametreleri*

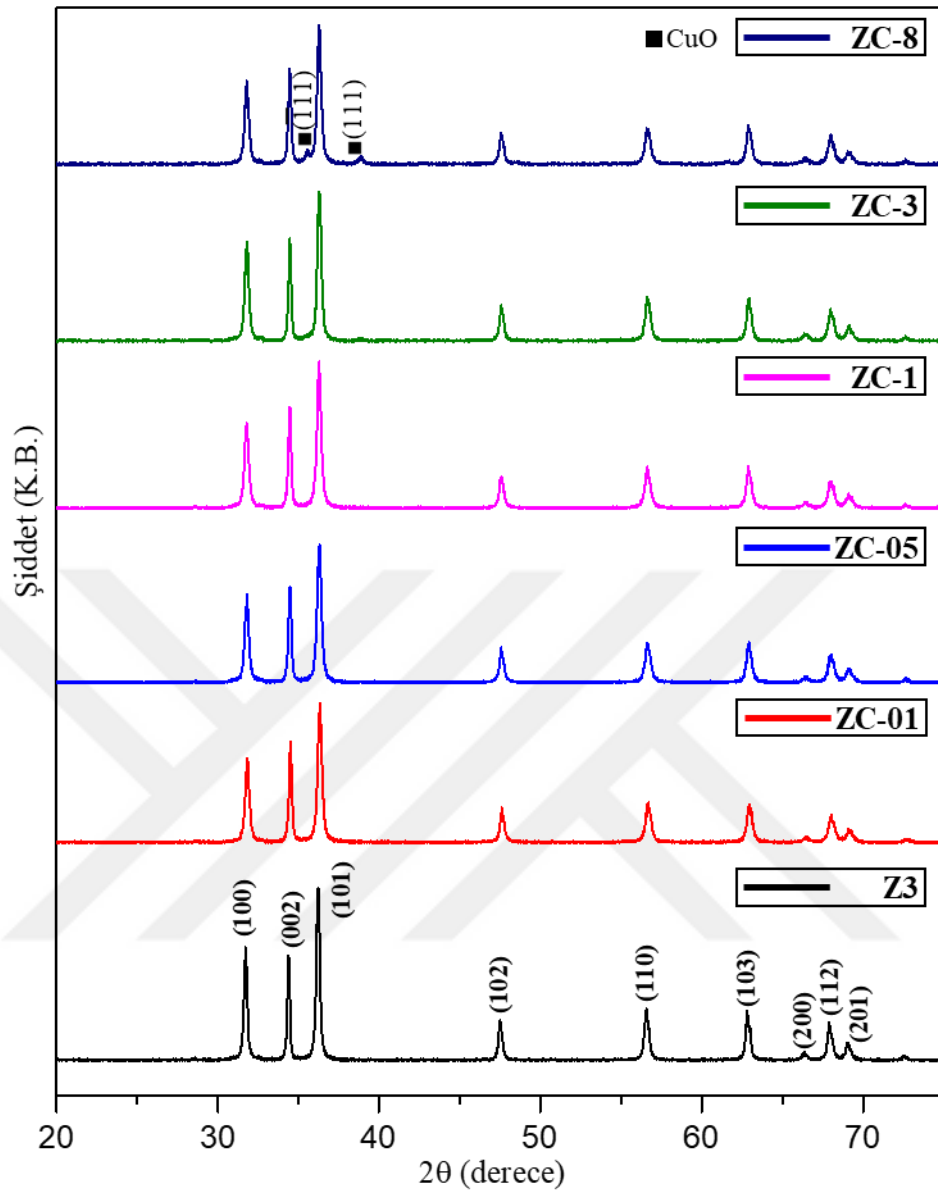
Numune Kodu	(hkl)	2 θ (derece)	d (Å)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	δ (1/nm ²)x10 ⁻³
Z3	(100)	31,756	2,816				
	(002)	34,428	2,603				
	(101)	36,231	2,477	32,780	3,2528	5,2105	0,93
	(102)	47,529	1,912				
	(110)	56,582	1,625				
	(103)	62,846	1,477				
	(200)	66,386	1,407				
	(112)	67,931	1,379				
	(201)	69,059	1,359				
Z4	(100)	32,038	2,791				
	(002)	34,696	2,583				
	(101)	36,525	2,458	35,003	3,2232	5,1668	0,82
	(102)	47,816	1,901				
	(110)	56,874	1,618				
	(103)	63,140	1,471				
	(200)	66,656	1,402				
	(112)	68,229	1,373				
	(201)	69,364	1,354				
Z5	(100)	32,088	2,787				
	(002)	34,743	2,580				
	(101)	36,575	2,455	27,077	3,2183	5,1600	1,36
	(102)	47,868	1,899				
	(110)	56,920	1,616				
	(103)	63,185	1,470				
	(200)	66,703	1,401				
	(112)	68,273	1,373				
	(201)	69,402	1,353				
Z6	(100)	32,097	2,786				
	(002)	34,751	2,579				
	(101)	36,579	2,455	26,732	3,2174	5,1588	1,40
	(102)	47,860	1,899				
	(110)	56,915	1,617				
	(103)	63,182	1,470				
	(200)	66,703	1,401				
	(112)	68,271	1,373				
	(201)	69,396	1,353				

4.1.1.2. Cu katkılı ZnO Nanoyapılarının Yapısal Karakterizasyonu

Şekil 4.2’de katkısız ve Cu katkılı ZnO nanotozlarına ait X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Kırınım desenleri, aynı şartlar altında katkısız olarak sentezlenen Z3 kodlu

numuneyle kıyaslandığında, yine aynı (hkl) doğrultularına ait piklerin olduğu görülmüştür. Bu durum katkılama sonucunda da hegzagonal wurtzit yapının Cu iyonlarıyla değişmediğini göstermektedir. Bu numunelerde bakır katkısı ile ilişkilendirilebilecek fark edilebilir pikler ancak yüksek katkı oranlarında ortaya çıkmıştır. Düşük katkı oranlarında bu piklerin bulunmaması, bakır içeriğinin az olması ve ZnO örgüsüne bakır katkı iyonlarının üniform olarak dahil olmasıyla açıklanabilir (Zhongwei vd., 2021). Zn^{+2} (0,74 Å) iyonlarıyla Cu^{+2} (0,73 Å) iyonlarının yarıçaplarının birbirine yakın olmasından dolayı, yapının karakteristiği bozulmadan örgü içerisinde yer değiştirmeler gerçekleşmiş ve bu durum kırınım desenlerindeki piklerin yaklaşık 0,1 derece daha yüksek açığa doğru kaymasıyla sonuçlanmıştır. Ayrıca en yüksek katkı oranı olan %8 Cu katkısında, CuO yapısına ait çok küçük şiddette pikler gözlemlenmiştir. Daha düşük katkı oranlarında başarılı bir şekilde Zn iyonlarıyla yer değiştiren Cu iyonları, %8 katkı oranına gelindiğinde ZnO yapısından ayrılarak CuO yapısı halinde kümelenmeye ve safsızlık fazını oluşturmaya başlamıştır.

Tablo 4.2’de Cu katkılı ZnO nanoyapılarının X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen yapısal parametreler verilmiştir. Yapıya katılan Cu iyonlarının iyonik yarıçapı (0,73 Å), Zn iyonlarının iyonik yarıçapından (0,74 Å) çok az da olsa küçük olmasından dolayı, katkısız Z3 numunesine göre örgü sabitleri tutarlı bir şekilde küçülmüştür (Singhal vd., 2012). Tane boyutu ve dislokasyon yoğunluğu değerleri ise (101) pikinden elde edilen veriler ışığında hesaplanmıştır. Katkısız ZnO ile kıyaslandığında, katkılama işleminin tane boyutu değerlerini oldukça düşürdüğü görülmüştür. Cu katkılı ZnO için ortalama tane boyutunun katkısız ZnO’dan daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Düşük tane boyutları daha büyük spesifik yüzey alanları sağladığından, Cu katkılı ZnO nanoyapılarının boya adsorbe edilebilecek daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu söylenilebilir (Zhongwei vd., 2021). Tane boyutunun azalmasıyla dislokasyon yoğunluğunda ciddi bir artış gözlenmiştir ve bu durum katkılama sonucunda beklenen bir artıştır. Tüm bu veriler ışığında ZnO örgü içerisine Cu iyonlarının dahil edildiği kanaatine varılmıştır. Sonuçlar, katkıların yapı üzerinde net bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının X-Işını Kırınım Desenleri

Tablo 4.2. *Cu katkı ZnO nanoyapılarının yapısal parametreleri*

Numune Kodu	(hkl)	2 θ (derece)	d (Å)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	δ (1/nm ²)x10 ⁻³
ZC-01	(100)	31,841	2,808	28,34	3,2426	5,1941	1,24
	(002)	34,508	2,597				
	(101)	36,332	2,471				
	(102)	47,631	1,908				
	(110)	56,682	1,623				
	(103)	62,961	1,475				
	(200)	66,474	1,405				
	(112)	68,044	1,377				
	(201)	69,077	1,359				
ZC-05	(100)	31,812	2,811	28,06	3,2455	5,1987	1,27
	(002)	34,476	2,599				
	(101)	36,300	2,473				
	(102)	47,598	1,909				
	(110)	56,655	1,623				
	(103)	62,928	1,476				
	(200)	66,446	1,406				
	(112)	68,016	1,377				
	(201)	69,128	1,358				
ZC-1	(100)	31,799	2,812	27,50	3,2468	5,2003	1,32
	(002)	34,465	2,600				
	(101)	36,288	2,474				
	(102)	47,587	1,909				
	(110)	56,640	1,624				
	(103)	62,921	1,476				
	(200)	66,434	1,406				
	(112)	68,008	1,377				
	(201)	69,121	1,358				
ZC-3	(100)	31,812	2,811	30,85	3,2455	5,1992	1,05
	(002)	34,473	2,600				
	(101)	36,300	2,473				
	(102)	47,596	1,909				
	(110)	56,653	1,623				
	(103)	62,924	1,476				
	(200)	66,440	1,406				
	(112)	68,019	1,377				
	(201)	69,140	1,358				
ZC-8	(100)	31,806	2,811	28,44	3,2461	5,1995	1,24
	(002)	34,471	2,600				
	(101)	36,293	2,473				
	(102)	47,593	1,909				
	(110)	56,648	1,624				
	(103)	62,922	1,476				

(200)	66,416	1,406
(112)	68,013	1,377
(201)	69,128	1,358

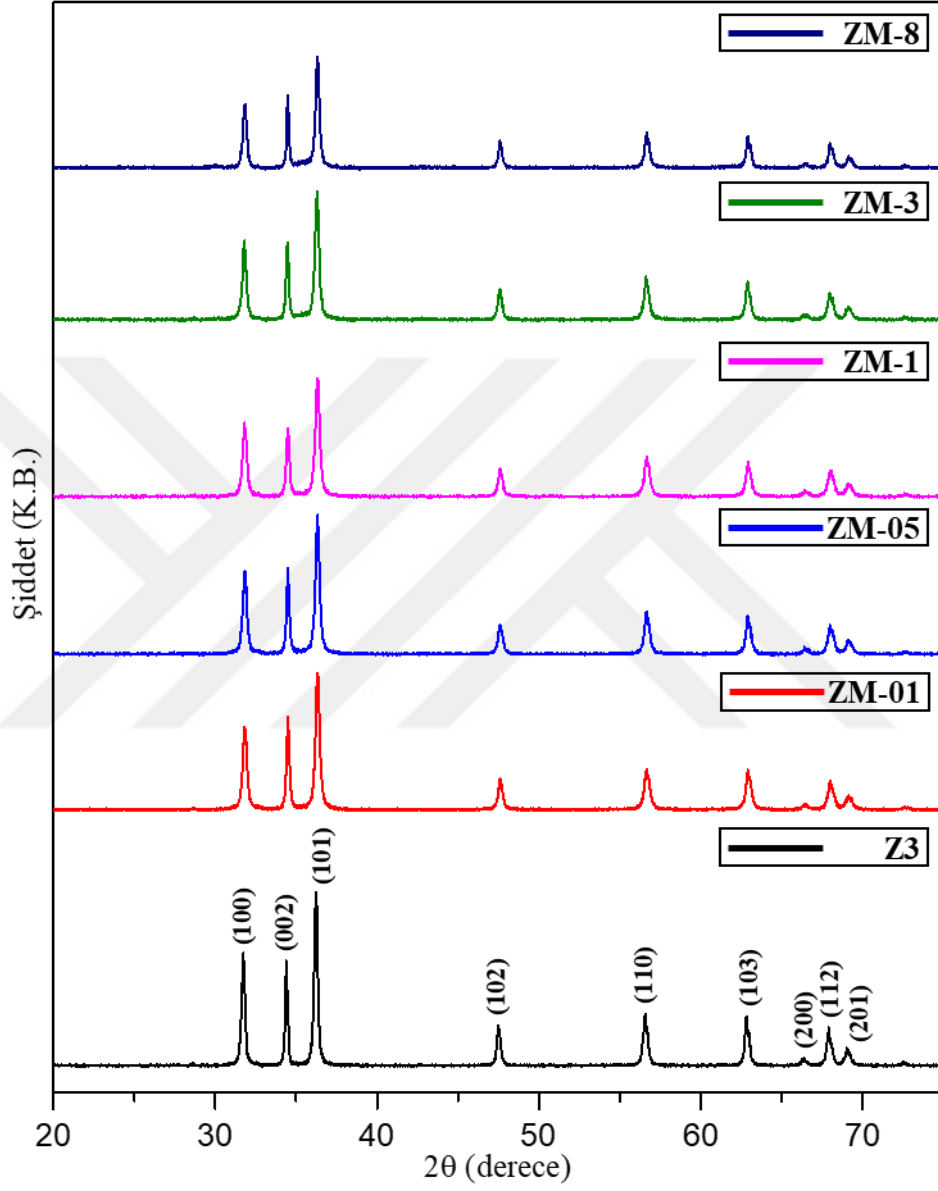
4.1.1.3. Mn katkılı ZnO Nanoyapılarının Yapısal Karakterizasyonu

Şekil 4.3'te katkısız ve Mn katkılı ZnO nanoyapılarına ait X-ışını kırınım desenlerine yer verilmiştir. Katkısız ve Mn katkılı numunelerin kırınım desenleri karşılaştırıldığında, bütün piklerin aynı (*hkl*) doğrultularına ait benzer 2 θ konumlarında olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Mn katkısı da hegzagonal vurtzit yapıyı değiştirmemiştir. Ayrıca, yüksek katkılarda dahi metalik mangan, mangan oksit veya çinko mangan gibi fazlara ait piklere rastlanılmamıştır ve bu durum bütün yapının tek faz olduğunu kanıtlar niteliktedir ve bu durum katkı iyonlarının yapı içerisine nüfuz etmesiyle açıklanabilir. Zn⁺² (0,74 Å) ve Mn⁺² (0,70 Å) iyonik yarıçapları arasındaki farkın çok büyük olmamasından dolayı ana ZnO yapısı bozulmadan yapı içerisine Mn iyonları dahil olmuştur. Daha küçük iyonik yarıçapa sahip olan Mn iyonlarından dolayı kırınım desenlerindeki pikler, yaklaşık 0,1 derece daha yüksek açığa doğru kaymıştır.

Mn katkılı ZnO nanoyapılarının kırınım desenlerinden elde edilen yapısal parametreler Tablo 4.3'te verilmiştir. Bu yapılara ait düzlemler arası mesafe, tane boyutu, örgü sabitleri ve dislokasyon yoğunluğu değerleri de hesaplanarak tabloya dahil edilmiştir. İyonik yarıçaplarından dolayı katkılı ZnO nanoyapılarının örgü sabitleri katkısız ZnO nanoyapısına göre azalmıştır. Tane boyutu değerleri (101) pikinden yola çıkılarak hesaplanmış ve Mn katkısından dolayı katkısız ZnO'ya göre azaldığı görülmüştür. Azalan tane boyutu değerleri, katkılamanın bir sonucu olarak dislokasyon yoğunluğunda beklenen bir artışa neden olmuştur.

Yapısal analizlerin sonucunda katkısız, Cu katkılı ve Mn katkılı ZnO nanoyapılarının, X-ışını kırınım desenleri elde edilmiş ve bu desenler aracılığı ile elde edilen yapısal parametreler incelenmiştir. Tüm numunelerde, kırınım desenlerinin yapıcı girişim oluşturan kısımları (pikler) ile yıkıcı girişim oluşturan kısımları (background) arasında oldukça büyük farkların olması, yüksek kristaniteli ürünlerin elde edildiğinin bir göstergesidir. Hem Cu hem de Mn ile yapılan katkılama işlemi sonucunda, daha küçük tane boyutuna sahip ZnO nanoyapıları elde edilmiştir. Daha küçük tane boyutuna sahip yapıların daha yüksek yüzey alanı içereceği bilindiğinden, foto-anot olarak kullanılacak

katkılı ZnO nanoyapılarının, katkısız olan ZnO nanoyapılarına göre daha yüksek boya adsorplama yeteneğine sahip olacağı öngörülmüştür.



Şekil 4.3. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının X-Işını Kırınım Desenleri

Tablo 4.3. *Mn katkı ZnO nanoyapılarının yapısal parametreleri*

Numune Kodu	(hkl)	2 θ (derece)	d (Å)	D (nm)	a (Å)	c (Å)	δ (1/nm ²)x10 ⁻³
ZM-01	(100)	31,830	2,809	28,633	3,2437	5,1960	1,22
	(002)	34,495	2,598				
	(101)	36,322	2,471				
	(102)	47,620	1,908				
	(110)	56,676	1,623				
	(103)	62,948	1,475				
	(200)	66,458	1,406				
	(112)	68,034	1,377				
	(201)	69,153	1,357				
ZM-05	(100)	31,829	2,809	28,731	3,2438	5,1964	1,21
	(002)	34,492	2,598				
	(101)	36,319	2,472				
	(102)	47,615	1,908				
	(110)	56,676	1,623				
	(103)	62,944	1,475				
	(200)	66,472	1,405				
	(112)	68,043	1,377				
	(201)	69,159	1,357				
ZM-1	(100)	31,825	2,810	27,412	3,2442	5,1974	1,33
	(002)	34,485	2,599				
	(101)	36,318	2,472				
	(102)	47,615	1,908				
	(110)	56,676	1,623				
	(103)	62,947	1,475				
	(200)	66,475	1,405				
	(112)	68,036	1,377				
	(201)	69,164	1,357				
ZM-3	(100)	31,797	2,812	29,129	3,2470	5,2012	1,18
	(002)	34,459	2,601				
	(101)	36,288	2,474				
	(102)	47,588	1,909				
	(110)	56,650	1,623				
	(103)	62,913	1,476				
	(200)	66,450	1,406				
	(112)	68,011	1,377				
	(201)	69,139	1,358				
ZM-8	(100)	31,828	2,809	31,313	3,2440	5,1970	1,02
	(002)	34,488	2,599				
	(101)	36,318	2,472				
	(102)	47,616	1,908				
	(110)	56,681	1,623				
	(103)	62,941	1,475				

(200)	66,470	1,405
(112)	68,044	1,377
(201)	69,179	1,357

4.1.2. Morfolojik Karakterizasyon (SEM)

DSSC'lerin fotoelektrokimyasal özellikleri, foto-anot olarak kullanılan malzemelerin morfolojik özelliklerinden oldukça etkilenir. Morfolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizleri bu bölümde sunulmuş olup, analiz öncesi hiçbir numune altın, paladyum vb. elementlerle kaplanarak ön hazırlık işlemine maruz bırakılmamıştır.

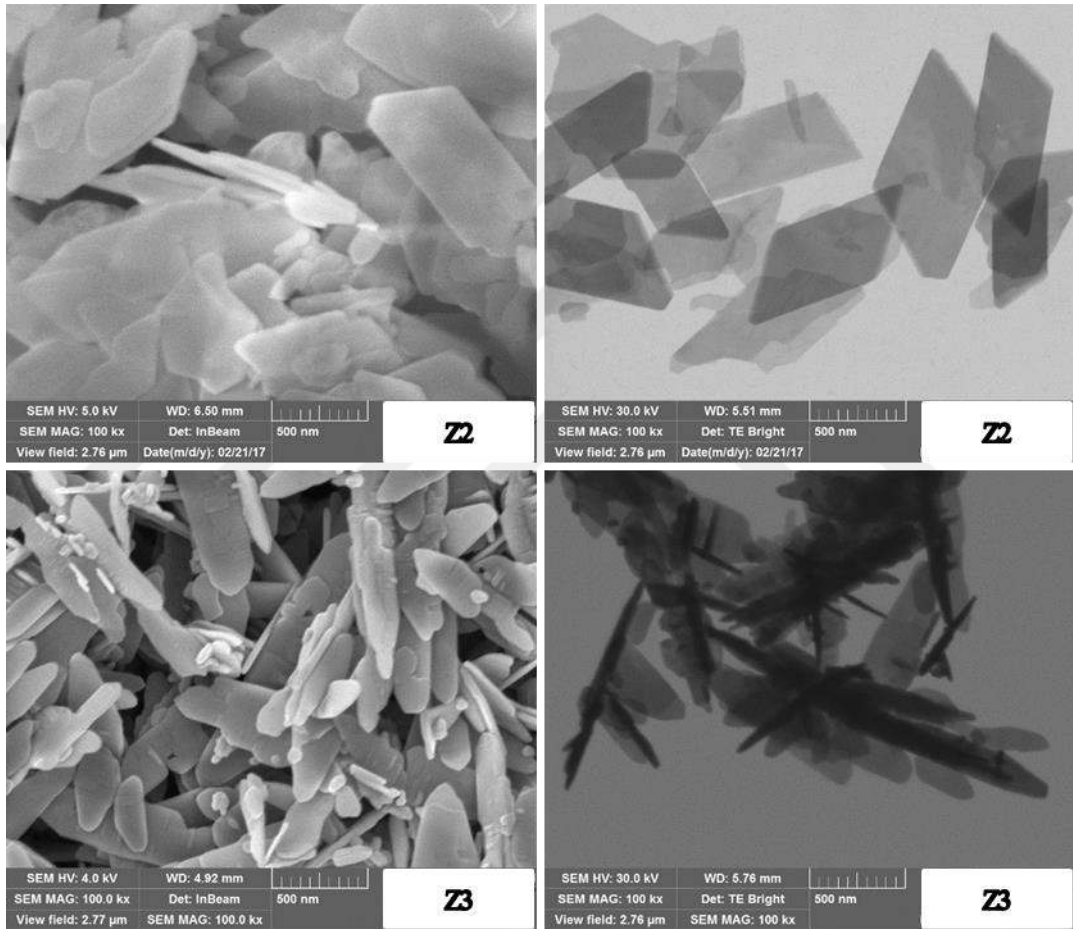
4.1.2.1. Katkısız ZnO Nanoyapılarının Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

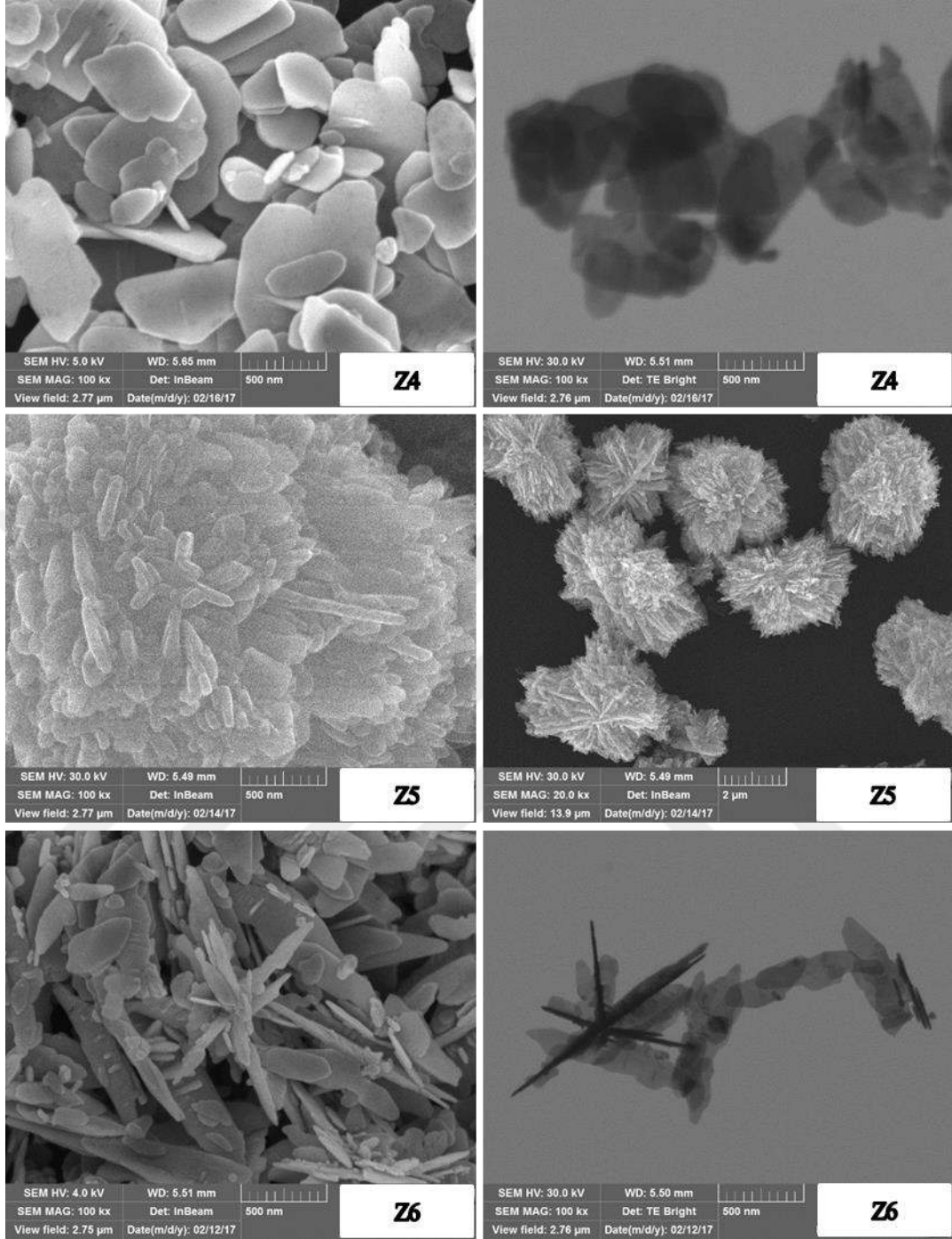
Sentezlenen katkısız ZnO nanoyapılarının SEM ve STEM görüntüleri Şekil 4.4 ile verilmiştir. Z0 ve Z1 kodlu numunelerde yeterli reaktant miktarı bulunmadığından sentez gerçekleşmemiştir. Bununla birlikte, XRD analizleriyle ZnO nanoyapısında olmadığı anlaşılan Z2 kodlu numunenin, SEM görüntüsünün de diğer numunelerden farklı olduğu görülmüştür. Keskin köşeli, paralelkenar formundaki bu yapı ortalama 750x450nm boyutlarında olmakla birlikte homojen dağılımda olmadığı söylenebilir. Ayrıca ölçüm esnasında diğer numunelere nazaran fazla miktarda şarjlanma etkisi gözlenmiştir. Aynı numunenin STEM analizlerinden de numunenin ince bir yapıda olduğu görülmüştür.

Z3 kodlu numunenin SEM görüntülerinde, artan reaktant miktarının kristal yapı oluşumunu sağlayarak yapraksı ZnO morfolojisini meydana getirdiği görülmüştür. Yaklaşık 1,2 x 0,25 µm ölçülerinde yaprak benzeri görünüme sahip olmakla birlikte oldukça homojen olduğu belirlenmiştir. Z4 kodlu numunede reaktant miktarının 0,5 M'a çıkarılmasıyla yaprak benzeri yapının boyunun kısalıp genişliğinin arttığı, yuvarlak şekle dönme eğiliminde olduğu ve az da olsa kalınlığının arttığı görülmüştür. Küçük büyüklükte tanelere sahip olmakla birlikte ortalama 600x400 nm boyutlarında olduğu belirlenmiştir. Yüzey aktif madde miktarı sabit tutularak artan reaktant miktarıyla yaprak benzeri yapı elde edildikten sonra yüzey aktif madde varlığının morfolojiye etkisini incelemek amacıyla Z5 kodlu numunede reaktant miktarı 0,25 M'de sabit tutulmuş fakat hiç SDS kullanılmamıştır. Bu numunede yine ZnO nanoyapısı elde edilmesine rağmen, yaprak benzeri yapıya da benzeyen fakat daha çok çubuk formundaki morfolojinin kümelenmesi

gözlenmiştir. Oluşan bu kümelerin boyutları yaklaşık 3 µm olduklarından dolayı STEM görüntüleri alınamamıştır. Onun yerine 20kx büyütmede SEM görüntüsü verilmiştir.

Katkısız olarak sentezlenen son numune olan Z6'da ise sabit reaktant miktarı altında daha fazla yüzey aktif madde kullanımının morfolojiye etkisi incelenmiştir. Görüntülerden, fazla SDS kullanımıyla homojenliğin bozulduğu ve yaprak benzeri yapının kırçillaştığı belirlenmiştir.





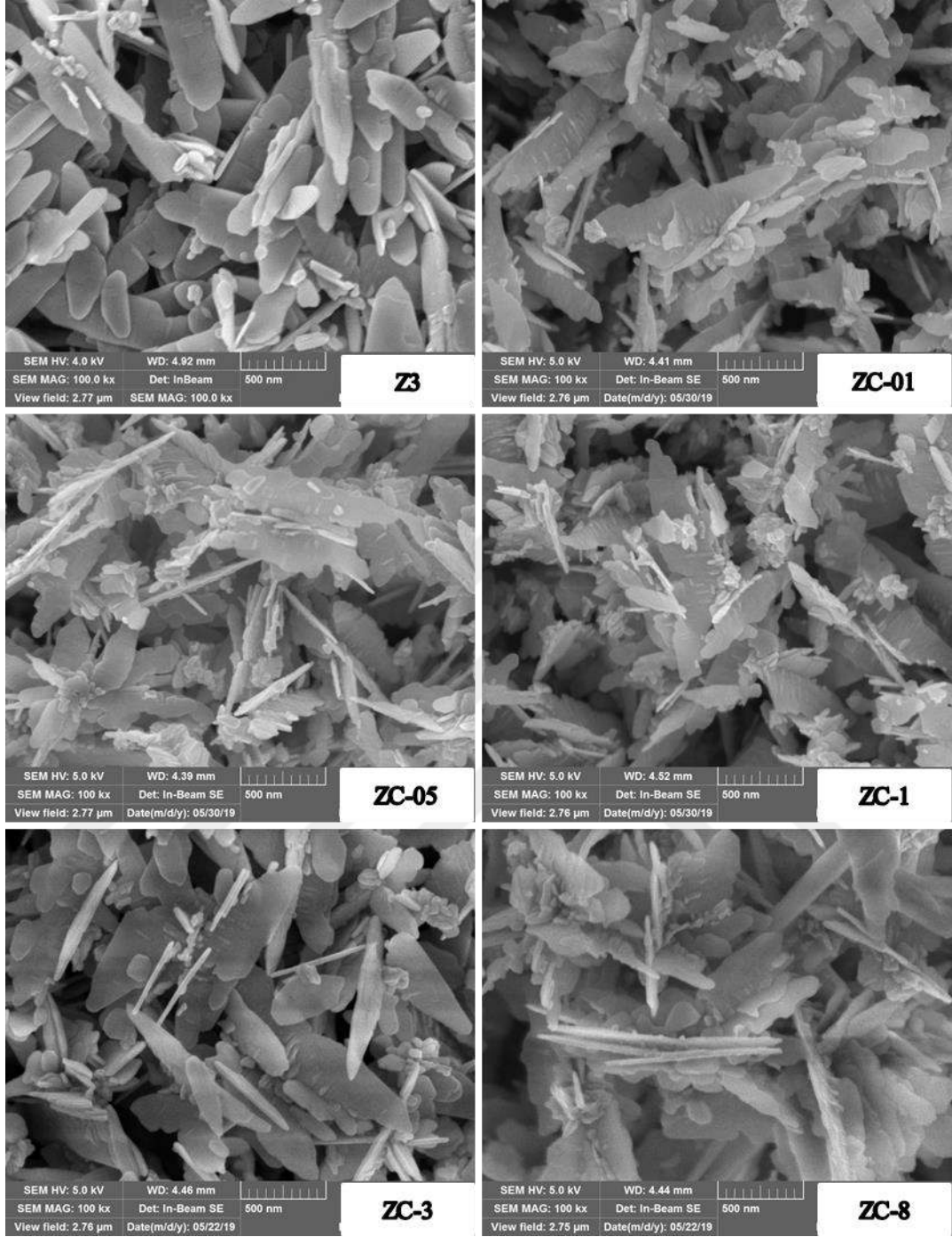
Şekil 4.4. Katkısız ZnO nanoyapılarının SEM (sol sütun) ve STEM (sağ sütun) görüntüleri

4.1.2.2. Cu Katkılı ZnO Nanoyapılarının Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.6’da Cu katkılı ZnO nanoyapılarının SEM görüntüleri verilmiştir. Katkısız ZnO nanoyapısının ortalama $1,2 \times 0,25 \mu\text{m}$ boyutlarda, rastgele dağılmış homojen görünüme sahip yaprak benzeri yapıda olduğu görülmüştür. Yaprak şeklindeki ZnO

nanoyapılarının birbirlerine paralel olarak üst üste binmemesi, yapının gözenekli olmasını sağlamıştır. Katkı sonrası ZnO nanoyapısı, yaprak benzeri şeklini ve ortalama partikül boyutunu koruduğu görülmüştür. Fakat katkısız ZnO nanoyapısındaki tanelerin yüzeyleri pürüzsüz bir yapıya sahip olmasına karşın en düşük katkı oranından itibaren üzerlerinde katmanlı çıkıntılar belirmiştir. Düz yüzeye sahip katkısız ZnO nanoyapısı ile Cu katkılı ZnO nanoyapıları karşılaştırıldığında, çıkıntılı yüzeylerin daha geniş özgül yüzey alanı gösterdiği söylenebilir. Düşük katkılama oranlarında dahi elde edilen bu çıkıntılı yüzeyler, foto-anot yüzeyinin boya adsorpsiyon kabiliyetini arttırmada fayda sağlamıştır.

Yüksek Cu katkı oranlarında ise yaprak benzeri yapı haricinde küçük pul benzeri yapıların oluştuğu buna paralel olarak da XRD analizleriyle doğrulanan CuO varlığı gözlemlenmiştir.



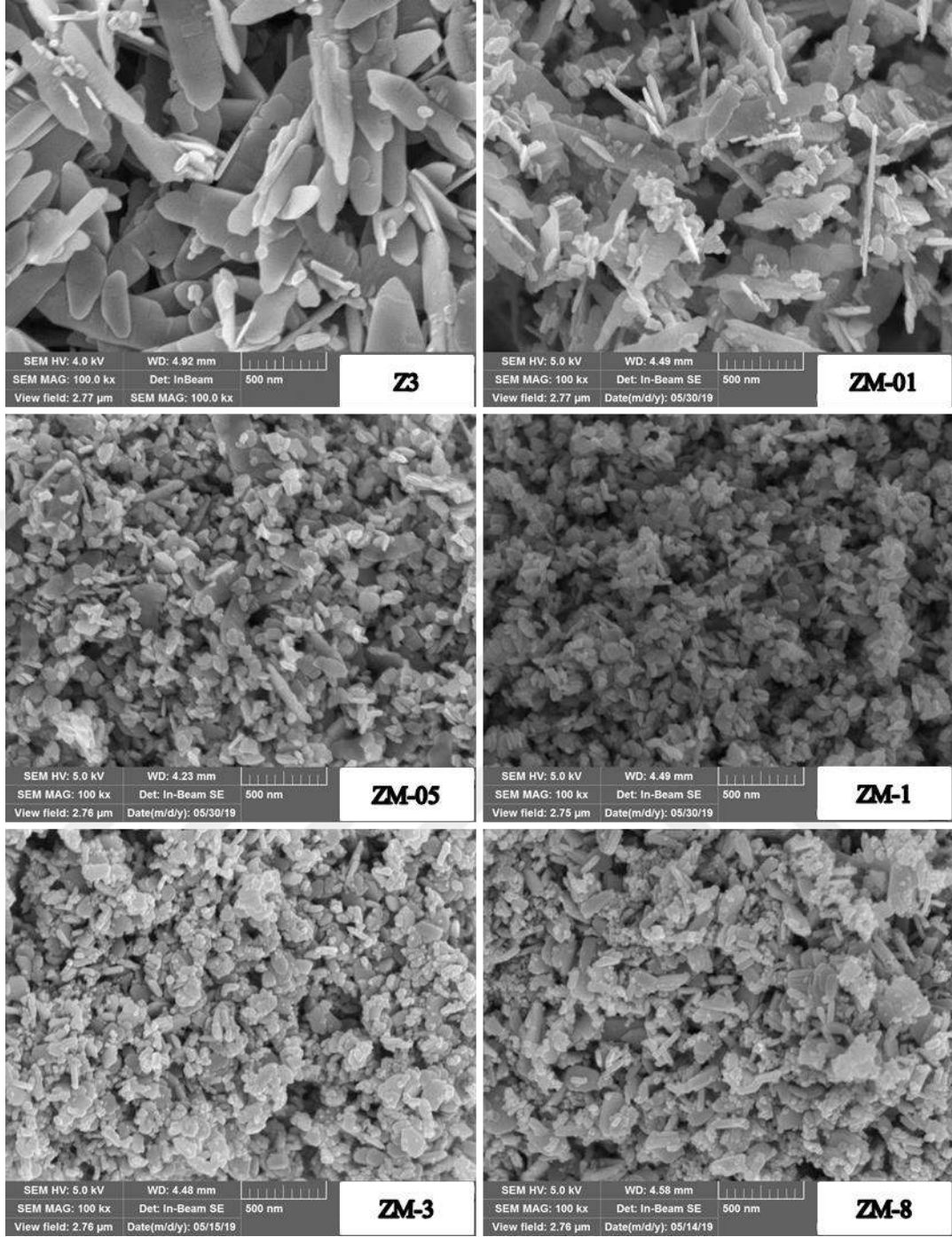
Şekil 4.5. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının SEM görüntüleri

4.1.2.3. Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 4.6'da ise Mn katkılı ZnO nanoyapılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. ZnO nanoyapısı Cu ile katkılıandığında morfoloji ana hatlarını korumasına rağmen, Mn ile yapılan katkılama sonucu nanoyapıların şekillerinde bariz farklılıklar oluşmuştur. En

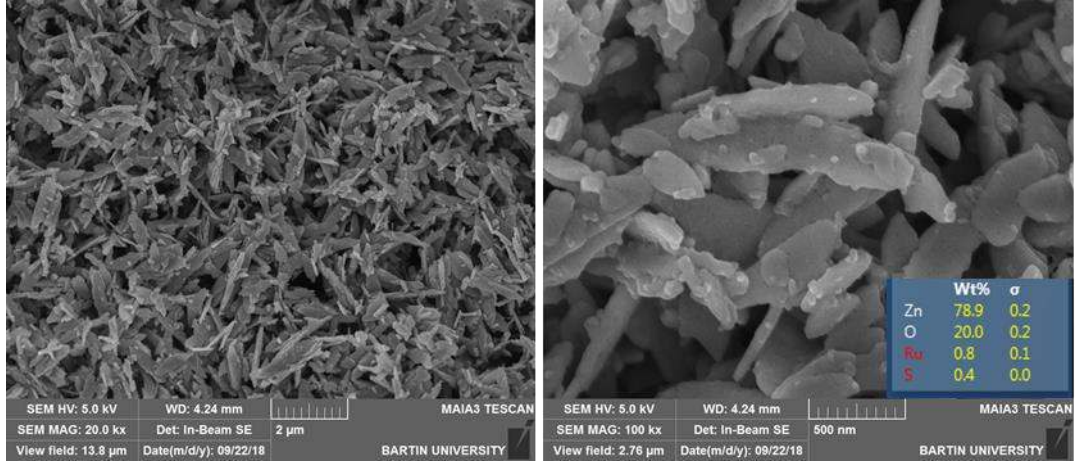
düşük katkı seviyesinde yaprak benzeri yapı korunmakla birlikte partikül boyutlarının küçülerek 600x150 nm boyutlarına geldiği görülmüş, bununla birlikte ortalama 60 nm boyutlarına sahip, çok daha küçük yuvarlak-oval taneler gözlemlenmiştir. Artan katkı miktarı ile yaprak benzeri yapı giderek küçülmüş ve %1 katkı oranında kaybolmuşlardır. Bunların yerini alan yassı yapılar ise katkı miktarının daha da artmasıyla çubuk benzeri yapılara dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca en düşük katkı oranında görünen yuvarlak-oval taneler, katkı miktarının artmasıyla yapı içerisinde daha belirgin hale gelmiştir.



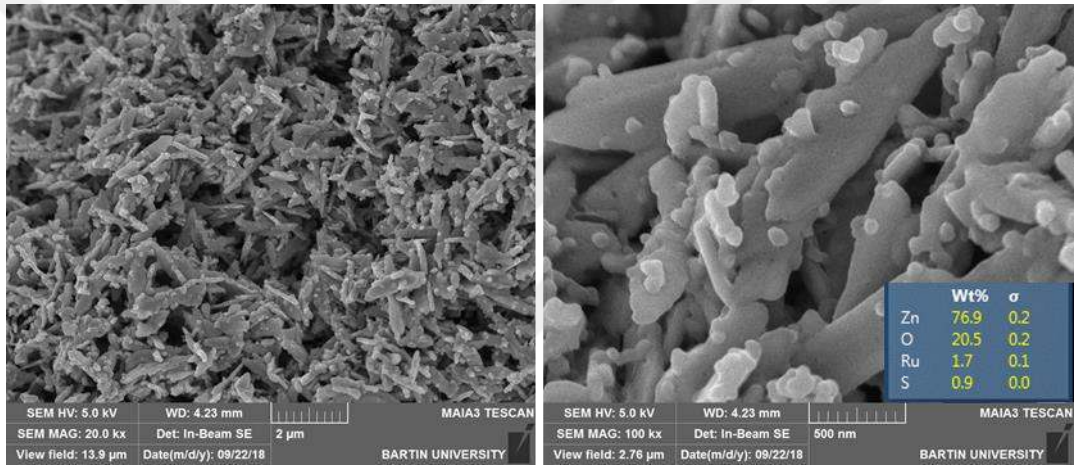


Şekil 4.6. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının SEM görüntüleri

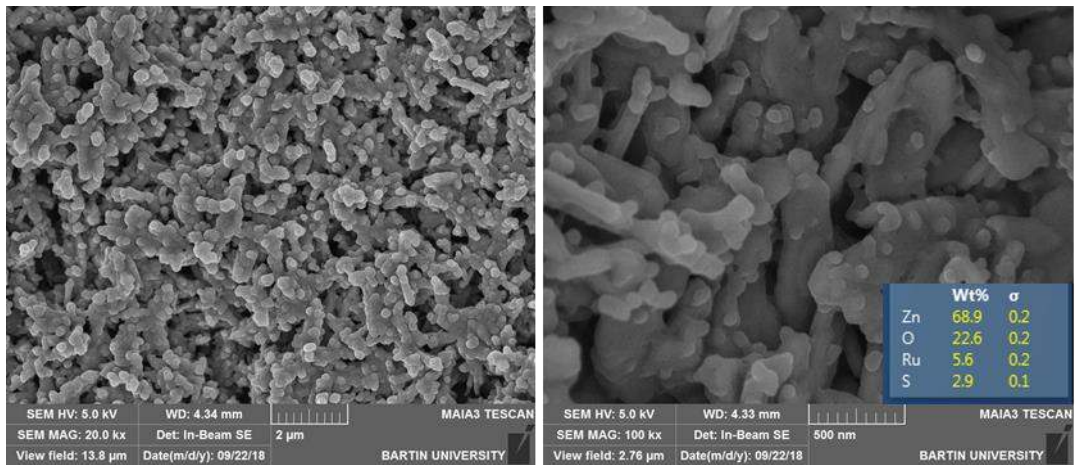
Şekil 4.7-4.10'da Z3 kodlu numunenin farklı sürelerde boyada bekletildikten alınan SEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmiştir. Yaprak benzeri şekle sahip olan yapı boyaya daldırıldıktan sonra üzerine emdirilen boya varlığı gözlemlenmiştir. Boya varlığı, artan daldırma süresiyle daha yoğun hale gelmiştir. Bu durum EDS analizleriyle de doğrulanmıştır.



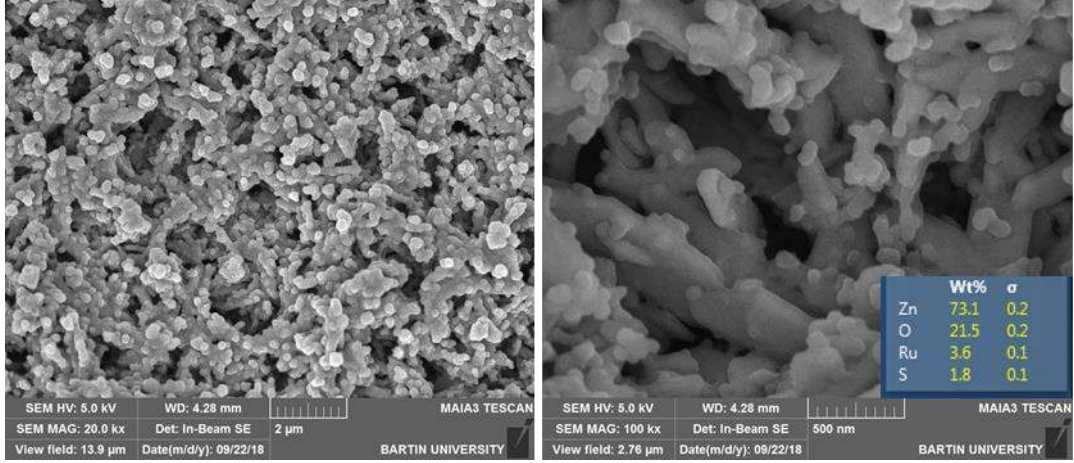
Şekil 4.7. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 1 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi



Şekil 4.8. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 2 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi



Şekil 4.9. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 3 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi



Şekil 4.10. Z3 kodlu nanoyapı kullanılarak elde edilen filmin 4 saat boyada bekletildikten sonraki SEM görüntüleri ve EDS analizi

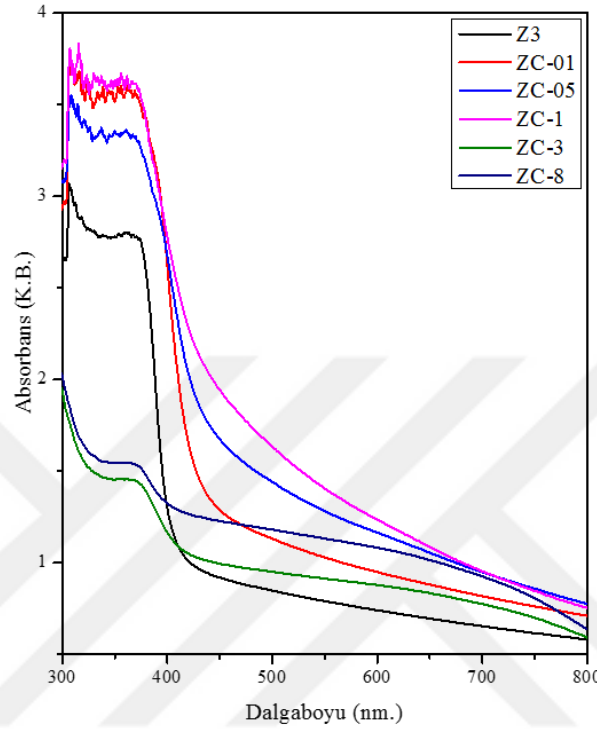
4.1.3. Optik Karakterizasyon

Farklı sürelerde boyada bekletilen katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin optik özellikleri spektrofotometre yardımıyla absorpsiyon ve diffuse reflektans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Kubelka-Munk teorisi kullanılarak diffuse reflektans spektrumlarından filmlerin bant aralıkları belirlenmiştir.

4.1.3.1. Katkısız ve Cu Katkılı ZnO Nanoyapılarının Optik Karakterizasyonu

Şekil 4.11’de katkısız ve farklı oranlarda Cu katkılı ZnO filmlerinin 300-800 nm dalgaboyu aralığında alınan absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Katkısız ZnO filminin, görünür bölge kenarından başlayan ve UV bölgeyi de kapsayan güçlü bir absorpsiyon karakteristiğine sahip olduğu görülmüştür. Absorpsiyon değerlerinde, yarıiletken içerisindeki elektronik geçiş karşılık gelen ve yaklaşık 400 nm dalgaboyunda başlayan keskin bir yükseliş söz konusudur. Benzer yükseliş tüm Cu katkılı numunelerde de gözlenmiştir. Fakat bu yükseliş, %1 Cu katkısına kadar artan katkı oranıyla birlikte daha yüksek dalga boylarından itibaren başlayarak kırmızıya kayma oluşumunu gerçekleştirmiştir. Bu durumun, katkı elementinin ZnO bant aralığında oluşturabileceği safsızlık bandıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir (Elilarassi ve Chandrasekaran, 2010). Katkısız ZnO nanoyapısının absorpsiyon kenarı oldukça keskin iken, artan katkı miktarıyla birlikte absorpsiyon kenarlarının genişlediği görülmüştür. Böylece, hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen katkısız ZnO nanoyapısının başarılı

bir şekilde monodispers halde sentezlendiği doğrulanmıştır (Kiomarsipour ve Razavi, 2014).



Şekil 4.11. Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

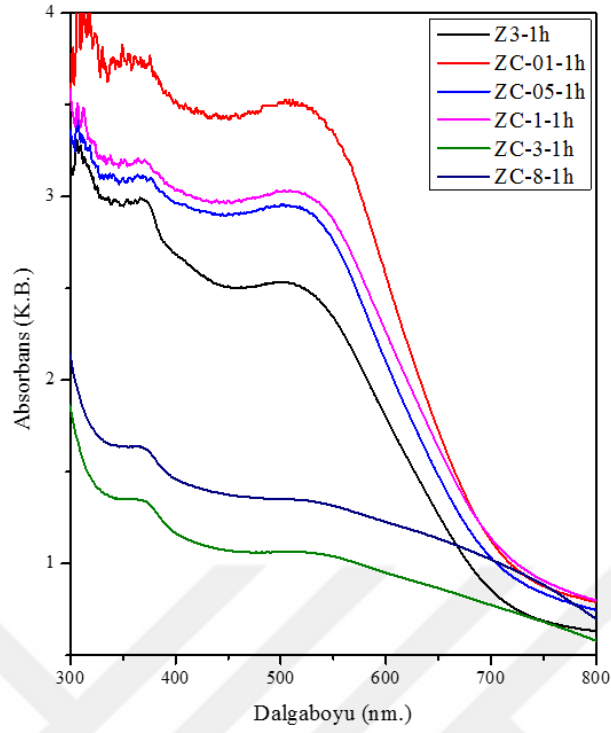
Görünür bölgedeki (400-800 nm) absorpsiyon şiddetleri karşılaştırıldığında ise artan Cu katkısıyla birlikte (%1 katkıya kadar) bu bölgedeki absorpsiyon miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Cu katkılı ZnO nanoyapılarındaki bu artış, CuO'nun görünür ve yakın kızılötesi ışığa tepkisi nedeniyle 400 nm'den daha yüksek dalgalıboylarında güçlü absorpsiyon sergilemesiyle açıklanır (Ke vd., 2017). Ayrıca 400-800 nm arasındaki bu artış, Zn ve Cu atomları ile yüzey oksitleri arasındaki güçlü etkileşime de atfedilebilir (Fu vd., 2011). Bu geniş absorpsiyon kenarı, Cu katkılı ZnO nanoyapılarının neredeyse tüm görünür bölgede yüksek optik kapasiteye, güçlü ışık emilimine ve saçılma etkisine sahip olduğunun bir göstergesidir (Wu vd., 2012).

%3 ve %8 oranında yüksek Cu katkısı içeren numunelerde ise bu geniş absorpsiyon bandı, katkısız ZnO nanoyapısına kıyasla daha yüksek absorpsiyon göstermesine rağmen %0,1, %0,5 ve %1 oranında düşük Cu katkısı içeren numunelere oranla daha düşük

absorpsiyon göstermiştir. Buradaki absorpsiyon azalması, ZnO matrisi içindeki sınırlandırılmış Cu katkısına atfedilebilir (Das vd., 2020). Bu nedenle, Cu katkı oranının optimize edilmesi, DSSC performanslarının geliştirilmesinde hayati bir rol oynayabilir.

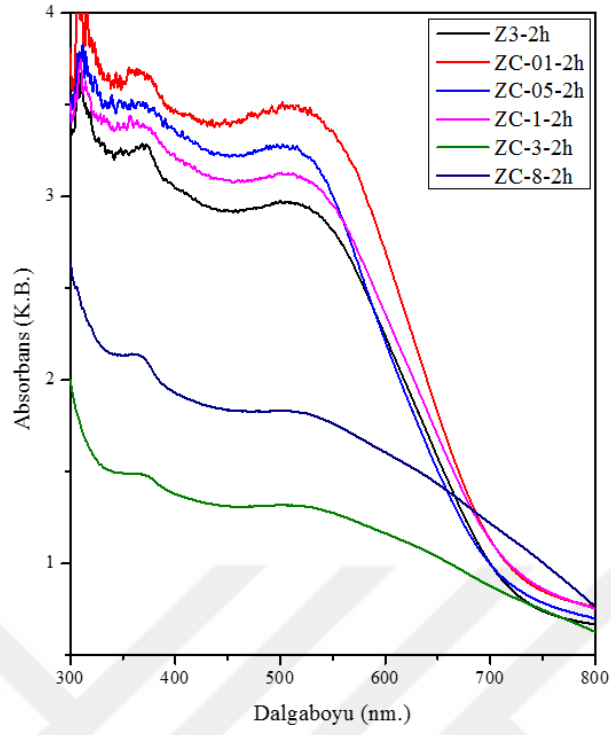
Şekil 4.12-4.15'te sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 saatlik sürelerle boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO nanoyapılarının absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Bütün numuneler, bir saatlik daldırma süresinden itibaren 400-700 nm görünür dalga boyu aralığında oldukça yüksek değerlerde absorpsiyon özelliği kazanmıştır. Deneylerde kullanılan N719 boyanın absorpsiyon pikleri, Solaronix firması tarafından 535 ve 395 nm olarak beyan edilmesine rağmen, üzerine boya emdirilmiş ZnO nanoyapılarında bu dalga boyu yaklaşık 520 nm civarlarında kendini göstermiştir (Solaronix, 2013). 535 ve 395 nm'lik absorpsiyon bantları N719 için metalden liganda yük transferine (MLCT) karşılık gelmekteyken 520 nm civarındaki bant ise N719/ZnO birleşimine karşılık gelmektedir. Bu iki durum kıyaslandığında, N719/ZnO'ya karşılık gelen geçişin MLCT absorpsiyon pikinin yaklaşık 15 nm daha kısa dalgaboyuna doğru kaydığı görülmektedir. Buna sebep olarak, ZnO film yüzeyi ile N719 arasındaki elektronların bağlanma enerjisinin zayıflığı gösterilebilir (Nazeeruddin vd., 1993). Ayrıca bu durum, rutenyumun 4d orbitali ile ligandın π^* orbitali arasındaki bant aralığının, N719 ya da N719/ZnO'dan daha büyük olduğunun bir göstergesidir ve verimi olumsuz yönde etkilemektedir (Saleem vd., 2015).

Geniş yüzey alanlı farklı nanoyapılara sahip DSSC'lerin performansı, gün ışığından ne kadar faydalandığı ile doğrudan ilişkilidir. Dolayısı ile UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından nanoyapıların boya adsorpsiyon kabiliyetleri belirlenerek, bu yapıların DSSC performansı hakkında bilgi edinilebilir. Şekil 4.12'de yalnızca 1 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO nanoyapılarına ait absorpsiyon spektrumlarından da görüleceği üzere, N719 boyaya daldırma işlemi sonrasında en yüksek soğurma değeri %0,1 katkıda elde edilmiştir. Ayrıca %0,5 ve %1 katkılı numuneler de katkısız ZnO nanoyapısından daha yüksek soğurma sağlamıştır. %3 ve %8 katkı içeren numunelerin absorpsiyon değerleri ise katkısız ZnO nanoyapısına kıyasla oldukça düşük kalmıştır. Buna sebep olarak, XPS analizleriyle sadece %3 ve %8 katkılı numunelerde bulunduğu tespit edilen, yüzeye gevşek bağlanmış oksijenler gösterilebilir.

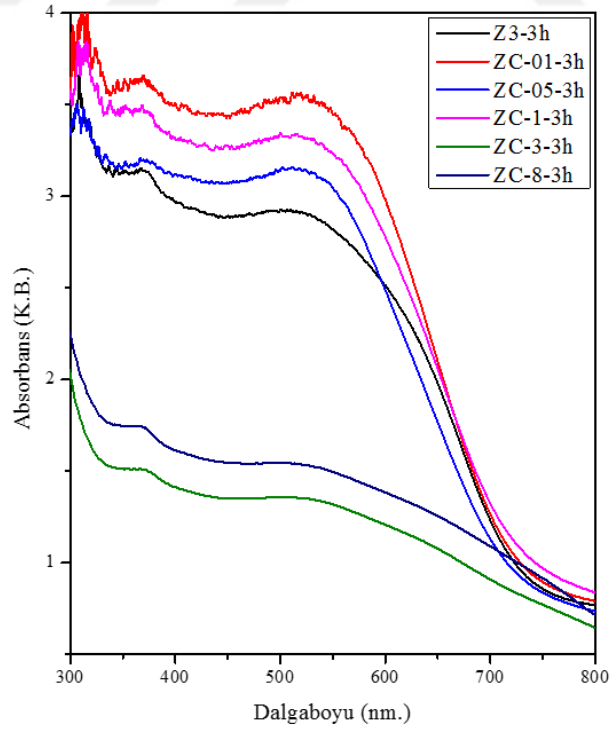


Şekil 4.12. 1 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.13 ve 4.14'te gösterilen sırasıyla 2 ve 3 saat boyada bekletilen numunelerde yine en yüksek soğurma değerinin %0,1 katkılı numunede olduğu gözlemlenmekle birlikte %0,5 ve %1 katkılı numunelerin de katkısız ZnO nanoyapısına oranla daha yüksek soğurma kapasitesine ulaştığı belirlenmiştir. Fakat, boya daldırma süresinin artmasıyla katkılı numunelerin soğurma değerleri katkısız ZnO'nun soğurma değerine yaklaşmıştır.

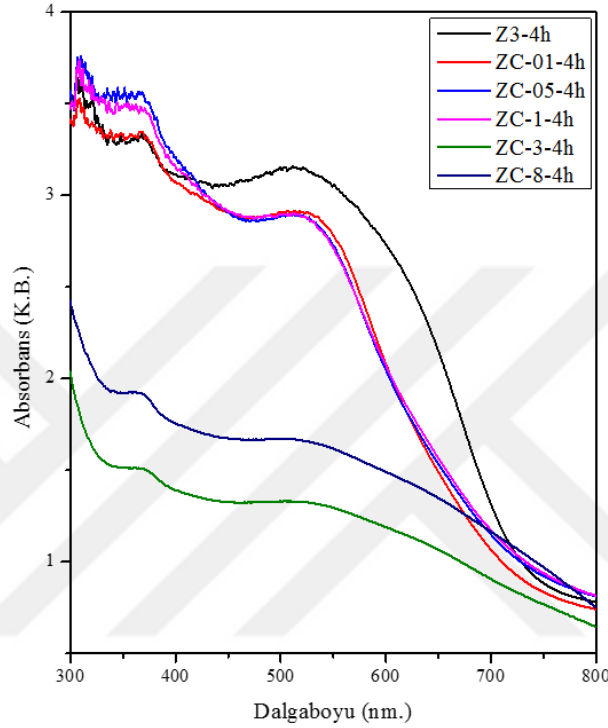


Şekil 4.13. 2 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.14. 3 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.15'te gösterilen ve en uzun daldırma süresi olan 4 saat sonucunda elde edilen absorpsiyon değerleri incelendiğinde, katkısız olan numunenin en yüksek absorpsiyon değerini sağladığı belirlenmekle birlikte %0,1, %0,5 ve %1 katkılı numuneler benzer absorpsiyon özelliği göstermiştir. Yine %3 ve %8 katkılı numuneler en düşük absorpsiyon değerine sahip olmuştur.



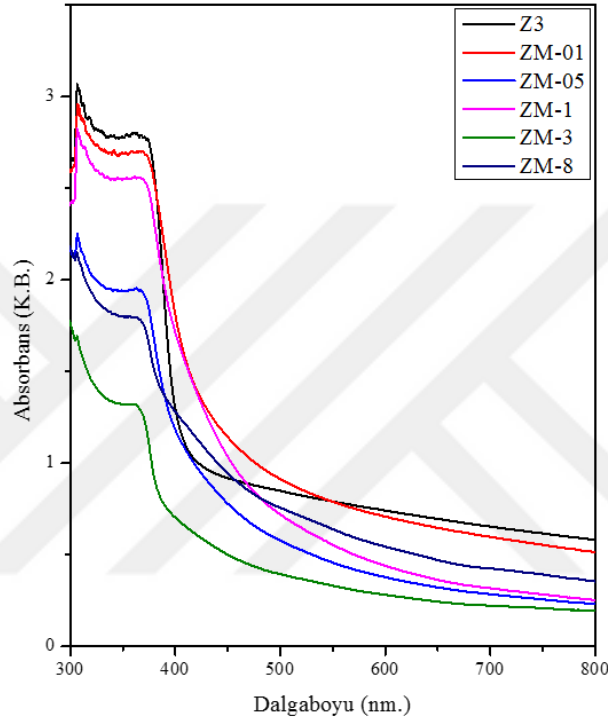
Şekil 4.15. 4 saat boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Tüm bu veriler incelendiğinde, daha yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip numunelerin daha yüksek boya adsorplama yeteneğine sahip olması beklendiğinden, DSSC performans verilerinin de benzer özellik taşıyacağı düşünülmektedir.

4.1.3.2. Katkısız ve Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının Optik Karakterizasyonu

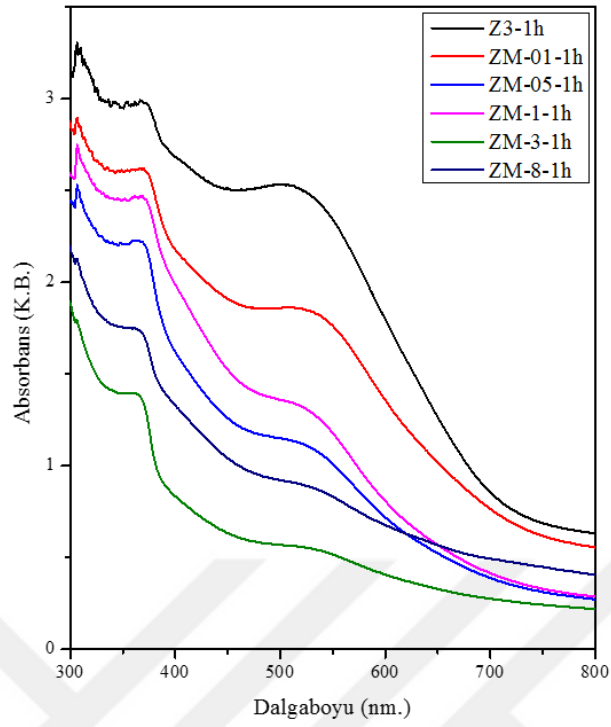
Şekil 4.16'da katkısız ve farklı oranlarda Mn katkılı ZnO nanoyapılarına ait absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Katkısız ZnO nanoyapısında 400 nm'de başlayan keskin bir absorpsiyon gözlenmekteyken, katkılama işlemiyle birlikte %0,1 ve %1 Mn katkılı numunelerde bu absorpsiyon kenarının daha düşük enerjili dalgaboylarına doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu da düşük katkılı örneklerin görünür bölgede daha çok absorblama yeteneği olduğunu göstermiştir. Görünür bölgede gerçekleşen bu

absorpsiyonun, bant aralığı içerisindeki kusurun valans bandından iletim bandına geçmesiyle açıklanabilir (Ullaha vd., 2008). Kuyruk durumları arasındaki bu geçiş, ZnO'nun doğal bant aralığı ile karşılaştırıldığında, katkı seviyesine bağlı olarak daha küçük uyarım enerjisi gerektirir. %0,5, %3 ve %8 katkı seviyelerindeki numunelerin absorpsiyon değerlerinde diğer numunelere oranla gözle görülür bir düşüş gözlemlenmiştir.



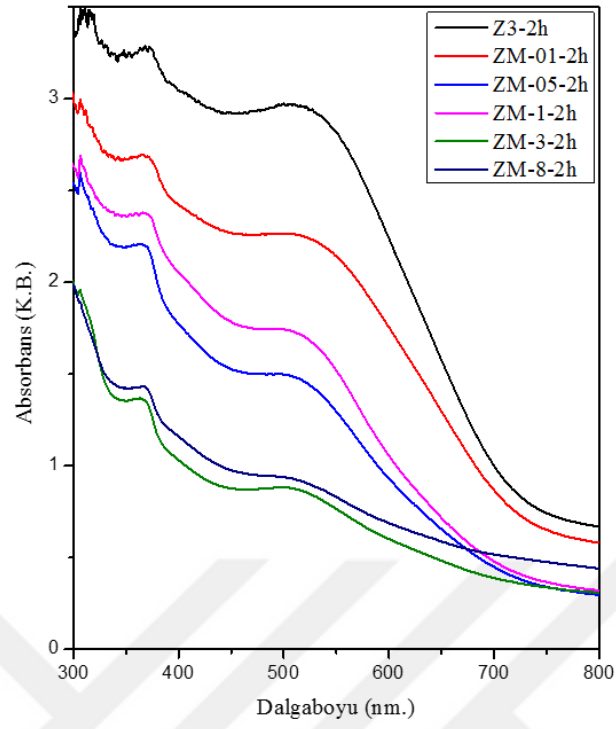
Şekil 4.16. *Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları*

Şekil 4.14'te 1 saat N719 boyada bekletilen katkısız ve Mn katkılı filmlere ait absorpsiyon grafikleri verilmiştir. Burada, Cu katkılı olan örneklere benzer şekilde 1 saat gibi kısa bir sürede dahi oldukça yüksek görünür bölge absorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. 400-700 nm aralığındaki bu absorpsiyon değerindeki yükselme, 520 nm civarlarında maksimuma ulaşmıştır ve N719/ZnO birleşimine karşılık gelmektedir. En yüksek absorpsiyon değeri ise katkısız ZnO nanoyapısında gözlemlenmiştir.

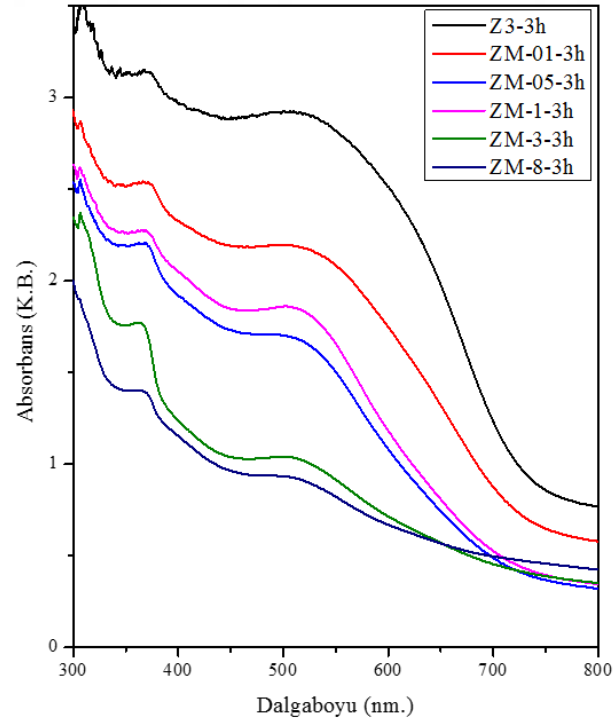


Şekil 4.17. 1 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

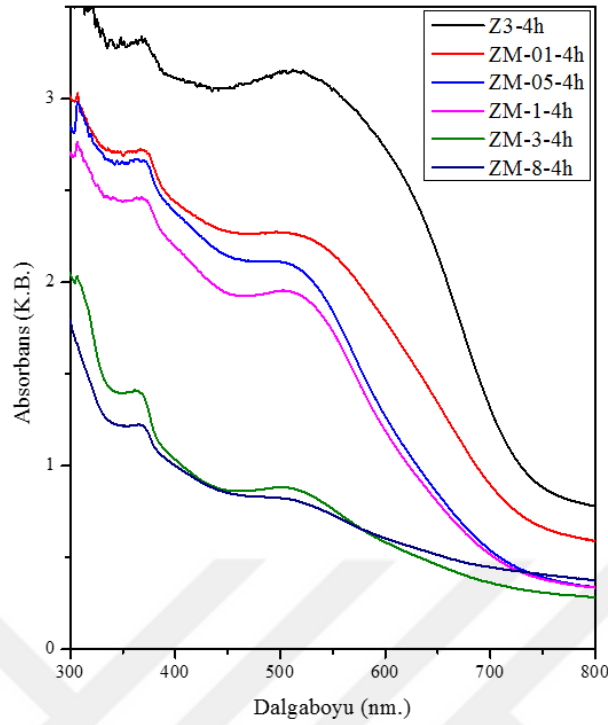
Şekil 4.18-4.20’de sırasıyla 2, 3 ve 4 saat boyunca boyada bekletilen, katkısız ve farklı oranlarda Mn katkılı filmlerin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Burada, %3 ve %8 Mn katkılı numunelerde artan daldırma süresi ile absorpsiyonda bir azalma gözlemlenirken, diğer bütün numunelerde artan daldırma süresiyle absorpsiyonda yükseliş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18. 2 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.19. 3 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.20. 4 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları

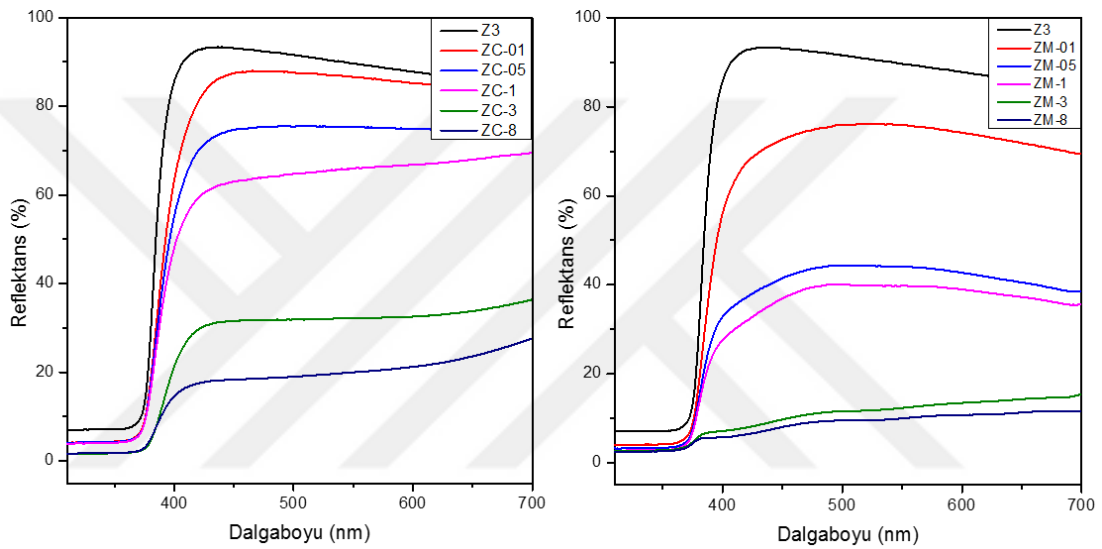
4.1.3.3. Katkısız, Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının Reflektans Spektrumları

Işık saçılma özelliklerinin belirlenebilmesi için katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin diffuse reflektans spektrumları elde edilmiş ve bu spektrumlar Şekil 4.21’de verilmiştir. Bu spektrumlara bakıldığında, katkı miktarının artmasıyla hem Cu hem de Mn katkılı filmlerin reflektans özelliğinin azaldığı gözlemlenmekle birlikte, yine her iki katkı elementi için de %3 ve %8 katkılı filmlerin reflektans değerleri dramatik bir şekilde düşmüştür. Fakat düşük katkı seviyelerinde, Mn katkılı filmlere kıyasla Cu katkılı filmlerin reflektans değerlerindeki azalmanın daha az olduğu belirlenmiştir.

Yansıtma yoğunluğunun yalnızca parçacıkların saçılma kabiliyetlerine değil, aynı zamanda da film içerisindeki ışığın saçılma yönüne de bağlı olduğu bildirilmiştir (Munkhbayer vd., 2013). Bu sebeple, yaprak benzeri nanoyapısına sahip Cu katkılı ZnO’da, filmin daha derin katmanlarına nüfuz edebilen ışığın saçılma etkisi, farklı morfolojiye sahip olan Mn katkılı ZnO yapısından daha etkin olmuştur. Böylece yaprak benzeri yapıya sahip olan %0,1 Mn katkılı ZnO yapısı da diğer Mn katkılı numunelere göre oldukça yüksek reflektans değerlerine sahip olmuştur. Mn katkısında, katkı miktarı

arttıkça yaprak benzeri morfoloji değiştiği için reflektans özelliği de bu durumdan etkilenmiştir.

Daha güçlü yansıtma özelliğine sahip olan malzemelerle yapılan foto-anotlar sayesinde gelen ışık, boya tarafından daha yüksek oranda absorbe edilebileceği bilinmektedir (Zhuang vd., 2019). Bu durumda, diğer mekanizmalar göz ardı edildiğinde, en düşük katkılı ZnO yapılarından oluşturulan foto-anodun, DSSC üzerine gelen ışıktan daha fazla yararlanılmasını sağlayarak performansa olumlu yönde katkı sağlaması beklenmektedir.



Şekil 4.21. Farklı oranlarda Cu ve Mn katkılı ZnO filmlerinin reflektans spektrumları

Katkılı ve katkısız ZnO nanoyapılarının bant aralığı değerleri Şekil 4.22’de verilen $(F(R)hv/t)^2 \propto hv$ grafiklerinden yola çıkılarak hesaplanmış ve Tablo 4.4.’te verilmiştir. Geçiş metalleriyle katkılanan metal oksit malzemelerin bant aralıklarının daraldığı bilinmektedir (Toufiq vd., 2021). Tablo 4.4’ten de görüleceği üzere artan katkı miktarıyla birlikte bant aralıklarında göreceli bir düşüş gözlenmiştir. Katkılama işleminin dramatik bir düşüşe neden olmadığı görülmüştür. Artan katkı miktarı ile bant aralıklarının azalması, ZnO kristal yapısı içerisinde, Zn ile katkı elementlerinin yer değiştirmesini doğrulamaktadır.

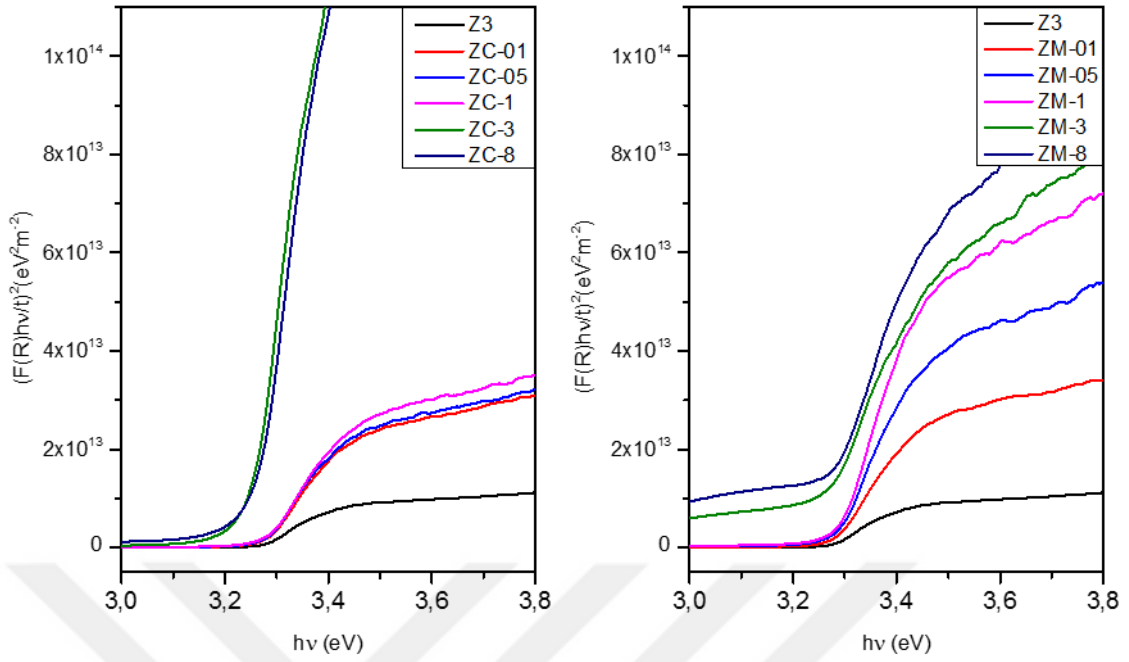
Bir ZnO yapısı Cu elementi ile katkılандığında bant aralığını daraltan iki ana etki gerçekleşir. Bunlardan ilki ZnO yapısı içerisindeki bir Zn bölgesini işgal eden Cu ile O arasında güçlü d-p çiftlenmesinin gerçekleşmesi ve O 2p enerji seviyesinin yukarı

çekilmesidir. İkinci etki ise Cu 3d orbitallerinin ZnO valans bandı üzerinde safsızlık bandını oluşturmasıdır (Ahn vd., 2007). Bu iki etki de bant aralığının daralmasına sebep olur.

ZnO nanoyapısının Mn ile katkılандığında, bant aralığını daraltabilecek kusur bölgeleri meydana gelir. Bu kusur bölgeleri nedeniyle valans bandı yakınlarında kuyruk durumları oluşur ve bant aralığı daralır (Ullaha ve Dutta, 2008). Tablo 4.4'te verilen bant aralıkları incelendiğinde de artan katkı miktarıyla bant aralığının küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, Zn matrisi içerisine Mn atomlarının dahil olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca XPS analizlerinden belirlenen ve yüksek katkı miktarlarında daha çok gözlenen oksijen boşlukları, valans bandı yakınlarında bir enerji seviyesi oluşturarak bant aralığının daralmasında bir etken olmuştur (Junpeng vd., 2012) (Chen vd., 2010).

Tablo 4.4. Katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin bant aralığı değerleri

Numune kodu	Bant Aralığı (E _g) (eV)	Numune kodu	Bant Aralığı (E _g) (eV)
Z3	3,28		
ZC-01	3,28	ZM-01	3,28
ZC-05	3,28	ZM-05	3,28
ZC-1	3,28	ZM-1	3,28
ZC-3	3,25	ZM-3	3,24
ZC-8	3,25	ZM-8	3,24



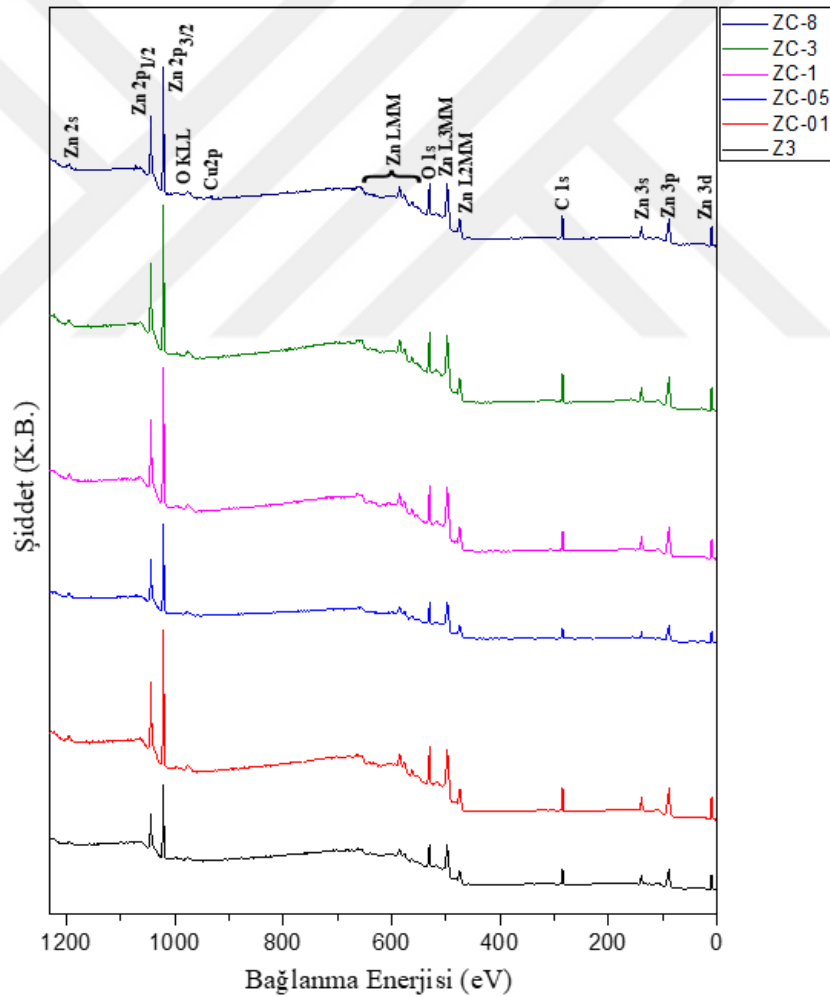
Şekil 4.22. Farklı oranlarda Cu ve Mn katkılı ZnO filmlerinin E_g hesabı için kullanılan $(F(R)hv/t)^2 \propto hv$ grafikleri

4.1.4. Yüzey Kimyası Karakterizasyonu (XPS)

Sentezlenen Cu ve Mn katkılı ZnO nanoyapıları ile katkısız ZnO nanoyapısının geniş tarama XPS spektrumları 0-1230 eV enerji aralığında elde edilmiştir. Genel taramada görülen Zn2p, Cu2p, Mn2p, O1s bağlanma enerjileri için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları alınmıştır. Bütün spektrumların kalibrasyonunda 284,6 eV bağlanma enerjisine sahip C1s enerji seviyesi kullanılmıştır. Spektrumlardaki simetrik olmayan pikler, Gaussian dağılımı kullanılarak ayrıştırılmıştır. Nanoyapılardaki impüriteler ve örgüdeki hatalar katkılama esnasında dış yüzeye doğru hareket ettiğinden, katkılama miktarlarındaki kompozisyonel farklılıkları tespit edebilmek oldukça zorlaşmaktadır (Pashchanka vd., 2011). Dolayısıyla hem Cu hem de Mn katkılı ZnO nanoyapılarında, düşük katkılama miktarlarında XPS tekniğinin limitlerinden dolayı yapılan katkılar tespit edilememiştir. Ayrıca elde edilen tüm genel tarama spektrumlarında, organik yüzey kirliliğinden dolayı C1s pikleri gözlemlenmiştir.

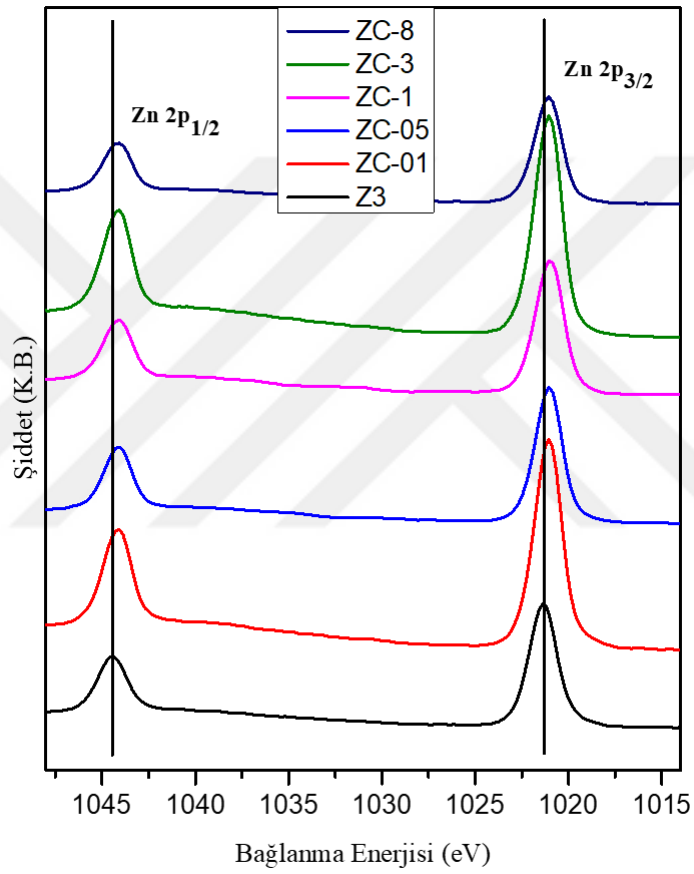
4.1.4.1. Katkısız ve Cu Katkılı ZnO Nanoyapılarının XPS Analizleri

Şekil 4.23'te katkısız ve farklı oranlarda Cu katkılı ZnO nanoyapılarının genel tarama XPS spektrumları verilmiştir. Geniş tarama aralığında alınan bu spektrumlar genellikle XPS analizinin ilk basamağını oluşturur. Burada yapılan kütüphane taraması sonrasında Zn, Cu, O ve C'ye ait pikler belirlenmiş ve bu enerji değerleri spektrumlar üzerinde etiketlenmiştir. Yüzey kirliliklerinden dolayı gözlenen C1s piki haricinde başka bir elemente ait pike rastlanılmamıştır. Artan katkı miktarı ile Cu2p pikinin belirginleştiği görülmüştür. Katkısız ZnO'nun Cu2p bölgesinde, beklendiği gibi herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Her bir elemente ait bağlanma enerjisinin belirlenebilmesi için yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.24-4.26).



Şekil 4.23. Cu katkılı ZnO nanoyapılarının XPS Spektrumları

Katkısız ve Cu katkılı ZnO nanoyapılarının Zn2p enerji seviyelerine ait XPS spektrumları Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Z3 kodlu numune için Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2} simetrik piklerinden yola çıkarak spin-orbit ayrışmasının bağlanma enerjileri sırasıyla 1044,47 eV ve 1021,37 eV olarak belirlenmiştir. Bu durum Zn elementinin +2 yüklü olduğundaki bağlanma enerjisi pozisyonuna karşılık gelmektedir. İki pik arasındaki bağlanma enerjisi farkı 23,1 eV olarak ölçülmüştür ve literatürle uyumludur (Wanger vd., 1981) (Al-Gaashani vd., 2013) (Zheng vd., 2011).



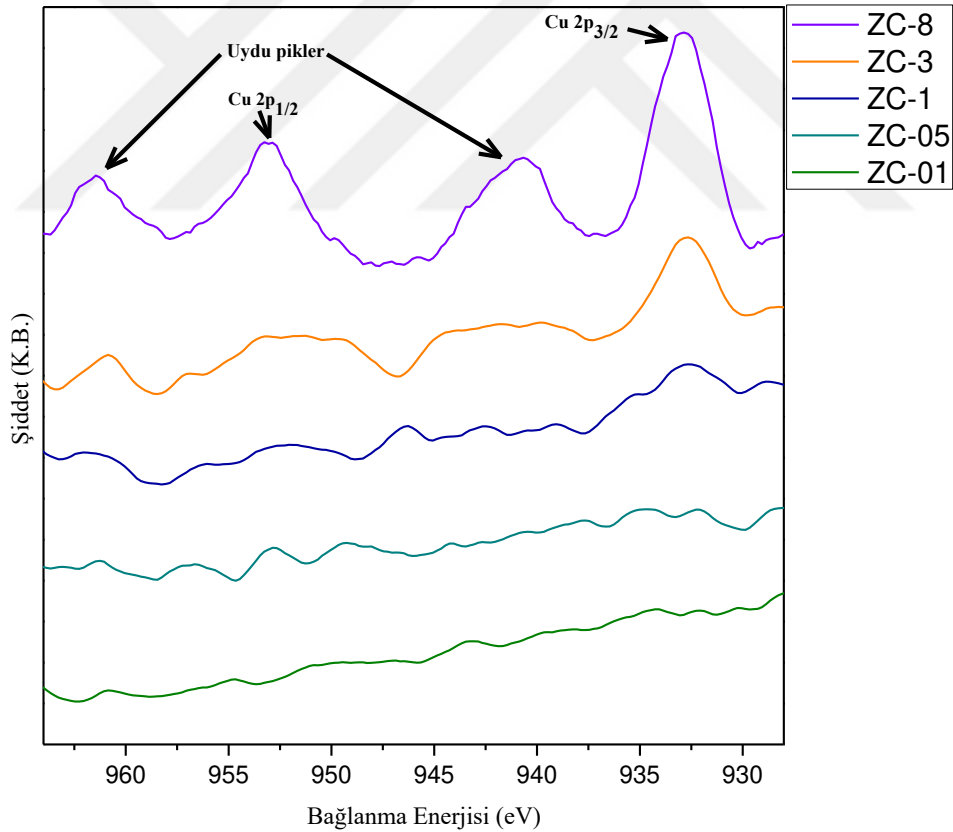
Şekil 4.24. Cu katkılı ZnO nanoyapısının Zn2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

Katkısız ZnO, Cu elementiyle katkılандığında Zn2p'ye ait piklerinin az miktarda düşük enerjiye doğru kaydığı görülmektedir. Burada Cu⁺² iyonunun iyonik yarıçapının (0,73 Å) Zn⁺² iyonunun iyonik yarıçapından (0,74 Å) görece küçük olması etkili olmuştur. Farklı katkı oranlarında Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2} bağlanma enerjilerine ait değerler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Farklı oranlarda Cu katkılı ZnO için $Zn2p_{1/2}$ ve $Zn2p_{3/2}$ bağlanma enerjileri

Numune Kodu	$Zn2p_{1/2}$ (eV)	$Zn2p_{3/2}$ (eV)
Z3	1044,47	1021,37
ZC-01	1044,18	1021,10
ZC-05	1044,13	1021,06
ZC-1	1044,17	1021,01
ZC-3	1044,21	1021,12
ZC-8	1044,17	1021,11

Şekil 4.25'te farklı Cu katkılama oranlarına sahip ZnO nanoyapılarına ait Cu2p bağlanma enerjileri görülmektedir. Düşük katkılama oranlarında çok belirgin olmayan Cu2p_{1/2}, Cu2p_{3/2} ve uydu pikleri, artan katkılama miktarı ile belirginleşmiştir.

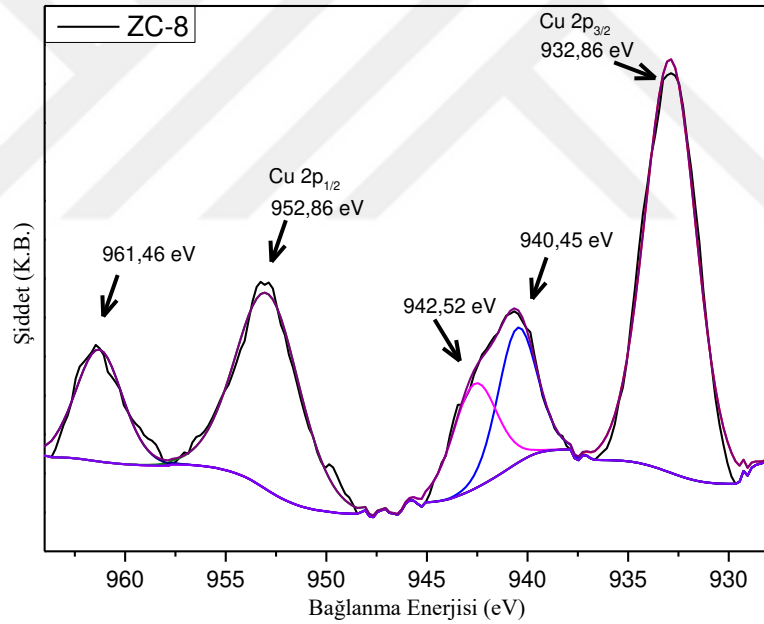


Şekil 4.25. Cu katkılı ZnO nanoyapısının Cu2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

En yüksek katkı miktarına (ZC-8) ait spektrumdaki pikler ayrıştırılarak Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Bu spektrumda 952,86 eV ve 932,86 eV bağlanma enerjilerine sahip pikler, sırasıyla Cu2p_{1/2} ve Cu2p_{3/2} spin-orbit enerji seviyelerine atfedilmiştir (Xu

vd., 2002). Bu iki enerji seviyesi arasındaki fark 20 eV'a karşılık gelmektedir ve bakır oksitin standart değeri ile uyumludur (Wanger vd., 1981).

Cu2p_{1/2} ve Cu2p_{3/2} piklerinin dışında kalan diğer pikler, uydu piki olarak açıklanabilir. Atomların elektronik konfigürasyonlarındaki 3d boşluk durumları, kendisinden daha yüksek bağlanma enerjisine sahip uydu piklerinin oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir (Xue vd., 2009) (Puchert vd., 2011). Cu⁰ ([Ar] 4s¹, 3d¹⁰) ve Cu⁺¹ ([Ar] 4s⁰, 3d¹⁰) durumlarının 3d konfigürasyonunda boşluk bulunmadığından, bu ancak Cu⁺² ([Ar] 4s⁰, 3d⁹) varlığı ile açıklanabilir. Şekil 4.26'da 940,45 eV, 942,52 eV ve 961,46 eV enerji değerlerinde Cu2p enerji seviyesine ait shake-up uydu pikleri gözlemlenmiştir. Bu güçlü uydu pikleri Cu(II) oksidasyonunu doğrular niteliktedir. Dolayısıyla, yüksek katkılama oranlarında yapıda CuO olduğu söylenebilir. Bu durum XRD analizlerinin sonuçlarıyla da doğrulanmıştır.



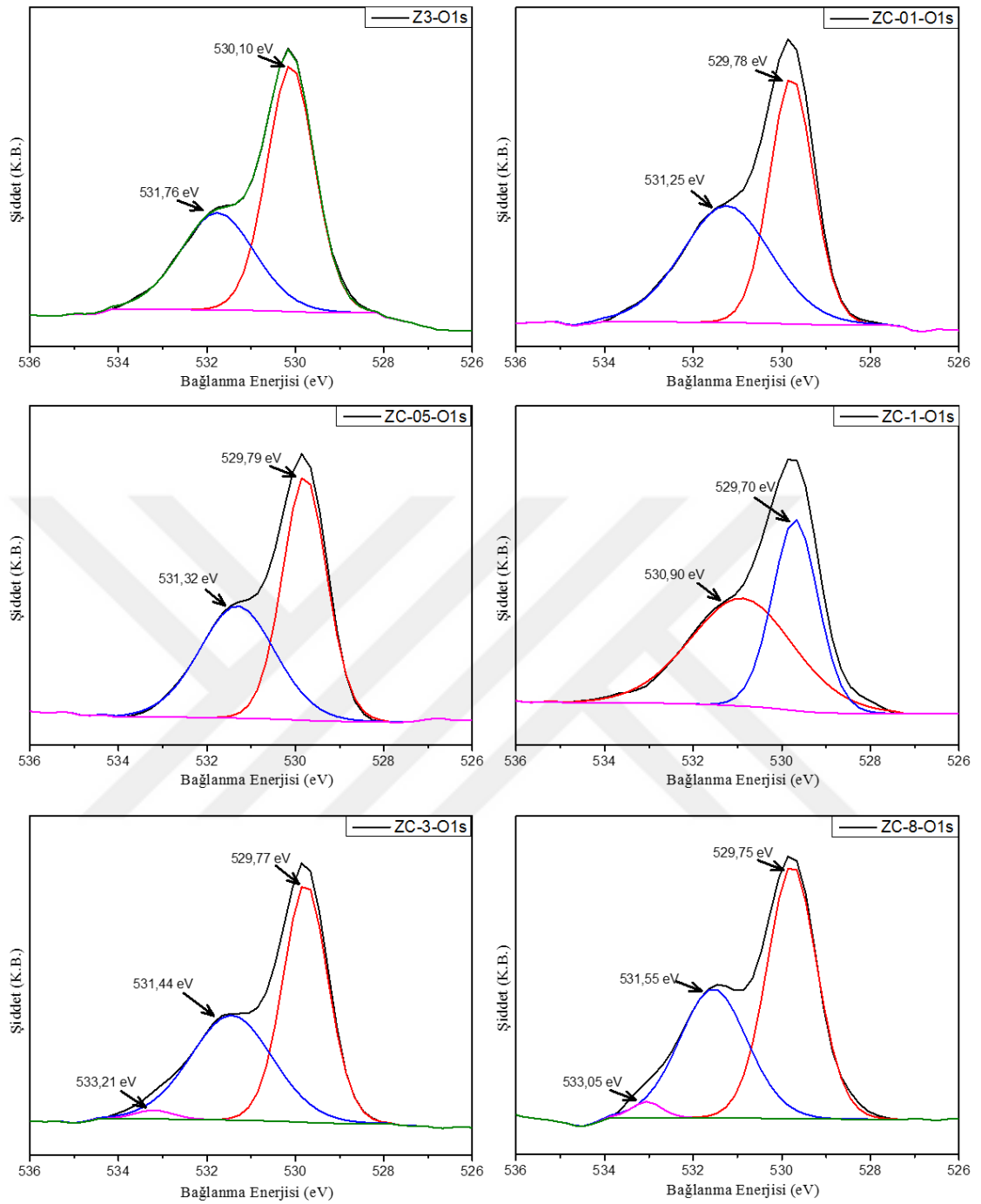
Şekil 4.26. %8 Cu ZnO nanoyapısının Cu2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

Şekil 4.27'de farklı oranlarda Cu katkılanmış ZnO nanoyapılarına ait O1s XPS spektrumları verilmiştir. Görülen O1s pikleri asimetric yapıya sahip olduğundan Gaussian fit uygulanarak pikler ayrıştırılmış ve 529 eV, 531 eV, 533 eV yaklaşık değerlerinde pikler elde edilmiştir. Bu piklerin tam enerji değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir. O1s bağlanma enerjisi karakteristikleri incelendiğinde; kristal örgü

içerisindeki oksijenin 528,5-529,7 eV enerji aralığında, yüzeye adsorbe olan oksijene ait bağlanma enerjisinin ise 530,54-533,77 eV enerji aralığında ise bulunduğu bilinmektedir (Li vd., 2004). Bu durum literatürdeki önceki çalışmalarla kıyaslandığında, ~529 eV bağlanma enerjisinde görülen pikin O^{-2} oksidasyonu ile örtüştüğü ve ZnO yapısındaki Zn-O bağ enerjisine karşılık geldiği belirlenmiştir (Ramgir vd., 2006). Başka bir deyişle bu pik, Zn (veya yerine geçen Cu) atomlarıyla çevrelenmiş hegzagonal vurtzit yapıdaki Zn^{+2} iyonlarına en yakın komşu O^{-2} iyonlarını ifade eder. Bu bileşenin yoğunluğu, okside olmuş bileşikteki oksijen atomlarının miktarının bir ölçüsüdür ve genelde diğer O1s bileşenine göre daha baskındır.

531 eV enerji değerlerinde görülen O1s piki ise, ZnO matrisi içerisindeki oksijen boşluklarına ve yüzey üzerine adsorbe olan OH gruplarına karşılık gelmektedir (Fan ve Goodenough, 1977) (Major vd., 1986) (Al-Gaashani vd., 2013). Bu bileşenin yoğunluğundaki değişiklikler, numunedeki oksijen boşluklarının konsantrasyonuna bağlıdır (Chen vd., 2000). Değişen katkı oranlarına göre OH gruplarına karşılık gelen pikin, katkı miktarına göre değişkenlik gösterdiği söylenebilir.

533 eV yaklaşık bağlanma enerjisi değeri, yüzeydeki hidroksil gruplarına, $-CO_3$, H_2O veya ZnO yüzeyine zayıf bir şekilde bağlanarak absorbe edilmiş oksijene karşılık gelmektedir (Li vd., 2006). (Shaislamov vd., 2016) (Zarate vd., 2007) (Junpeng vd., 2012). Bu durum yalnızca ZC-3 ve ZC8 kodlu numunelerin O1s spektrumlarında görülmüştür.



Şekil 4.27. Farklı oranlarda Cu katkılı ZnO nanoyapılarının O1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Değişen katkı oranlarına göre O1s spektrumu incelendiğinde, OH gruplarına karşılık gelen 531 eV civarındaki pikin katkı miktarına göre değişkenlik gösterdiği söylenebilir. Bu durum matris içindeki oksijen boşluklarının katkı oranına göre değişiklik gösterdiği belirtir. Tablo 4.6’da farklı oranlarda Cu katkılanan ZnO nanoyapılarına ait

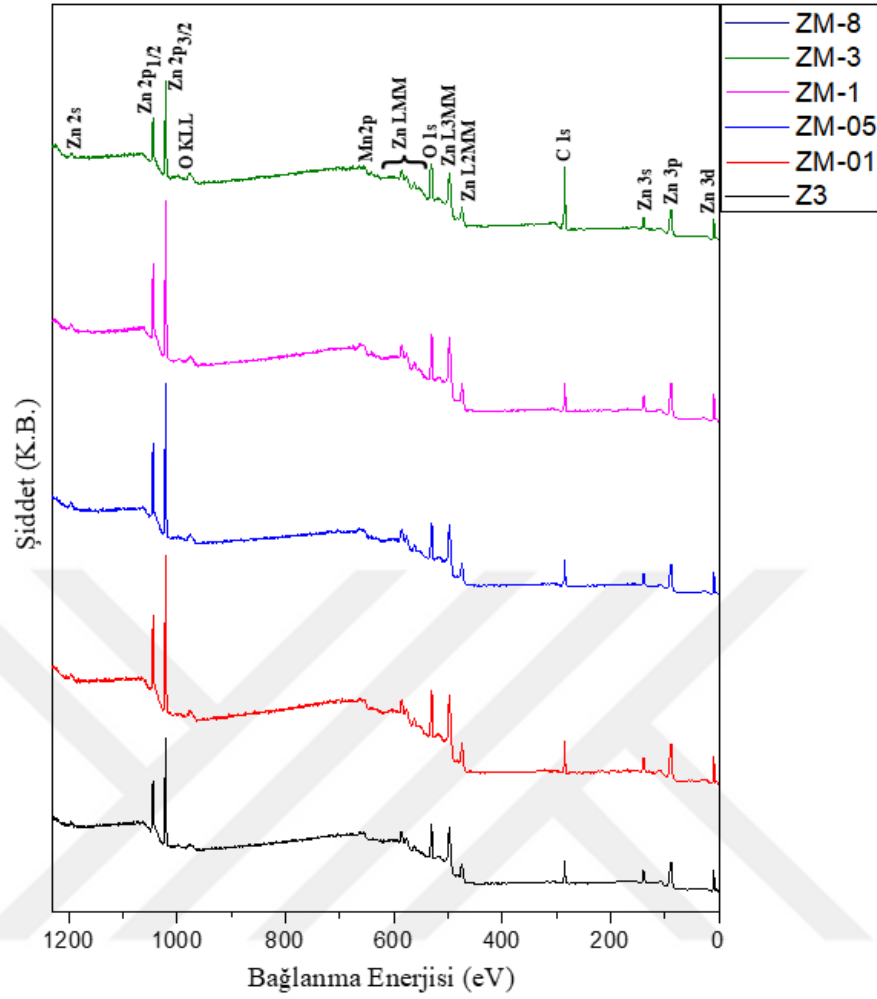
oksijen durumlarının oransal dağılımı verilmiştir. Katkılama işlemi ile oksijen boşluklarının artmasından dolayı örgü içerisindeki oksijen miktarında azalma gözlemlenmiştir. Cu katkılanması yapılan numunelerde gözlenen oksijen boşlukları, donör olarak davranarak elektriksel iletkenliğin artmasında önemli rol oynar (Djurišić vd., 2012).

Tablo 4.6. Farklı oranlarda Cu katkılı ZnO numunelerinde farklı oksijen durumlarının konsantrasyonu

Numune Kodu	% O _{defect}	% O _{lattice}
Z3	38,08	61,92
ZC-01	49,04	50,96
ZC-05	43,84	56,16
ZC-1	56,15	43,85
ZC-3	45,42	54,58
ZC-8	44,20	55,80

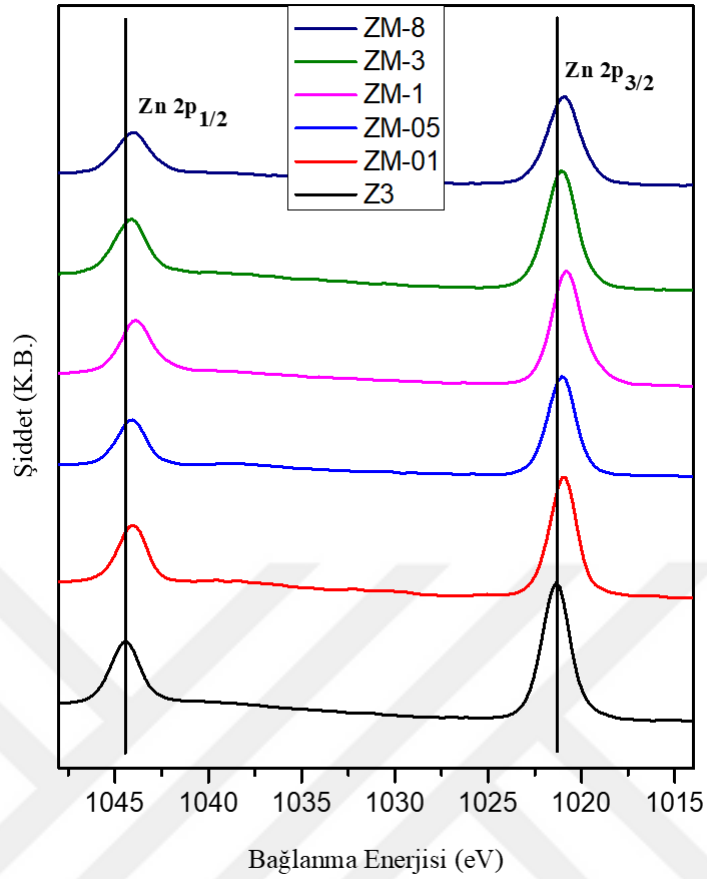
4.1.4.2. Katkısız ve Mn Katkılı ZnO Nanoyapılarının XPS Analizleri

Şekil 4.28’de katkısız ve farklı oranlarda Mn katkılı ZnO nanoyapılarının genel tarama XPS spektrumları verilmiştir. Spektrumlar ile yapılan kütüphane taraması sonrasında Zn, Mn, O ve C’ye ait pikler belirlenmiş ve bu enerji değerleri spektrumlar üzerinde etiketlenmiştir. Yüzey kirliliklerinden dolayı gözlenen C1s piki haricinde başka bir elemente ait pike rastlanılmamıştır. Yüksek katkı miktarında Mn2p bölgesinde Mn2p_{1/2} ve Mn2p_{3/2} piklerinin belirginleştiği görülmüştür. Her bir elemente ait bağlanma enerjisinin belirlenebilmesi için yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.29-4.31).



Şekil 4.28. Mn katkılı ZnO nanoyapılarının XPS Spektrumları

Katkısız ve Mn katkılı ZnO nanoyapılarının Zn2p enerji seviyelerine ait XPS spektrumları Şekil 4.29’da gösterilmiştir. Bu spektrumlarda görülen Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2} simetrik piklerinin konumu, Zn elementinin +2 yüklü olduğundaki duruma karşılık gelmektedir. Ayrıca spin-orbit ayrışması sonucu oluşan bu piklerin arasındaki bağlanma enerjisi farkının ~23,1 eV olduğu görülmüştür ve bu değer literatürle uyum içerisindedir (Wanger vd.,) (Al-Gaashani vd., 2013) (Zheng vd., 2011).



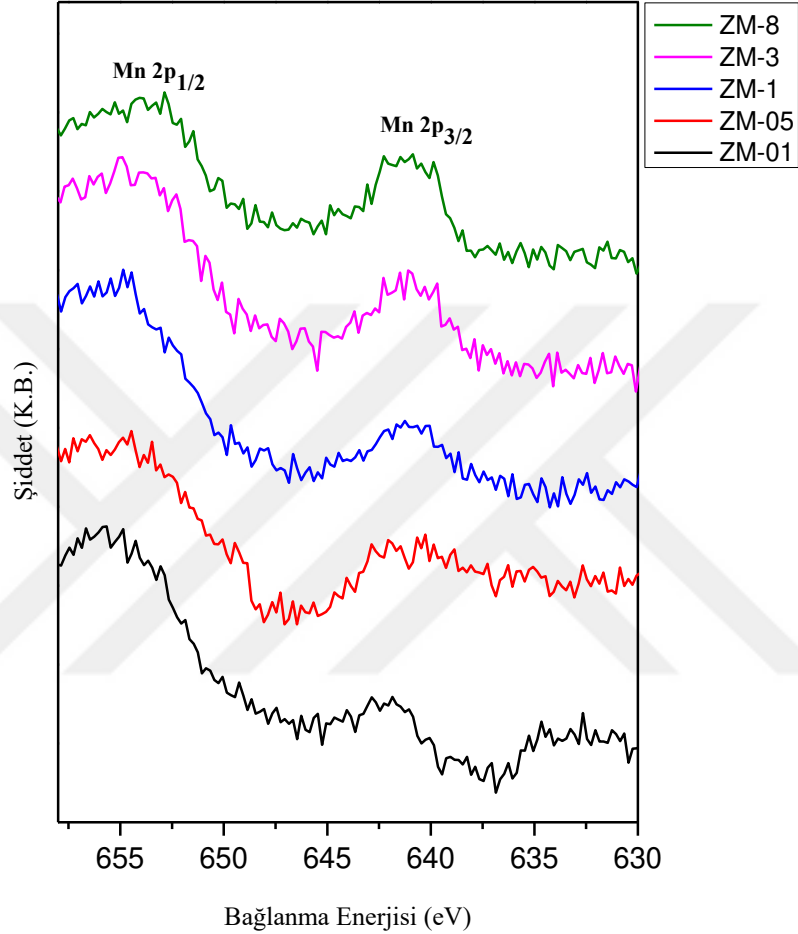
Şekil 4.29. Mn katkılı ZnO nanoyapısının Zn2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

Mn katkılı numunelerin XPS spektrumundaki Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2} piklerinin sayısal karşılıkları Tablo 4.7’de gösterilmiştir. Burada katkılama miktarının artmasıyla Zn’ye ait piklerin daha düşük enerjiye doğru kaydığı görülmüştür. Buna sebep olarak katkı elementi Mn’nin iyonik yarıçapının Zn iyonik yarıçapından daha küçük olması gösterilebilir (Li vd., 2006).

Tablo 4.7. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO için Zn2p_{1/2} ve Zn2p_{3/2} bağlanma enerjileri

Numune Kodu	Zn2p _{1/2} (eV)	Zn2p _{3/2} (eV)
Z3	1044,47	1021,37
ZM-01	1044,07	1020,99
ZM-05	1044,11	1021,06
ZM-1	1043,87	1020,79
ZM-3	1044,17	1021,09
ZM-8	1044,06	1020,94

Şekil 4.30’da farklı Mn katkılama oranlarına sahip ZnO nanoyapılarına ait Mn2p bağlanma enerjileri görülmektedir. Artan katkılama miktarı ile Mn2p_{1/2}, Mn2p_{3/2} pikleri ile Mn⁺³’e ait uydu piki belirginleşmiştir. Gaussian dağılımı ile bütün spektrumlar ayrıştırmış ve bağlanma enerji değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.30. Mn katkılı ZnO nanoyapısının Mn2p yüksek çözünürlüklü XPS Spektrumu

ZM-05, ZM-1, ZM-3, ZM-8 kodlu numunelere ait spektrumlarda 640,87 eV ile 641,19 eV aralığında Mn2p_{3/2} enerji seviyesine, 653,18 eV ile 653,84 eV aralığında ise Mn2p_{1/2} enerji seviyesine ait pikler gözlemlenmiştir. Bu enerji pozisyonları, Mn⁺³ iyonizasyonuna karşılık gelmektedir (Polat vd., 2018), (Ashoka vd., 2010). Spin-orbit etkileşmesinden dolayı ortaya çıkan Mn2p_{3/2} ve Mn2p_{1/2} enerji seviyeleri arasındaki 12 eV’luk enerji farkı Mn₂O₃ yapısı ile uyum içerisindedir (Dubal vd., 2010).

ZM-01 kodlu numunenin yüksek çözünürlüklü Mn2p XPS spektrumu incelendiğinde ise diğer numunelerden farklı olarak Mn2p_{1/2} enerji seviyesinin 654,40

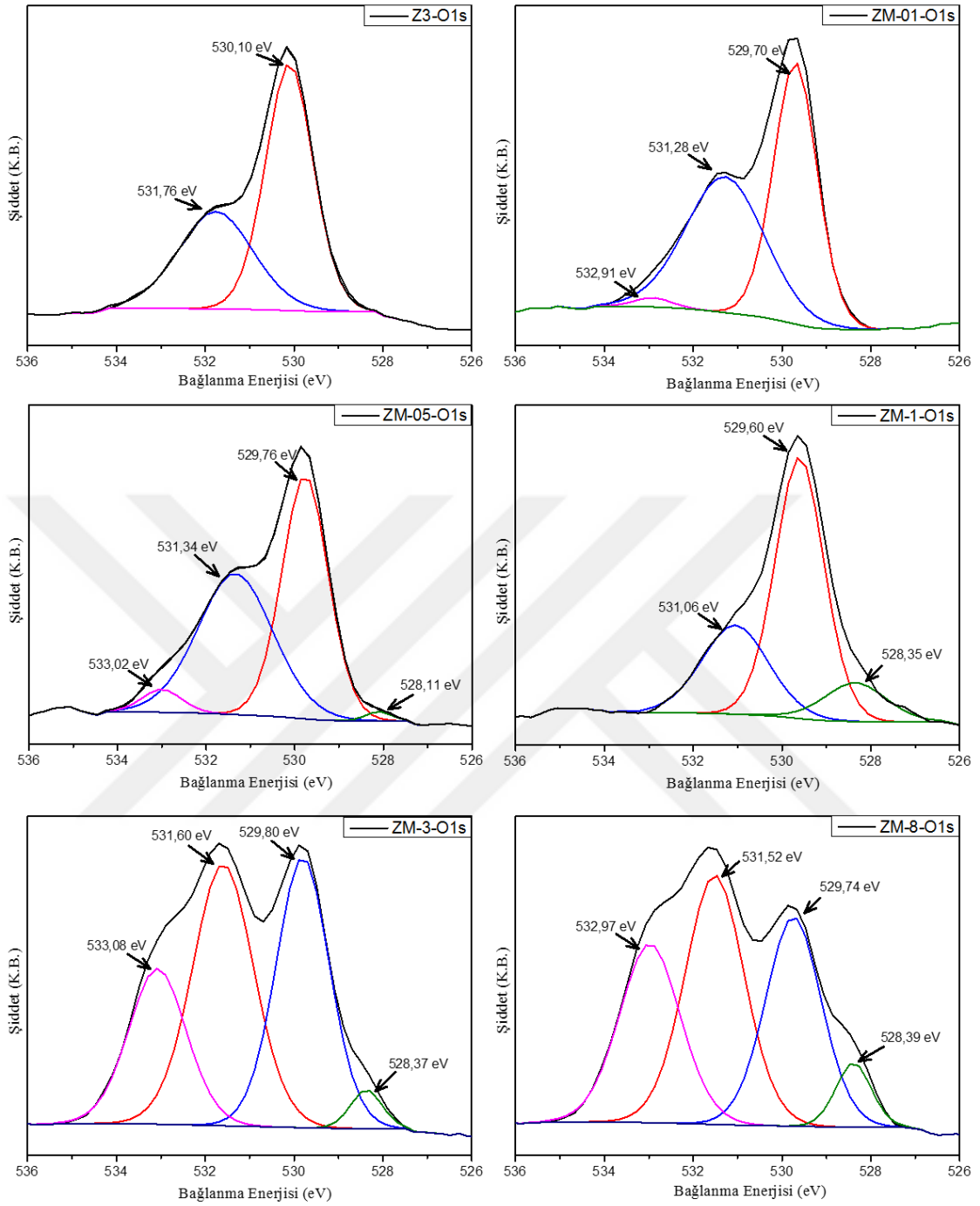
eV, Mn2p_{3/2} enerji seviyesinin ise 642,05 eV enerji değerine karşılık geldiği görülmüştür. Bu değerlerin Mn⁺⁴ iyonizasyonun standardına uyduğu görülmüştür (Ramirez vd., 2014) (Xia vd., 2013). Manganın +4 şeklinde iyonlaşmasıyla oluşan MnO₂ yapısı, yüksek fotokatalitik özelliği sayesinde, DSSC’lerde kullanılan tri-iodidin indirgenmesinde önemli bir role sahiptir (Jin vd., 2016).

Tablo 4.8. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO için Mn2p_{1/2} ve Mn2p_{3/2} bağlanma enerjileri

Numune Kodu	Mn2p _{1/2} (eV)	Mn2p _{3/2} (eV)
ZM-01	654,40	642,05
ZM-05	653,84	641,19
ZM-1	653,78	641,24
ZM-3	653,57	640,87
ZM-8	653,18	641,09

Şekil 4.31’de Mn katkılı ZnO nanoyapılarının O1s bölgesine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları görülmektedir. Spektrumlar simetrik yapıda olmadıklarından, pikler Gaussian dağılımı kullanılarak ayrıştırılmış ve numunelerin yüzeylerinde çok bileşenli oksijen türlerinin bulunduğu görülmüştür. Mn katkılı bütün numunelerde 530 eV, 531,5 eV ve 533 eV yaklaşık enerji değerlerinde tepe noktaları olan pikler elde edilmiştir. 530 eV yaklaşık değere sahip olan pikler kristal örgü içerisinde bulunan oksijen durumuna, 531,5 eV yaklaşık değer sahip pikler oksijen boşluklarına (araya girme, yanlış konum vb.) ve yüzey üzerine adsorbe olan OH gruplarına, 533 eV yaklaşık değer ise yüzeydeki -CO₃, H₂O veya ZnO yüzeyine zayıf bir şekilde bağlanarak absorbe edilmiş oksijene karşılık gelmektedir (Li vd., 2006). (Shaislamov vd., 2016) (Zarate vd., 2007) (Junpeng vd., 2012).

Yüzde 0,5 ve daha yüksek oranda Mn ile katkılanan ZnO yapılarının O1s spektrumlarında yaklaşık 528,3 eV enerjisinde ve diğer oksijen durumlarına kıyasla oldukça küçük bir pik daha gözlemlenmiştir. Bu pik artan katkı miktarıyla daha da belirgin hale gelmiştir ve Mn₂O₃ yapısındaki O1s bağlanma enerjisine karşılık gelmektedir (Baronetti vd., 1990).



Şekil 4.31. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO nanoyapılarının O1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

Mn katkılanan numuneler için yapıdaki oksijen durumlarının oransal dağılımı Tablo 4.9’da verilmiştir. Burada, artan Mn içeriğiyle birlikte oksijen boşluklarının, yer değiştirmelerinin, yapıdaki OH grubunun arttığı (O_{defect}), kristal yapı içerisindeki O^{-2} (O_{lattice}) yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Bu da aşırı Mn katkılamaında numunelerde

çok fazla oksijen kusuru olduğu bir göstergesidir (Hu vd., 2014) (Kang vd., 2014). Oksijen boşluklarının varlığı, yüzey rekombinasyon merkezlerini azaltarak yük iletimini geliştirir (Wang vd., 2015).

Tablo 4.9. Farklı oranlarda Mn katkılı ZnO numunelerinde farklı oksijen durumlarının konsantrasyonu

Numune Kodu	% O _{defect}	% O _{lattice}
Z3	38,08	61,92
ZM-01	49,02	50,98
ZM-05	51,00	49,00
ZM-1	39,37	60,63
ZM-3	61,47	38,53
ZM-8	64,69	35,31

4.2. Güneş Pillerinin Performans Analizleri

Fabrikasyonu yapılan tüm DSSC'lerin akım-voltaj ölçümleri sonucu akım yoğunluğu-voltaj grafikleri elde edilmiş ve bu grafiklerden yapılan hesaplamalar sonucunda da güneş pillerinin verimi, dolum faktörü, açık devre gerilimi ve kısa devre akımı bilgileri elde edilmiştir. Bütün verilerin sistematik olarak incelenmesi sonucunda foto-anoda yapılan Cu ve Mn katkısı ile daldırma süresinin DSSC parametreleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

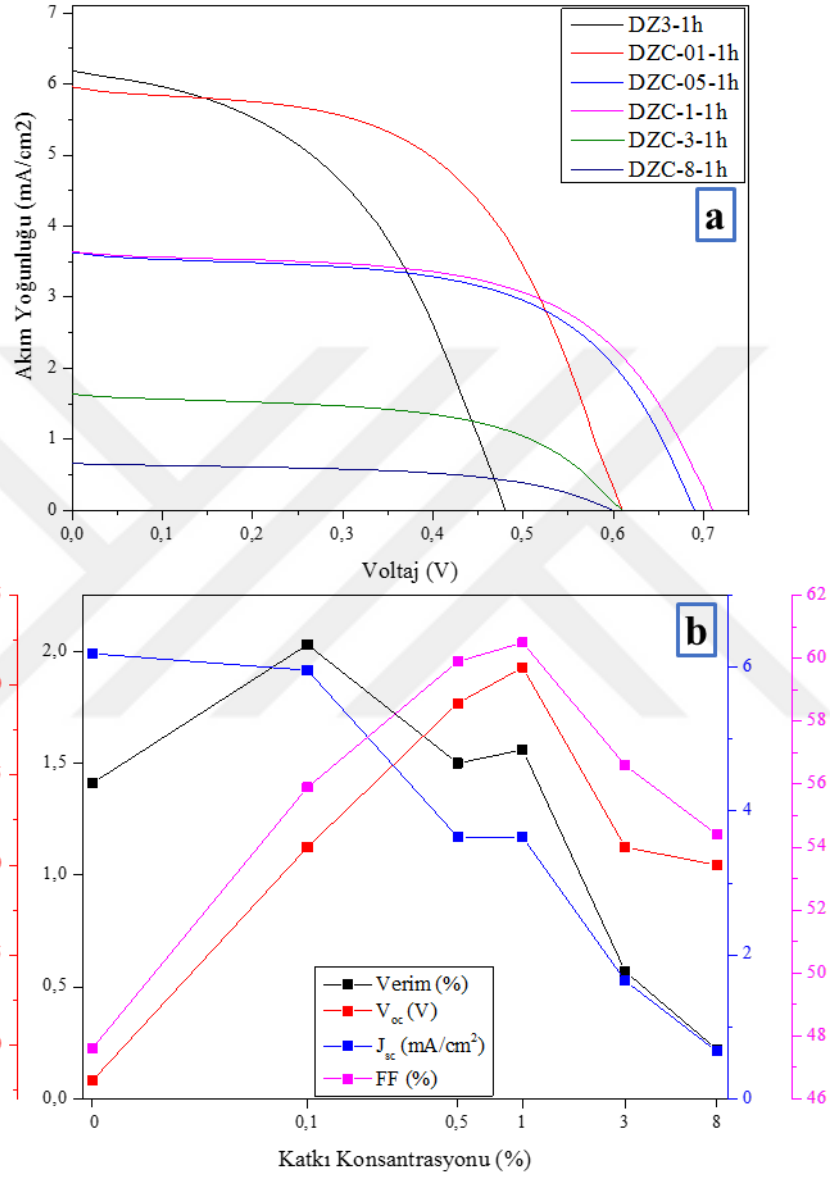
4.2.1. Bakır Katkılı ZnO Foto-Anodun DSSC Performansına Etkisi

Şekil 4.32'de, 1 saat boyunca N719 boyada bekletilmiş katkısız ve farklı oranlarda Cu katkılanmış ZnO foto-anotları kullanılarak üretilen DSSC'lere ait J-V grafikleri ve hesaplanan pil performansları verilmiştir. Katkısız ZnO foto-anodu kullanılan DZ3-1h kodlu DSSC'de, 0,48 V açık devre voltajına, 6,19 mA/cm² akım yoğunluğuna %47,6 dolum faktörüne ve %1,41'lik verime ulaşılmıştır. Literatürde benzer yapıya sahip çalışmalarla kıyaslandığında, çok daha uzun daldırma sürelerinde benzer veya daha düşük verim değerlerine ancak ulaşılabildiği görülmüştür (Das vd., 2020) (Seung, 2011) (Zhongwei, 2021) (Rajan ve Louis, 2020). Bu çalışmada kullanılan yaprak benzeri yapıya sahip olan ZnO nanoyapılarının kendi içerisinde düzenli bir yapıya sahip olmaları, elektronların doğrudan iletimi için bir ortam oluşturmuş ve böylece doğrudan ve daha hızlı elektron iletimi sağlanarak daha yüksek pil performanslarına ulaşılabilmektedir (Lin vd., 2011).

Bakır ile yapılan katkılama işlemi sonucunda açık devre voltajı değerleri %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 katkılı numuneler için sırasıyla 0,61, 0,69, 0,71, 0,61 ve 0,60 V olarak bulunmuştur. J-V grafiklerinden de açık biçimde görüleceği üzere katkılama işlemi sonrasında açık devre voltajı değerlerinde ciddi bir artış gözlenmiştir. DSSC'lerde açık devre voltajı, yarıiletken malzemenin Fermi seviyesi ile elektrolitteki redoks çiftinin potansiyeli arasındaki enerji farkı ile belirlendiği bilinmektedir (Hagfeldt vd., 2010). Ayrıca iletim ve valans bantlarının konumları da etkilidir (Roose vd., 2015). Dolayısıyla, açık devre voltajındaki bu artışı sağlayabilecek en temel sebep, Cu^{+2} iyonlarının ZnO hegzagonal vurtzit yapısına dahil edilmesiyle birlikte Fermi seviyesinin iletim bandı kenarına doğru yükselmesi olabilir (Rajan ve Louis, 2020). Ayrıca, foton ile uyarılan elektronların rekombinasyonları ve absorpsiyon kenarı pozisyonlarının değişmesi de açık devre voltajını etkileyen faktörlerdendir (Ko vd., 2005). Artan katkı miktarıyla birlikte açık devre voltajının %1 katkıya kadar arttığı, sonrasında ise düştüğü gözlemlenmiştir. Açık devre voltajındaki bu düşme ise, yüksek katkılama sonucu yapı içerisinde oluşan CuO'dan dolayı fermi seviyesinin iletim bandından uzaklaşmasıyla açıklanabilir.

Bir saat daldırma süresine sahip DZC kodlu pillerin kısa devre akım yoğunlukları (J_{sc}) incelendiğinde, artan katkı miktarlarıyla birlikte J_{sc} değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 katkılı numuneler için J_{sc} değerleri sırasıyla 5,96, 3,64, 3,64, 1,64 ve 0,64 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Katkısız ZnO foto-anoduna %0,1 oranında Cu katkılıandığında, akım yoğunluğu değerinde bir yükselme gözlenirken, daha yüksek katkılamalarda azalma görülmüştür. Buna sebep olarak düşük katkılamada dahi foto-anodun yüzey morfolojisindeki değişimlerin etkili olduğu söylenebilir. Ayrıca, bir DSSC'de akım yoğunluğu, fotonla uyarılmış taşıyıcıların sayısına, boya moleküllerinden yarı iletkene elektronların enjeksiyon verimliliğine ve rekombinasyon hızına oldukça bağlıdır (Zhang vd., 2008). Bu durumla ilişkili olarak XRD ve XPS analizlerinden de varlığı tespit edilen CuO oluşumunun akım yoğunluğuna negatif etkisinin olduğu düşünülmektedir. Yaygın olarak p-tipi iletkenliğe sahip olduğu bilinen CuO yapısının oluşturduğu hollerin, elektronlarla rekombinasyonu sonucu J_{sc} değerlerinin düştüğü düşünülmektedir (Zhongwei vd., 2021). Ayrıca ekstra Cu iyonlarının ZnO yapısı içerisinde bulunması güneş pili parametrelerini olumsuz yönde etkilediği doğrulanmıştır (Meyer vd., 2012). Varlığı XPS analizleriyle belirlenen oksijen boşluklarının da rekombinasyonu düşürerek yük iletimine katkıda bulunduğu ve yüksek elektriksel iletkenlik sağladığı bilinmektedir (Wang vd., 2015) (Djurišić vd., 2012). Katkı

miktarının artmasıyla azalan oksijen boşlukları, akım yoğunluğu değerlerinde oldukça etkili olmuştur.



Şekil 4.32. 1 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri

DSSC’lerde ZnO foto-anoda yapılan bakır katkısının sağladığı iyileşmelerden biri de dolum faktörü (FF) değerleridir. Bir DSSC’nin genel verimini etkileyen önemli parametrelerden birisi olan dolum faktörü, bakır katkısıyla birlikte oldukça iyileşmiştir. %0,1, %0,5 ve %1 düşük katkı oranlarında, sırasıyla %55,9, %59,9, %60,5 FF değerleri

elde edilirken, daha yüksek katkı oranları olan %3 ve %8'de ise sırasıyla %56,6 ve %54,4 FF değerleri elde edilmiştir. Bu değerler katkısız olan numunenin FF değeri (%47,6) ile karşılaştırıldığında, düşük katkılı örnekler için yaklaşık %25 oranında bir artış elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla ZnO nanoyapısı içerisine dahil olan Cu atomlarının elektron iletimini geliştirdiği ve ZnO-N719 arasındaki yük rekombinasyonunu geciktirdiği ifade edilebilir (Zhuang vd., 2019). FF değeri, hücre içerisindeki rekombinasyon hızına doğrudan bağlı olduğundan, artan potansiyelle birlikte hızla artan rekombinasyon, FF değerini oldukça düşürmekte ve düşük verime sebep olmaktadır (Tian vd., 2011). Bu sebeple, yüksek katkıya sahip olan numunelerde daha önce de bahsedilen CuO varlığı ile yüksek rekombinasyon oluşumu FF değerlerinde azalmaya sebep olmuştur.

Bakır katkılı numunelerde, katkısız oranla daha düşük akım yoğunluğu elde edilmesine karşın, sahip oldukları yüksek FF değerleri sayesinde katkısız numuneye oranla daha yüksek verim sağlamışlardır. Verim değerleri, katkısız DZ3-1h pili için %1,41 iken %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 Cu katkılı pillerde sırasıyla %2,03, %1,50, %1,56, %0,57 ve %0,22 olarak elde edilmiştir. Çok az miktarda yapılan Cu katkısı ve 1 saat gibi kısa sayılabilecek adsorpsiyon süresi ile dahi literatürdeki Cu katkılı DSSC'lerden daha yüksek verime ulaşılmıştır (Das vd., 2020) (Zhongwei vd., 2021) (Rajan ve Louis, 2020).

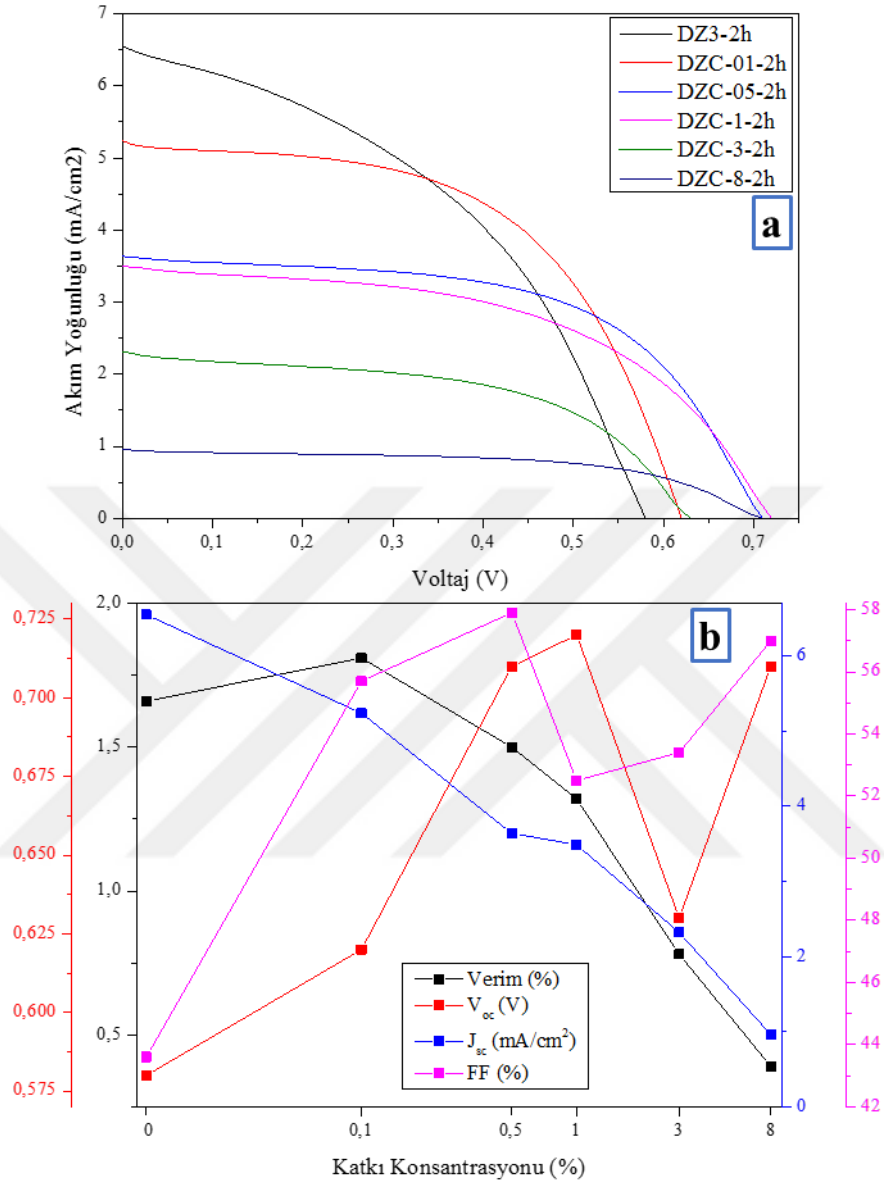
Şekil 4.33'te 2 saat boyunca boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO foto-anoda sahip DSSC'lere ait J-V karakteristikleri ve pil parametreleri verilmiştir. Burada, katkısız DZ3-2h kodlu numunede 0,58 V açık devre voltajına, 6,55 mA/cm² akım yoğunluğuna %43,6 dolum faktörüne ve %1,66'lük verime ulaşılmıştır. Bu veriler, bir saat boyada bekletilen DSSC'lere ait veriler ile kıyaslandığında V_{oc} , J_{sc} ve verim değerlerinde oldukça iyi bir yükselme gözlemlenirken FF değerinde kayda değer bir düşüş görülmüştür.

İlk iki saatlik boyada bekleme sonucunda akım yoğunluğu değerindeki bu yükselme, ZnO foto-anot üzerine adsorbe olan boya moleküllerinin artmasıyla açıklanabilir (Chang vd., 2012). Açık devre voltajı değerindeki 100 mV'luk yükselmeye sebep olarak ise yine daha yüksek oranda yüzeye adsorbe olan boya sayesinde elektron toplama verimliliğinin artması gösterilebilir (Borbón vd., 2020). Bunlarla birlikte FF değerindeki düşüş, artan daldırma süresiyle ZnO-boya ara yüzey alanının artması sonucu rekombinasyonların daha hızlı gerçekleşmesine bağlı olabilir.

Bakır katkılı numunelerin iki saatlik boya adsorpsiyonu sonucu elde edilen DSSC'lerden elde edilen açık devre voltajları incelendiğinde ise, katkısız numuneye oranla daha yüksek açık devre voltajı değerleri elde edilmiştir. %0,1, %0,5 ve %1 Cu katkılı numunelerde sırasıyla 0,62 V, 0,71 V, 0,72 V olarak artarak devam eden V_{oc} değerleri, %3 ve %8 katkılı numuneler için sırasıyla 0,63 V ve 0,71 V değerlerine azalmıştır. İki saat daldırma süresinden elde edilen veriler de bir saat daldırma süresinden elde edilen verilere benzer şekilde %1 Cu katkı değerine kadar yükselerek maksimum V_{oc} değerine ulaşılmış, daha yüksek katkı oranlarında ise azalmıştır.

İki saat süre boyunca boyada bekletilen Cu katkılı pillerden elde edilen akım yoğunluğu değerleri; %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 katkılı numuneler için sırasıyla 5,24, 3,64, 3,49, 2,32 ve 0,96 mA/cm² olarak bulunmuştur. Bu değerlerin, 1 saat boyada bekletilen pillerden elde edilen sonuçlara benzer şekilde artan katkı miktarının artmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Artan daldırma süresiyle birlikte daha fazla boya adsorpsiyonu beklenmesine rağmen 1 saatlik daldırma süresine oranla akım yoğunluğu değerlerinde küçük bir azalma gözlenmiştir. Adsorpsiyon süresiyle birlikte boya kümelenmelerinin artmasının bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir. Chang ve ark., etkili elektron enjeksiyonunun sağlanabilmesi için oksit yüzeyinin ideal olarak tek katman halinde boya molekülleri ile kaplanmasını gerektiğini belirtmişlerdir (Chang vd., 2012). İlk bir saatlik daldırma süresinde doyuma ulaşan boya moleküllerinin, daha uzun daldırma sürelerinde kümelenerek elektron taşınım süreçlerini olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir.

İki saat boyada bekletilen %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 bakır katkılı pillerin verim değerleri sırasıyla %1,81, %1,50, %1,32, %0,78 ve %0,39 olarak hesaplanmıştır. Katkısız numunede, %0,1 Cu katkılı numuneye oranla daha yüksek J_{sc} değeri elde edilmesine rağmen, DZ3-2h kodlu pilin FF değerinin düşük olmasından dolayı genel pil verimi değeri DZC-01-2h kodlu numunede daha yüksek bulunmuştur. Bakır katkısının artmasıyla birlikte düşen akım yoğunluğu değerleri genel verimin azalmasına sebep olmuştur.

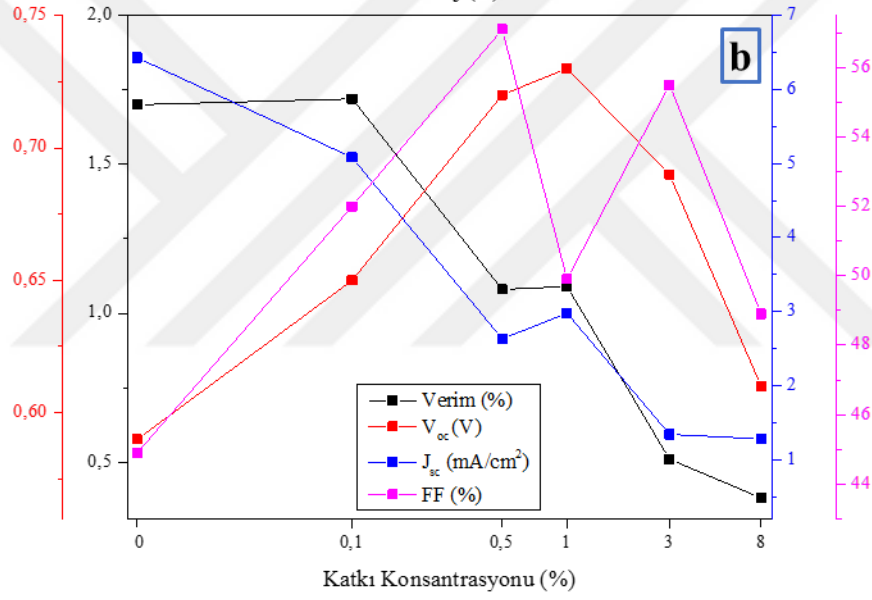
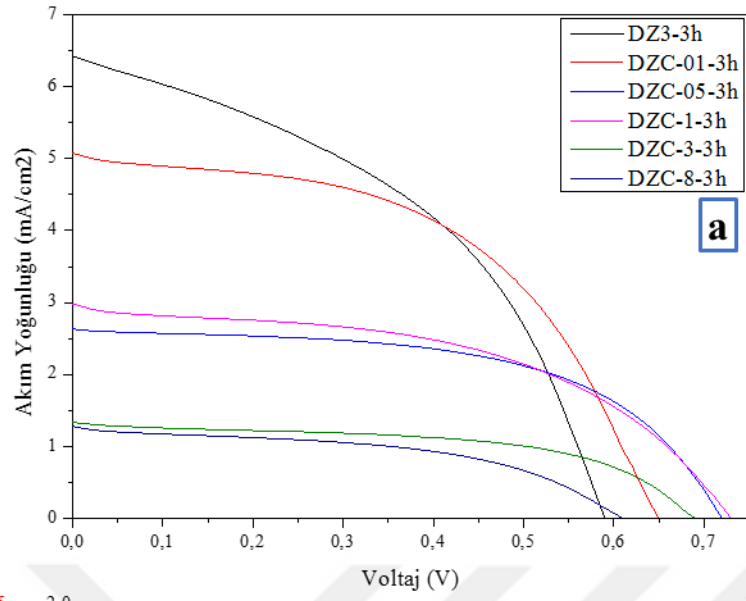


Şekil 4.33. 2 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri

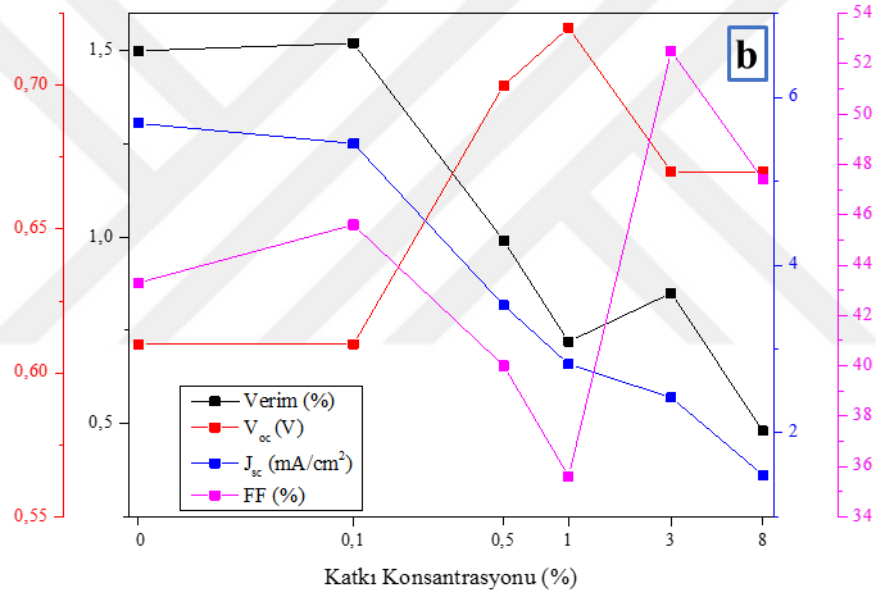
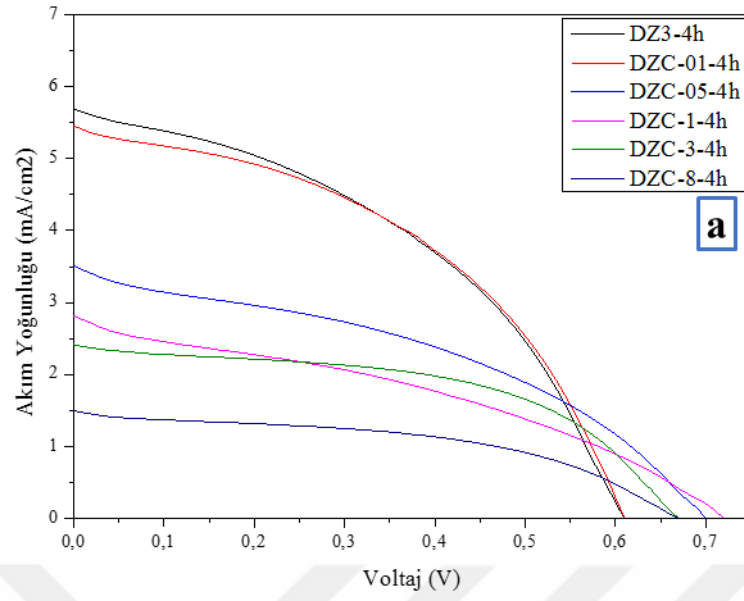
Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te 3 saat ve 4 saat boyunca boyada bekletilmiş Cu katkılı ZnO foto-anoda sahip DSSC'lere ait J-V karakteristikleri ve pil parametreleri verilmiştir. Bakır katkısı içermeyen DZ3-3h kodlu numunede 0,59 V açık devre voltajına, 6,43 mA/cm² akım yoğunluğuna ve %44,9 dolun faktörü değerine ulaşılmıştır. Bu veriler ışığında DZ3-3h kodlu pilin verim değeri %1,70 olarak hesaplanmıştır. Aynı özellikteki fakat 2 saat daldırma süresine sahip DZ3-2h ile kıyaslandığında pil parametrelerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Daldırma süresinin 4 saate çıkmasıyla birlikte

katkısız ZnO içeren DZ3-4h kodlu numunenin pil parametreleri $n=1,50$, $V_{oc}=0,61$ V, $J_{sc}=5,69$ mA/cm² ve $FF=43,3$ olarak gözlenmiş ve 3 saatlik daldırma verilerine göre düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, yaprak benzeri katkısız ZnO foto-anoda sahip DSSC’lerde 3 saatlik boya daldırma süresi içerisinde pil parametrelerinin doyuma ulaştığı söylenebilir.

Farklı oranlarda bakır katkılanmış ZnO yapılarının üç ve dört saat boyaya daldırılarak elde edilen DSSC sonuçlarında; verim, akım yoğunluğu ve dolum faktörü değerlerinde katkısız olan numuneye benzer şekilde genel bir düşüş olduğu görülmüştür. Dolayısıyla 1 saatlik daldırma süresiyle doyuma ulaşan pil parametreleri, artan daldırma süresiyle birlikte kötüleşmiştir. Bu durum, uzun süre yapılan boyaya daldırma işlemlerinde ZnO nanoyapısındaki kısmi çözünmelerin başlaması ve bunun sonucunda Zn⁺²-boya kümelerinin oluşumuyla açıklanabilir (Lee vd., 2011), (Durr vd., 2006). Zn⁺²-boya kümelerinin, boya materyalinden yarıiletken malzemeye elektron enjektesini engelleyerek toplam verimin düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.34. 3 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri



Şekil 4.35. 4 saat boyada bekletilmiş DZC kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri

Tablo 4.9’da farklı sürelerde N719 boyada bekletilmiş bakır katkılı ZnO foto-anoda sahip DSSC’lere ait pil parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.10. *Cu Katkılı ZnO tabanlı DSSC’lerin pil performansları*

Numune Kodu	Verim (%)	Açık Devre Voltajı (V)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Dolum Faktörü (%)
DZ3-1h	1,41	0,48	6,19	47,6
DZ3-2h	1,66	0,58	6,55	43,6
DZ3-3h	1,70	0,59	6,43	44,9
DZ3-4h	1,50	0,61	5,69	43,3
DZC-01-1h	2,03	0,61	5,96	55,9
DZC-01-2h	1,81	0,62	5,24	55,7
DZC-01-3h	1,72	0,65	5,08	52,0
DZC-01-4h	1,52	0,61	5,45	45,6
DZC-05-1h	1,50	0,69	3,64	59,9
DZC-05-2h	1,50	0,71	3,64	57,9
DZC-05-3h	1,08	0,72	2,63	57,1
DZC-05-4h	0,99	0,70	3,52	40,0
DZC-1-1h	1,56	0,71	3,64	60,5
DZC-1-2h	1,32	0,72	3,49	52,5
DZC-1-3h	1,09	0,73	2,98	49,9
DZC-1-4h	0,72	0,72	2,82	35,6
DZC-3-1h	0,57	0,61	1,64	56,6
DZC-3-2h	0,78	0,63	2,32	53,4
DZC-3-3h	0,51	0,69	1,34	55,5
DZC-3-4h	0,85	0,67	2,42	52,5
DZC-8-1h	0,22	0,60	0,66	54,4
DZC-8-2h	0,39	0,71	0,96	57,0
DZC-8-3h	0,38	0,61	1,28	48,9
DZC-8-4h	0,48	0,67	1,50	47,40

4.2.2. Mangan Katkılı ZnO Foto-Anodun DSSC Performansına Etkisi

DSSC performanslarında iyileşme yakalayabilmek adına foto-anotlar üzerine yapılan Mn katkısının etkisi, J-V grafiklerinden elde edilen verilerle incelenmiştir. Şekil 4.36'da, 1 saat boyada bekletilmiş Mn katkılı foto-anotlar kullanılarak elde edilen DSSC'lerin, J-V grafikleri ve pil parametrelerinin katkı oranına göre değişimi verilmiştir.

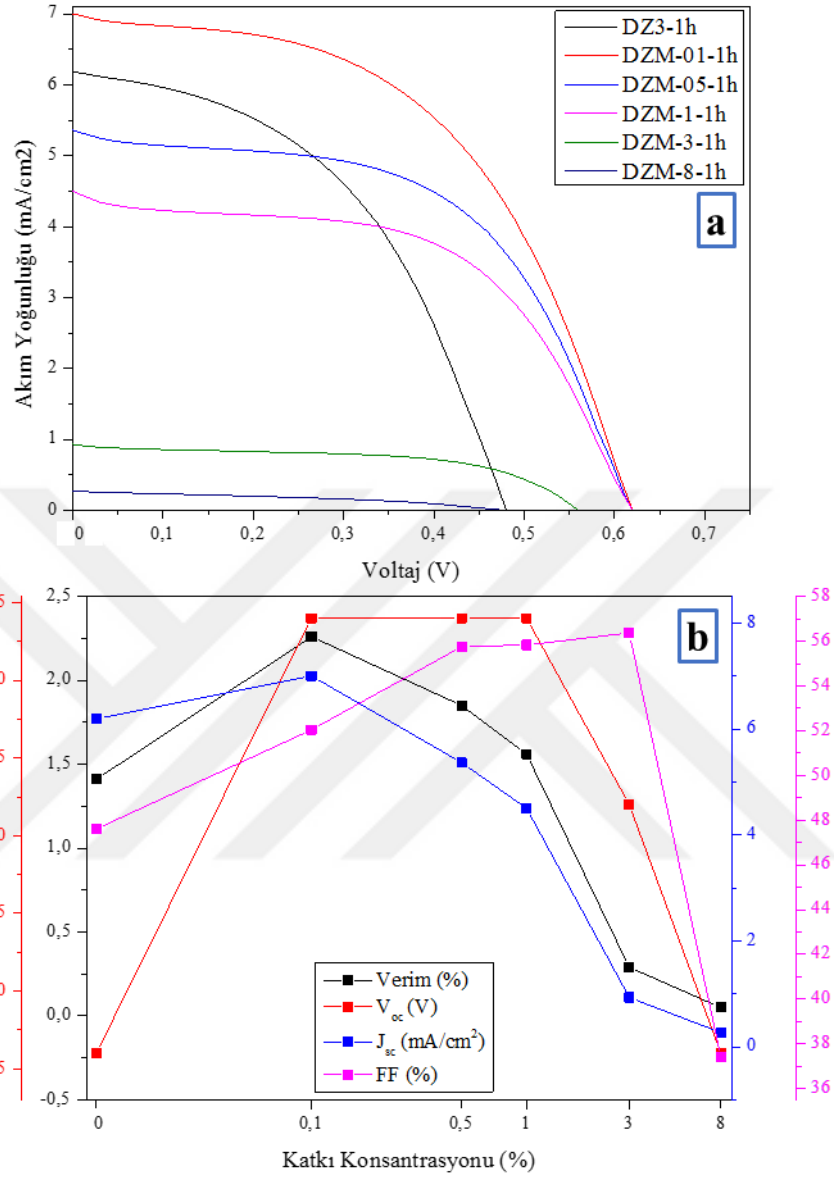
İlk bir saatlik daldırma sonucunda açık devre voltajı değerleri %0,1, %0,5 ve %1, Mn katkılı numuneler için 0,62 V olarak bulunurken, %3 ve %8 katkılı numuneler için ise sırasıyla 0,56 ve 0,48 V olarak bulunmuştur ve katkısız numuneden alınan açık devre voltajına göre %30 artış elde edilmiştir. Yüksek V_{oc} eldesi, bakır katkısıyla elde edilen verilerin karakteristiğine oldukça benzerdir ve Mn katkısıyla birlikte Fermi enerji seviyesinin yer değiştirmesiyle doğrudan ilişkilidir (Viswanatha vd., 2004). Dolayısıyla yüksek katkı miktarlarında gözlenen V_{oc} azalması, yüksek katkılarda absorpsiyon kenarı pozisyonunun değişmesine bağlı olabilir.

Şekil 4.36'da verilen 1 saatlik daldırma sonucunda elde edilen DSSC'lerin kısa devre akım yoğunlukları incelendiğinde, en yüksek değer %0,1'lik katkıya sahip DZM-01-1h kodlu numunede $7,00 \text{ mA/cm}^2$ olarak bulunmuş ve katkısız olan numuneye oranla %13'lük artış sağlanmıştır. Ayrıca akım yoğunlukları %0,5 ve %1 katkı oranları için sırasıyla $5,36$ ve $4,50 \text{ mA/cm}^2$ olarak bulunmuştur. Mn katkılı DSSC'lerde en yüksek görünür bölge absorpsiyonunun %0,1 Mn katkısında gözlenmesi ve SEM görüntülerinde hem yaprak benzeri yapı hem de yuvarlak taneciklerin varlığının sağladığı yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek akım yoğunluğu sağlamıştır. Artan katkı miktarlarıyla birlikte akım yoğunluğu değerlerinde bir azalma gözlenirse de en dramatik düşüş $0,93$ ve $0,27 \text{ mA/cm}^2$ olarak sırasıyla %3 ve %8 oranında yapılan Mn katkılarında görülmüştür. %3 ve %8 Mn katkılı örneklerin önceki bölümlerde incelenen absorpsiyon spektrumlarında en düşük görünür bölge absorpsiyonuna sahip olmaları, XPS analizlerinin O1s spektrumlarında da diğer katkılamalardan farklı olarak yüzeydeki hidroksil grubunun varlığıyla açıklanabilen oldukça yüksek yoğunluktaki piklerin bulunması, akım yoğunluklarında ciddi bir düşüş sağlamış olabilir. Ayrıca, DSSC'ler için optimum Mn katkı oranının yaklaşık %1 seviyelerinde olduğu ve daha yüksek oranda yapılan katkıların Mn kümelenmelerine sebep olabileceği bildirilmiştir (Akman, 2020) (Ozturk vd., 2017). Katkılama konsantrasyonu optimum değerden daha yüksek olduğunda, tuzaklanan taşıyıcıların ortalama mesafesi azalır ve Mn katkı pozisyonları

rekombinasyon merkezi olarak davranırlar. (Yang, 2013). Artan rekombinasyon, akım yoğunluğu değerlerini olumsuz yönde etkileyerek düşük verime sebep olmuştur.

Mn katkılı ZnO nanoyapılarının bir saatlik boyada bekletilmesi sonucunda elde edilen FF değerleri ise %0,1, %0,5 ve %1, %3 ve %8 Mn katkılı numuneler için sırasıyla %52,04, %55,76, %55,83, %56,37, %37,41 olarak hesaplanmıştır. Katkısız olan numunenin %47,6 olan FF değeri ile kıyaslandığında oldukça yükseldiği belirlenen bu değerler, en yüksek katkı oranında ani bir düşüş göstermiştir.

Bu verilere paralel olarak aynı daldırma süresine sahip katkısız numune için %1,41 olan verim değeri, %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 Mn katkılı numuneler için sırasıyla %2,26, %1,85, %1,56, %0,29 ve %0,05 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla 1 saat gibi kısa daldırma süresinde ve %0,1 gibi çok az Mn katkısıyla %60'lık verim artışı gerçekleştirilmiştir. Artan katkı miktarıyla akım yoğunluğunun azalması, verim değerlerini de olumsuz etkilemesine rağmen %1'lik Mn katkısında dahi katkısız numuneden elde edilenden yaklaşık %10 daha yüksek verim elde edilmiştir. Literatürde Mn katkısı kullanılarak elde edilen ZnO tabanlı DSSC'lerdeki 12-18 saat gibi uzun boya daldırma süreleri dikkate alındığında, bu çalışmadaki 1 saat kadar kısa daldırma süresinde elde edilen %2,26'lık verim değeri oldukça dikkat çekicidir (Akman, 2020) (Kumbhar vd., 2021).



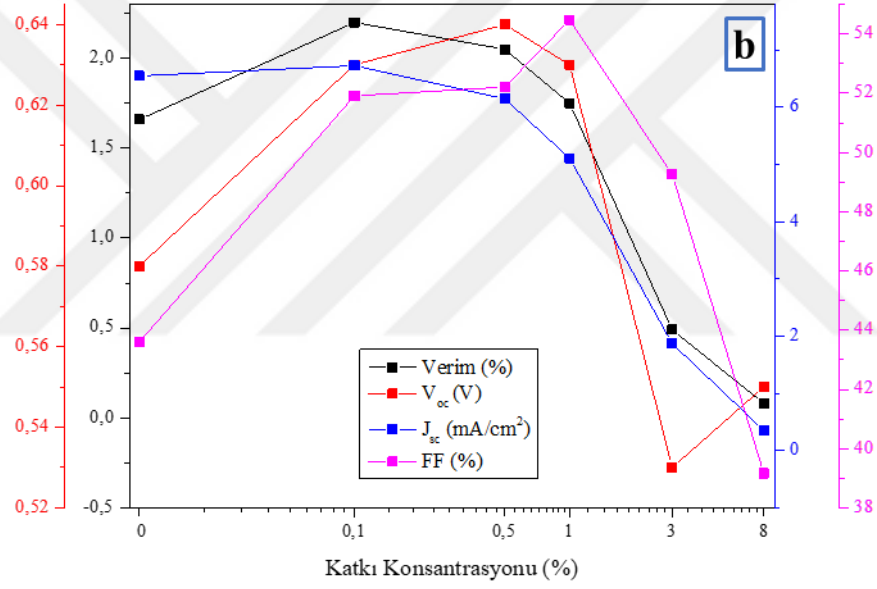
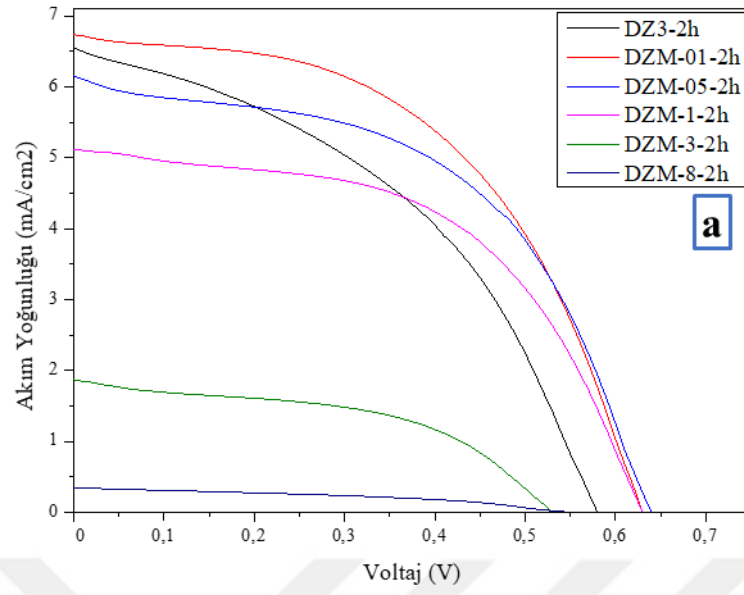
Şekil 4.36. 1 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri

Şekil 4.37-Şekil 4.39’da 2, 3 ve 4 saat süreye boyada bekletilmiş Mn katkılı ZnO foto-anoda sahip DSSC’lerin J-V karakteristikleri ve pil parametreleri verilmiştir. Belirtilen DSSC’lerin pil verimleri incelendiğinde, 2, 3 ve 4 saat boyada bekletilen numuneler ile 1 saat boyada bekletilen numunelerin verim değerlerinin aynı karakterde olduğu ve %0,1 katkı oranında en yüksek değerde iken %1’e kadar artan katkı oranına paralel olarak azaldığı ve daha yüksek katkı oranlarında ise dramatik bir şekilde düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, 1 saat daldırma süresine sahip numunelerdeki

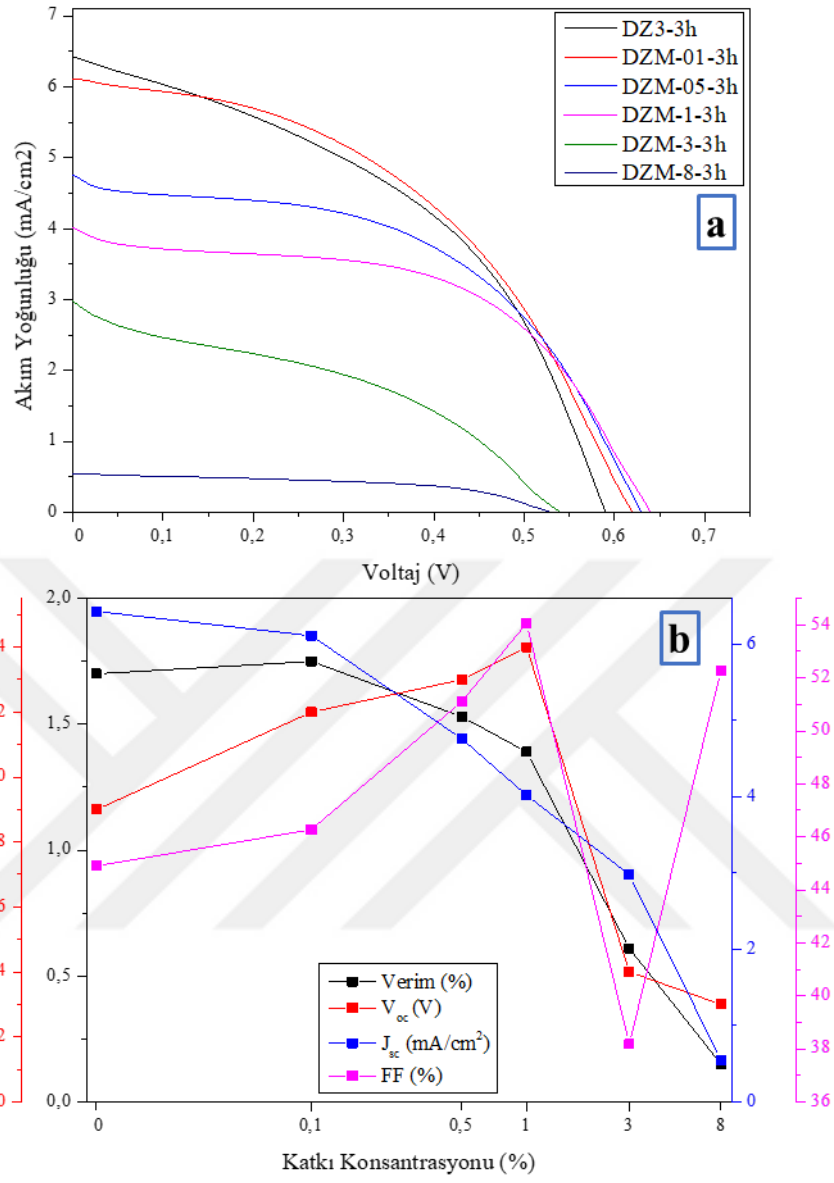
mekanizmalar burada da etkin olmuş ve akım yoğunluğu değerlerinin artan katkı oranı ile azalmasına neden olmuştur. Düşük katkı oranlarına (%0,1, %0,5, %1) sahip numunelerde artan daldırma süresiyle birlikte akım yoğunluğunda bir azalma gözlemlenirken, %3 ve %8 Mn katkılı numunelerde artan daldırma süresiyle birlikte akım yoğunluğu değerlerinde artma gözlemlenmiştir. Bu durum uzun süre boya içerisine daldırılmada dahi yüksek katkılı numunelerde ZnO yapısındaki kısmi çözünmelerin başlamadığı ve Zn^{+2} -boya kümelenmelerinin oluşmadığının bir göstergesi olabilir. Dolayısıyla yüzeye adsorbe olan boya miktarı daldırma süresine paralel olarak artış göstermiş ve akım yoğunluğu değerlerinin yükselmesini sağlamıştır.

Artan daldırma süresiyle birlikte açık devre voltajı değerlerinde de bir değişim gözlenmemiştir. 2, 3 ve 4 saatlik daldırma süresine sahip numunelerin açık devre voltajı karakteristiği, ilk 1 saatlik numunelere benzer şekilde bulunmuştur. Açık devre voltajı değeri ZnO'nun fermi enerji seviyesi ile redoks çiftinin potansiyeli arasındaki farka eşit olduğu bilindiğinden, daldırma süresinin bu değeri değiştirmemesi beklenen bir durumdur.

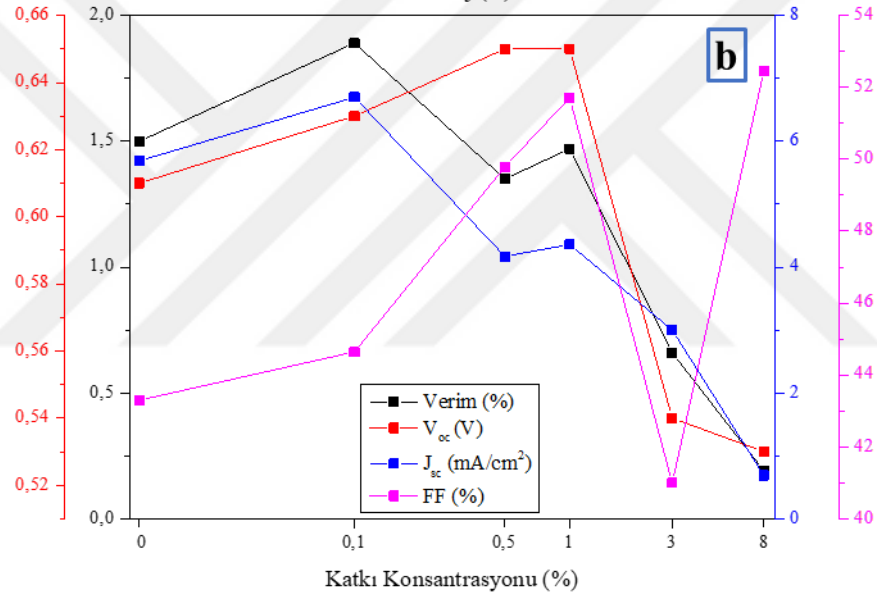
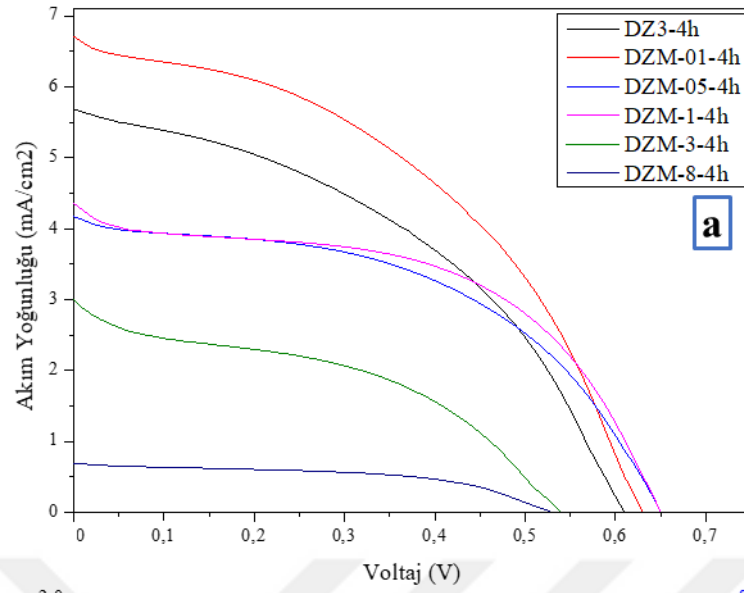
Dolum faktörü değerleri optimum katkı seviyesi olarak daha önce belirtilen %1 oranına kadar tüm daldırma süreleri için artış gösterirken, daha yüksek katkı oranlarında bu değerde düşüş görülmüştür. Yüksek katkılarda gözlenen tuzak mekanizmalarının bu durumu tetiklediği düşünülmektedir. Ayrıca yalnızca DZM-8-3h ve DZM-8-4h kodlu numunelerin FF değerlerinde sebebi belirlenemeyen bir artış gözlense de bu durum pil verimi değerleri üzerinde dikkate değer bir etki yaratmamıştır.



Şekil 4.37. 2 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri



Şekil 4.38. 3 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri



Şekil 4.39. 4 saat boyada bekletilmiş DZM kodlu pillerin a) J-V karakteristikleri b) pil parametreleri

Tablo 4.11’de farklı sürelerde N719 boyada bekletilmiş mangan katkılı ZnO foto-anoda sahip DSSC’lere ait pil parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.11. *Mn Katkılı ZnO tabanlı DSSC'lerin pil performansları*

Numune Kodu	Verim (%)	Açık Devre Voltajı (V)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Dolum Faktörü (%)
DZ3-1h	1,41	0,48	6,19	47,6
DZ3-2h	1,66	0,58	6,55	43,6
DZ3-3h	1,70	0,59	6,43	44,9
DZ3-4h	1,50	0,61	5,69	43,3
DZM-01-1h	2,26	0,62	7,00	52,04
DZM-01-2h	2,20	0,63	6,73	51,91
DZM-01-3h	1,75	0,62	6,11	46,27
DZM-01-4h	1,89	0,63	6,71	44,64
DZM-01-1h	1,85	0,62	5,36	55,76
DZM-01-2h	2,05	0,64	6,15	52,21
DZM-01-3h	1,53	0,63	4,76	51,11
DZM-01-4h	1,35	0,65	4,17	49,79
DZM-1-1h	1,56	0,62	4,50	55,83
DZM-1-2h	1,75	0,63	5,11	54,48
DZM-1-3h	1,39	0,64	4,02	54,06
DZM-1-4h	1,47	0,65	4,36	51,71
DZM-3-1h	0,29	0,56	0,93	56,37
DZM-3-2h	0,49	0,53	1,87	49,26
DZM-3-3h	0,61	0,54	2,98	38,18
DZM-3-4h	0,66	0,54	3,00	41,00
DZM-8-1h	0,05	0,48	0,27	37,41
DZM-8-2h	0,08	0,55	0,35	39,16
DZM-8-3h	0,15	0,53	0,55	52,27
DZM-8-4h	0,19	0,53	0,69	52,46

5. SONUÇ

Üçüncü nesil güneş pilleri sınıfında olan DSSC, perovskite ve organik güneş pilleri sayesinde ucuz ve esnek cihazların üretimi mümkün kılınmıştır. Bu teknolojiler arasında olan ve bu çalışmanın temelini oluşturan DSSC'ler, oldukça düşük maliyetleri, basit yöntemlerle üretilmesi ve cihaz çıktılarının yüksek olmasından dolayı son zamanlarda oldukça tercih edilir olmuşlardır. 1991 yılında Gratzel tarafından yapılan ilk DSSC'den itibaren oldukça yol kat eden bu teknolojiye, genellikle TiO_2 nanoyapıları foto-anot olarak kullanılmaktadır. Diğer geniş bant yapısına sahip ZnO , NbO_5 , SrTiO_3 ve SnO_2 gibi metal oksitler, TiO_2 'ye alternatif olarak sunulan malzemelerden olmasına rağmen optimum verim eldesine ulaşabilmek için gelişim aşamasındadırlar. ZnO , yapılan bu araştırmaların başlangıcından beri TiO_2 'ye en iyi alternatif olarak kabul edilmiştir. TiO_2 ve ZnO birbirine çok benzer bant aralığı ve elektron afinitesi gibi özelliklere sahip olmasına rağmen, ZnO yapısı daha yüksek elektron mobilitesi ($205\text{--}300\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), daha yüksek elektron difüzyon katsayısı ($5,2\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) gibi üstün özelliklere sahiptir (Aksoy vd., 2019). Bu sayede, yarıiletken malzeme içerisinde daha düşük elektrik direncine, daha etkin elektron taşımına ve indirgenmiş rekombinasyon oranına olanak sağlamaktadır (Kumar ve Rao, 2015), (Vittal ve Ho, 2017). Ayrıca ZnO 'nun TiO_2 'ye göre, yüksek kimyasal stabilite, düşük toksisite, biyolojik bozunurluk gibi üstünlükleri de vardır.

ZnO yapısının DSSC uygulamalarındaki performansını sınırlayan en önemli faktör, geniş bir bant aralığına sahip olmasından dolayı görünür bölgede sınırlı absorpsiyona sahipken, ultraviyole ışık bölgesindeki yüksek soğurma kapasitesidir. Çünkü, güneş ışınlarının yalnızca yaklaşık %4'lük bölümü UV bölge içerisinde kalmaktadır. Daha etkin performans sağlanabilmesi için ZnO yapılarının modifiye edilerek güneş ışınlarının daha büyük bir kısmından faydalanılması gerekir. ZnO yapıları üzerinde birçok strateji geliştirilmiş ve bu yapıların bant aralığını daha düşük değerlere adapte edilmesiyle güneş ışınlarının yaklaşık %43'ünü oluşturan görünür bölge aralığında soğurma kapasitesine ulaşılması amaçlanmıştır.

ZnO 'nun bant aralığını ayarlayarak onu görünür bölgede aktif hale getirmek için bilinen en iyi stratejilerden birisi de ZnO kristal örgüsünün geçiş metalleri ile katılanmasıdır (Rehman vd., 2009). Geçiş metalleri, tam dolu olmayan d veya f orbitalleri nedeniyle sıklıkla kullanılırlar (Peng vd., 2013). Yapılan bu katkılar, ZnO yapısının morfolojisini ve partikül boyutunu değiştirebilir. Geçiş metali ile katılanan

ZnO yapılarının büyümesinin engellendiği, bu sayede de daha yüksek yüzey alanına sahip daha küçük nanoyapıların üretiminin sağlandığı bilinmektedir (Barick vd., 2010). ZnO örgüsü içerisinde yer alan geçiş metalleri, Zn ortamını değiştirerek elektronik bant yapısına etki ederek bant aralığını küçülttüğü bilinmektedir (Toufiq vd., 2021). Ayrıca oksijen boşlukları gibi birçok kristal kusurunu ortaya çıkarır. Oksijen boşlukları verimli elektron tuzakları görevi görebilir ve foton ile oluşturulan elektron/hol ayırma verimliliğinde bir artışa yol açabilir (Thennarasu ve Sivasamy, 2013). ZnO optik soğurma kenarı, geçiş metali katkılamasından sonra görünür ışık bölgesine uzanır. Aslında, ZnO'nun enerji bandı aralığı değeri değiştirilmez, ancak katkı maddelerinin dahil edilmesi, görünür ışıkla uyandırılabilen bant aralığındaki enerji durumlarını indükler. Bu durumun, geçiş metali iyonlarının lokalize d-elektronları ile ZnO absorpsiyon kenarı elektronları arasındaki sp-d spin değişim etkileşimi ile ilişkili olduğu kabul edilmektedir (Chakma ve Moholkar, 2015). Geçiş metali katkılı ZnO nanoyapılarında, i) ZnO valans bandından iletim bandına elektron geçişi, ii) katkı kaynaklı d-d dahili geçişler ve iii) ZnO'nun iletim bandı veya valans bandı ile katkı bileşeninin d-durumları arasındaki geçişler gözlenir (Yang, 2013). Tip (ii) ve (iii) geçişleri görünür ışık altında da gerçekleşebilir. Böylece görünür ışık bölgesinde de aktif halde olan ZnO nanoyapısı elde edilmiş olur.

Yapılan bu tez çalışmasında, DSSC'lerde kullanımı çok yaygın olmayan fakat kâğıt üzerinde üstün teknik özelliklere sahip olan ZnO nanoyapısı ile DSSC fabrikasyonu amaçlanmıştır. Üretilen ZnO tabanlı DSSC'lerin verim, açık devre voltajı, akım yoğunluğu, dolum faktörü değerlerini daha üstün kılabilmek adına foto-anot olarak kullanılan ZnO nanoyapısı, bakır ve mangan gibi iki farklı geçiş metalleri ile farklı oranlarda katkılanmıştır. Ayrıca farklı daldırma sürelerinde N719 boya içerisinde bekletilerek duyarlı hale getirilen foto-anotlar sayesinde de daldırma süresinin DSSC performansına etkisi incelenmiştir.

DSSC fabrikasyonunu gerçekleştirebilmek için öncelikle ZnO nanoyapısı hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve yapısal (XRD), morfolojik (SEM), optik (UV-VIS) karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez aşamasında kullanılan yüzey aktif madde ile reaktant miktarlarının optimizasyonu sonucu elde edilen Z3 kodlu nanoyapının, SEM analiziyle yaprak benzeri morfolojide olduğu, XRD analiziyle de JCPDS 36-1451 PDF kartı ile uyumlu olarak hegzagonal vurtzit yapıda kristallendiği

belirlenmiştir. ZnO kristalinin (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) doğrultularındaki piklerine sahip olan bu nanoyapıların XRD spektrumlarında herhangi bir safsızlık vb. pike rastlanılmadığından oldukça homojen yapıda olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu parametre optimizasyonundan sonra, ZnO nanoyapısını modifiye ederek elektriksel ve optik özelliklerini iyileştirebilmek adımı yine hidrotermal sentez yöntemiyle %0,1, %0,5, %1, %3 ve %8 oranlarında Cu ve Mn geçiş metalleriyle katkılanmıştır. Yapılan bu katkılar sonucunda her iki katkı elementi için de XRD pik pozisyonlarının küçük açıya doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla iyonik yarıçapları arasında çok büyük farklar bulunmayan Cu^{+2} (73 Å) ve Mn^{+2} (70 Å) katkı iyonları, ev sahibi pozisyonunda olan Zn^{+2} (74 Å) iyonları ile kolayca yer değiştirebilmiştir. Fakat yüksek katkılama oranlarında Mn katkılanan numuneler için mangan ve bileşenlerine ait ekstra pik gözlenmezken, Cu katkısında CuO varlığı tespit edilmiştir. SEM analizlerinden ise Cu katkısıyla yaprak benzeri ZnO nanoyapısının yüzeyinde kırçılanmalar meydana geldiği görülürken, Mn katkısıyla yüzey morfolojisinin tamamen değişerek artan katkı oranıyla yuvarlak-oval partiküller halini aldığı belirlenmiştir. Katkısız ZnO nanoyapısının absorpsiyon spektrumuyla, 400 nm dalga boyunda başlayan ve UV bölgeyi de kapsayan güçlü bir absorpsiyona sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan Cu katkısıyla bu absorpsiyon kenarının görünür bölgeye güçlü bir şekilde kaydığı gözlenmiştir. Fakat Mn katkısı sonucunda absorpsiyon kenarının düşük katkı miktarlarında hafifçe kırmızıya kaydığı görülmüştür. Ayrıca XPS analizleriyle de Cu ve Mn katkı elementlerinin ZnO matrisi içerisinde Zn iyonlarıyla yer değiştirdiği ve katkılama işleminin başarılı olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen katkısız, Cu ve Mn katkılı ZnO nanoyapıları, foto-anot elde edebilmek için FTO altlıklar üzerine sıyırma tekniği ile kaplanmış ve N719 boya içerisinde daldırma süresinin etkisini incelemek amacıyla da 1, 2, 3, 4 saat sürelerle bekletilmiştir. Böylece ışığa duyarlı bir hal alan ZnO nanoyapıları, DSSC içerisinde foto-anot olarak kullanıma uygun hale gelmiştir. Platin kaplı FTO ile üzeri kapatılan ve platin ile ZnO/boya ikilisi arasına enjekte edilen elektrolit sonrasında DSSC fabrikasyonu tamamlanmış olup, solar simülatör altında ölçüme hazır hale gelmiştir. Katkısız ve farklı oranlarda Cu, Mn katkılı ZnO tabanlı foto-anoda sahip DSSC'lerin pil performansları incelenmiş ve daldırma süresinin bu performansa etkisi araştırılmıştır.

Solar simülasyondan alınan veriler ışığında katkısız ZnO kullanılarak elde edilen DSSC'lerden alınan en yüksek verim değeri %1,70 ile 3 saat boyada bekletilen DZ3-3h kodlu numunede elde edilmiştir. Bu verim değerine 0,59 V açık devre voltajı, 6,43 mA/cm² akım yoğunluğu, %44,9 dolum faktörü değerleriyle birlikte ulaşılmıştır. Literatürde ZnO tabanlı DSSC'ler incelendiğinde daldırma süresinin genellikle 24 saat seçildiği görülmektedir (Çakar ve Özacar, 2016) (Akhtar vd., 2008) (Suh vd., 2007) (Rajan ve Louis, 2020). Dolayısıyla maksimum verim değerinin 3 saat gibi kısa bir sürede elde edilmesi, pil üretimindeki maliyetleri önemli ölçüde azaltabilecek bir gelişme olarak görülmektedir.

Bakır katkılı ZnO nanoyapıları kullanılarak hazırlanan DSSC'lerin pil performansları incelendiğinde en yüksek verim, %0,1 Cu katkı oranına sahip ve 1 saat boyada bekletilerek duyarlılaştırılmış DZC-01-1h kodlu numunede %2,03 olarak bulunmuştur. Bu numunede bulunan akım yoğunluğu değeri (5,96 mA/cm²) DZ3-3h kodlu numuneden elde edilenden yaklaşık %8 daha küçük olmasına rağmen verim değerinin daha yüksek çıkması, FF değerinin %55,9 gibi yüksek bir değerde bulunmasıyla ilişkilendirilmiştir. Daha düşük hızla gerçekleşen rekombinasyonlar FF değerinin %25 daha yüksek olmasını sağlamıştır. Ayrıca açık devre voltajı değerinde de 30 mV'lik iyileşme sağlanmıştır. Bu durum, Cu²⁺ iyonlarıyla birlikte Fermi enerji seviyesinin iletim bandına doğru hareket etmesiyle, redoks çifti ile fermi enerji seviyesi arasındaki boşluğun artmasına bağlanmıştır. En yüksek açık devre voltajı değeri 0,73 V olarak DZC-1-3h kodlu DSSC'de elde edilmiştir. Bu katkı oranına kadar artış gösteren V_{oc} değeri, daha yüksek katkılarda ise düşmeye başlamıştır. Yüksek katkılarda oluşan CuO yapısı, numunenin bant aralığında yeni enerji seviyeleri meydana getirebileceği ya da bant kenarlarında sarkmalar oluşturabileceğinden dolayı bu düşüş gözlenmiştir. En yüksek FF değeri ise %1 Cu katkılı DZC-1-1h kodlu DSSC'de %60,5 olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla %1 katkı oranına kadar ZnO yapısı içerisinde konumlanan Cu atomları, elektron iletimini geliştirerek ZnO-boya arasındaki yük rekombinasyonlarını geciktirmeye yardımcı oldukları anlaşılmıştır.

Bakır katkısıyla elde edilen sonuçlar literatürdeki veriler ile kıyaslandığında 1 saat gibi kısa bir daldırma süresinde dahi oldukça iyi verim değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Ulaşılabilir literatürde bulunan bakır katkılı ZnO tabanlı DSSC'ler incelendiğinde bütün çalışmaların 24 saat daldırma süresinde incelenmesine rağmen ulaşılabilen en yüksek

verimin %1,50 olduğu görülmüştür (Das vd., 2020) (Rajan ve Louis, 2020) (Zhongwei vd., 2021). Dolayısıyla yapılan bu çalışmada maliyetin önemli bir bölümünü oluşturan zaman en etkin biçimde kullanılarak, çok kısa zamanda oldukça yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır.

Mangan katkılı ZnO nanoyapıları kullanılarak oluşturulan DSSC'lerde ise en yüksek verim %0,1 Mn katkı oranına sahip ve 1 saat boyada bekletilerek duyarlı hale getirilmiş DZM-01-1h kodlu numunede %2,26 olarak bulunmuştur. Bu değere 0,62 V açık devre voltajı, 7,00 mA/cm akım yoğunluğu ve %52,04 FF değerleri sayesinde ulaşılmıştır ve bu çalışmada elde edilen en yüksek verim değeridir. Cu katkılı numunelere benzer şekilde yalnızca 1 saat boyaya daldırılarak elde edilmesine karşın, Mn ile katkılama sonucunda yalnızca FF değerleri değil aynı zamanda akım yoğunluğu değeri de katkısız olan numuneye oranla %13 yükselerek 7,00 mA/cm²'ye ulaşmıştır. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinin sağlanmasında hem katkılama sonucu morfolojideki farklılıklar hem de düşük katkılarda absorpsiyon ölçümlerinden alınan yüksek görünür bölge absorptivitesinin yarar sağladığı düşünülmektedir. Katkılama oranı %1'in üzerindeki örneklerde dramatik bir akım yoğunluğu düşüşü ve dolaylı olarak verim düşüşüyle karşılaşmıştır. Bu durum, literatürde optimum katkı oranı olarak belirtilen %1 oranının üstündeki değerlerde Mn kümelenmelerinin oluşabileceği ve tuzaklanan taşıyıcıların ortalama mesafesinin azalarak rekombinasyon merkezi olarak davranmalarıyla ilişkilendirilir (Akman, 2020) (Yang, 2013). Mn katkısı %1 katkı oranına kadar katkısız olan numuneye oranla açık devre voltajı değerlerinde ortalama 40 mV yükselme sağlanmış olmasına rağmen daha yüksek katkı oranlarında düşüş gözlenmiştir. Bu durumun, optimum katkı seviyesi %1'e kadar olan katkılarda Fermi enerjisi seviyesinin yer değiştirmesiyle ilişkili olduğu belirlenmiştir (Viswanatha vd., 2004). Ayrıca FF değerlerinde de %1'lik katkı seviyesine kadar katkısız olan numuneye oranla daha yükselerek gelen FF değerleri %18'lik artış gösterirken daha yüksek katkılarda dramatik bir düşüş gözlemlenmiştir. Yüksek katkı oranlarında rekombinasyon merkezi olarak davranan Mn pozisyonları, rekombinasyon hızını oldukça arttırmış ve FF değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

Literatürdeki mangan katkılı ZnO tabanlı DSSC'ler incelendiğinde ise sınırlı sayıda çalışmaya denk gelinmiş ve en düşük duyarlılaştırma süresi olarak 12 saat sürede bile maksimum %0,253 gibi oldukça düşük verim değeri elde edilmiştir (Kumbhar vd., 2021).

Mn katkısı kullanılan ve ulaşılabilen diğeri bir çalışmada ise maksimum verim olarak %4,20'lik değer elde edilmesine karşın bu değere 18 saat gibi yüksek boyaya daldırma süresinde ulaşılmıştır (Akman, 2020).

Bir saatlik boyaya daldırma sonucunda elde edilen Cu ve Mn katkılı DSSC'ler katkısız olan DSSC ile kıyaslandığında, %0,1 Mn katkılı numune için %60, %0,1 Cu katkılı numune için ise %45'lik verim artışı sağlanmıştır. Açık devre voltajı, akım yoğunluğu ve dolum faktörü değerlerinde de sağlanan artışlar da göz önüne alındığında, çalışmanın başarıya ulaştığı ve sonraki çalışmalar için faydalı olacağı düşünülmektedir.

ZnO foto-anodu ile yapılan DSSC'ler literatürde oldukça fazla yer almasına rağmen henüz TiO₂'in yerini alabilmiş değillerdir. Fakat ZnO yapısının elektron taşınmasında daha üstün özelliklere sahip olması nedeniyle DSSC'lerde elektron taşıyıcı olarak kullanılmasıyla daha yüksek performans eldesi sağlanılacağı öngörülmektedir (Anta vd., 2012). Dolayısıyla gelişime açık olan bu alanda farklı ZnO morfolojileri ile rekombinasyonu engelleyecek TiCl₄, Nb₂O₅ gibi tabakaların kullanımı, saçılma mekanizmalarının geliştirilmesi adına CdO, SnO₂ gibi farklı yapıların da sisteme dahil edilmesi ya da farklı katkı elementlerinin kullanımı gibi yaklaşımlarla daha yüksek pil performanslarına ulaşmak mümkün olabilir.

KAYNAKÇA

- Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (2016). *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons.
- Adams, W., & Day, R. (1877). The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, 25(171), 113-117.
- Ahn, K.-S., Deutsch, T., Yan, Y., Jiang, C.-S., Perkins, C. L., Turner, J., & Al-Jassim, M. (2007). Synthesis of band-gap-reduced p-type ZnO films by Cu incorporation. *Journal of Applied Physics*, 102, 023517.
- Akhtar, M. S., Khan, M. A., Jeon, M. S., & Yang, O. B. (2008). Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 53(27), 7869-7874.
- Akman, E. (2020). Enhanced photovoltaic performance and stability of dye-sensitized solar cells by utilizing manganese-doped ZnO photoanode with europium compact layer. *Journal of Molecular Liquids*, 317(1), 114223.
- Aksoy, S., Gorgun, K., Caglar, Y., & Caglar, M. (2019). Effect of loading and standby time of the organic dye N719 on the photovoltaic performance of ZnO based DSSC. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 181-186.
- Alferov, Z. I., Andreev, V. M., Kagan, M. B., Protasov, I. I., & Trofim, V. G. (1971). Solar-energy converters based on pn Al_xGa_{1-x}As-GaAs heterojunctions. *Sov. Phys. - Semicond.*, 4(12).
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3), 2283-2292.
- Ali, A. S. (2020). Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. A. S. Ali içinde, *Nanotechnology and the Environment*. Intech Open.
- Anta, J. A., Guillen, E., & Tena-Zaera, R. (2012). ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 116(21), 11413-11425.

- Araki, K., Kondo., M., Uozumi, H., Kemmoku, Y., Egami, T., Hiramatus, M., Siefer, G. (2004). A 28% efficient, 400X and 200 Wp concentrator module. *In Proceedings of the 19th European PVSEC*, (s. 2495-2498). Paris.
- Ashoka, S., Chithaiah, P., Tharamani, C. N., & Chandrappa, G. T. (2010). Synthesis and characterisation of microstructural α -Mn₂O₃ materials. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5(4), 285-293.
- Avci, B., Caglar, Y., & Caglar, M. (2019). Controlling of surface morphology of ZnO nanopowders via precursor material and Al doping. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 99, 149-158.
- Bai, Y., Cao, Y., Zhang, J., Wang, M., Li, R., Wang, P., Grätzel, M. (2008). High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts. *Nature Materials*, 7(8), 626-630.
- Bamiduro, F., Ward, M. B., Brydson, R., & Milne, S. J. (2014). Hierarchical Growth of ZnO Particles by a Hydrothermal Route. *J. Am. Ceram. Soc.*, 97(5), 1619–1624.
- Barbe, C. J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzenmann, F., Shklover, V., & Gratzel, M. (1997). Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(12), 3157–3171.
- Baronetti, A. I., Scelza, O. A., Castro, A. A., Corbera'n, V. C., & Fierro, J. L. (1990). Structure of unpromoted and alkali-metal promoted MnO_x-based catalysts for oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis*, 61(1), 311-328.
- Barrett, C. S., & Massalski, T. B. (1953). *Structure of Metals*. London: McGraw-Hill Publishing Company Ltd.
- Becquerel, M. E. (1839). Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 9, 561-567.
- Bisquert, J., Cahen, D., Hodes, G., Rühle, S., & Zaban, A. (2004). Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 108(24), 8106-8118.

- Blakemore, J. S. (1985). *Solid State Physics, 2nd ed.* . Cambridge: Cambridge University Press.
- Bloch, F. (1928). Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Z. Phys*, 52, 555-600.
- Borbón, S., Lugo, S., Pourjafari, D., Aguilar, N. P., Oskam, G., & López, I. (2020). Open-Circuit Voltage (VOC) Enhancement in TiO₂-Based DSSCs: Incorporation of ZnO Nanoflowers and Au Nanoparticles. *ACS Omega*, 5(19), 10977-10986.
- Brock, D. C. (2007). Germanium and single crystal transistors. *Chemical Heritage Foundation*, 24(1).
- Business of photonics. (2018). *Alta sets flexible solar record with 29.1% GaAs cell*. <https://optics.org/news/9/12/19> adresinden alındı
- Carlson, D. E., & Wronski, C. R. (1976). Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 28(11), 671-673.
- Chakma, S., & Moholkar, V. (2015). Investigation in mechanistic issues of sonocatalysis and sonophotocatalysis using pure and doped photocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 287-299.
- Chang, W.-C., Lee, C.-H., Yu, W.-C., & Lin, C.-M. (2012). Optimization of dye adsorption time and film thickness for efficient ZnO dye-sensitized solar cells with high at-rest stability. *Nanoscale Research Letters*, 7(688).
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. (1957). *United States Patent No. US2780765A*.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- Chen, C.-Y., Wang, M., Li, J.-Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C.-h., Grätzel, M. (2009). Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 3(10), 3103–3109.

- Chen, J., Wu, J., Lei, W., Song, J. L., Deng, W. Q., & Sun, X. W. (2010). Co-sensitized quantum dot solar cell based on ZnO nanowire. *Appl. Surf. Sci.*, 256(24), 7438–7441.
- Chen, M., Wang, X., Yu, Y. H., Pei, Z. L., Bai, X. D., Sun, C., Wen, L. S. (2000). X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 158(1-2), 134-140.
- Chen, S. W., Lee, J. M., Lu, K. T., Pao, C. W., Lee, J. F., Chan, T. S., & Chen, J. M. (2010). Band-gap narrowing of TiO₂ doped with Ce probed with x-ray absorptionspectroscopy. *Applied Physics Letters*, 97, 012104.
- Chien-Te, H., Lin, C.-Y., & Jia-Yi, L. (2011). High reversibility of Li intercalation and de-intercalation in MnO-attached graphene anodes for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8861-8867.
- Choi, J.-W., Kang, H., Lee, M., Kang, J. S., Kyeong, S., Yang, J.-K., Sung, Y.-E. (2014). Plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells using SiO₂ spheres decorated with tightly assembled silver nanoparticles. *RSC Advances*, 4(38), 19851-19855.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- Çakar, S., & Özacar, M. (2016). Fe–tannic acid complex dye as photo sensitizer for different morphological ZnO based DSSCs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 163(15), 79-88.
- Das, A., Wary, R. R., & Nair, R. G. (2020). Cu modified ZnO nanoflakes: An efficient visible light-driven photocatalyst and a promising photoanode for dye sensitized solar cell (DSSC). *Solid State Sciences*, 104, 106290.
- Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H., & Ng, A. M. (2012). ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6526-6535.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., & Lokhande, C. D. (2010). A novel chemical synthesis of Mn₃O₄ thin film and its stepwise conversion into birnessite MnO₂ during super capacitive studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647(1), 60-65.

- Durr, M., Rosselli, S., Yasuda, A., & Nelles, G. (2006). Band-Gap Engineering of Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 110, 21899-21902.
- Einstein, A. (1917). The quantum theory of radiation. *Physikalische Zeitschrift*, 18, 121-128.
- Elilarassi, R., & Chandrasekaran, G. (2010). Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21, 1168-1173.
- Fan, J. C., & Goodenough, J. B. (1977). X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. *Journal of Applied Physics*, 48, 3524-3531.
- Faraday, M. (1834). *On electrical decomposition* (Cilt 129). The Royal Society.
- Fraas, L. M. (2012). Mirrors in space for low-cost terrestrial solar electric power at night. *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (s. 2862–2867).
- Fraas, L. M. (2014). *Low-Cost Solar Electric Power*. New York: Springer.
- Fraas, L. M., Kuryla, M. S., Pietila, D. A., Sundaram, V. S., Gruenbaum, P. E., Avery, J. E., Samuel, C. (1992). Advanced photovoltaic power systems using tandem GaAs/GaSb concentrator modules. *Proceedings of the Lunar Materials Technology Symposium*.
- Fraas, L., & Knechtli, R. (1978). Design of High Efficiency Monolithic Stacked Multijunction Solar Cells. *13th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (s. 886).
- Fraas, L., Avery, J., Sundaram, V., Dinh, V., Davenport, T., Yerkes, J., Emery, K. (1990). Over 35% efficient GaAs/GaSb stacked concentrator cell assemblies for terrestrial applications. *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*.
- Friedman, D. J., Kurtz, S. R., Bertness, K. A., Kibbler, A. E., Kramer, C., & Olson, J. M. (1995). Accelerated publication 30.2% efficient GaInP/GaAs monolithic two-terminal tandem concentrator cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 3(1), 47-50.

- Fu, M., Li, Y., Wu, S., Lu, P., Liu, J., & Dong, F. (2011). Sol–gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258(4), 1587-1591.
- G.Thennarasu, & A.Sivasamy. (2013). Metal ion doped semiconductor metal oxide nanosphere particles prepared by soft chemical method and its visible light photocatalytic activity in degradation of phenol. *Powder Technology*, 250, 1-12.
- Gerischer, H., Michel-Beyerle, M. E., Rebentrost, F., & Tributsch, H. (1968). Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. *Electrochim. Acta*, 13(6), 1509–1515.
- Giribabu, L., Singh, V. K., Jella, T., Soujanya, Y., Amat, A., Angelis, F. D., Nazeeruddin, M. K. (2013). Sterically demanded unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 98(3), 518-529.
- Goldstein, J., Yakupov, I., & Breen, B. (2010). Development of large area photovoltaic dye cells at 3GSolar. *Sol. energy Mater. Sol. cells*, 94(4), 638-641.
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 68, 234–246.
- Gong, K. S., & Liang, J. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16(8), 5848–5860.
- Gratzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344.
- Grätzel, M. (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.*, 44(20), 6841–6851.
- Hagfeldt, A., & Gratzel, M. (1995). Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.*, 95(1), 49-68.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, 110(11), 6595–6663.

- Hamann, T. W., Jensen, R. A., Martinson, A. B., Ryswyk, H. V., & Hupp, J. T. (2008). Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 66-78.
- Hao, S., Wu, J., Huang, Y., & Lin, J. (2006). Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy*, 80(2), 209-214.
- Hara, K., Sato, T., Katoh, R., Furube, A., Ohga, Y., Shinpo, A., Arakawa, H. (2003). Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 107(2), 597-606.
- Hinsch, A., Brandt, H., Veurman, W., Hemming, S., Nittel, M., Würfel, U., Fichter, K. (2009). Dye solar modules for facade applications: Recent results from project ColorSol. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7), 820-824.
- Hook, J. R., & Hall, H. E. (2001). *Solid state physics 2nd Edition*. John Wiley & Sons Ltd.
- http-1. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/renewable-capacity-growth-between-2019-and-2024-by-technology> (Erişim tarihi: 15.11.2020)
- http-2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Telstar> (Erişim tarihi: 01.04.2020)
- http-3. <https://www.computerhistory.org/tdih/july/10/> (Erişim tarihi: 01.04.2020)
- http-4. <https://solarbuildermag.com/news/researchers-exceed-the-theoretical-limit-of-silicon-solar-cells-hit-30-2-percent/> (Erişim tarihi: 01.04.2020)
- http-5. https://en.wikipedia.org/wiki/1973_oil_crisis (Erişim tarihi: 29.03.2020)
- http-6. http://www.vintagecalculators.com/html/calculator_time-line.html (Erişim tarihi: 29.03.2020)
- http-7. https://tr.wikipedia.org/wiki/Soyuz_1 (Erişim tarihi: 30.03.2020)
- http-8. http://en.wikipedia.org/wiki/German_Renewable_Energy_Act (Erişim tarihi: 31.03.2020)
- http-9. https://en.wikipedia.org/wiki/Suntech_Power (Erişim tarihi: 31.03.2020)
- http-10. <https://arena.gov.au/news/arena-supports-another-solar-world-record/> (Erişim tarihi: 30.03.2020)

- http-11.<https://www.iea.org/reports/tracking-power-2019/solar-pv> (Erişim tarihi: 31.03.2020)
- http-12.<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy.html> (Erişim tarihi: 31.03.2020)
- http-13.<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> adresinden alındı (Erişim tarihi: 01.04.2020)
- http-14.https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_spectrum (Erişim tarihi: 21.10.2020)
- http-15.<https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/sem-types-electrons-and-the-information-they-provide> (Erişim tarihi: 18.08.2020)
- Hu, D., Liu, X., Deng, S., Liu, Y., Feng, Z., Han, B., Wang, Y. (2014). Structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films with the different dopant concentrations. *Physica E*, 61, 14-22. doi:10.1016/j.physe.2014.03.007
- Jean, J., Brown, P. R., Jaffe, R. L., Buonassisi, T., & Bulović, V. (2015). Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 8(4), 1200–1219.
- Jin, P., Zhang, X., Zhen, M., & Wang, J. (2016). MnO₂ nanotubes with graphene-assistance as low-cost counter-electrode materials in dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 6, 10938-10942. doi:10.1039/C5RA26995D
- Junpeng, W., Zeyan, W., Baibiao, H., Yandong, M., Yuanyuan, L., Xiaoyan, Q., Ying, D. (2012). Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(4), 2024-4030.
- K.C.Barick, Singh, S., M.Aslam, & D.Bahadur. (2010). Porosity and photocatalytic studies of transition metal doped ZnO nanoclusters. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134(1-3), 195-202.
- Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, 51(88), 15894–15897.

- Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.*, 177(1), 347–414.
- Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (2009). Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity. *Mater. Matters*, 4(4), 88-90.
- Kaneti, Y. V., Yue, J., Jiang, X., & Yu, A. (2013). Controllable Synthesis of ZnO Nanoflakes with Exposed (101 $\bar{0}$) for Enhanced Gas Sensing Performance. *J. Phys. Chem. C*, 117(25), 13153–13162.
- Kang, H. B., Chang, J., Koh, K., Lin, L., & Cho, Y. S. (2014). High Quality Mn-Doped (Na,K)NbO₃ Nanofibers for Flexible Piezoelectric Nanogenerators. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 10576-10582.
- Ke, N. H., Loan, P. T., Tuan, D. A., Dat, H. T., Tran, C. V., & Hung, L. V. (2017). The characteristics of IGZO/ZnO/Cu₂O:Na thin film solar cells fabricated by DC magnetron sputtering method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 379(1), 100-107.
- Kenning, T. (2018). *Alta Devices sets GaAs solar cell efficiency record at 29.1%, joins NASA space station testing*. PV Tech. <https://www.pv-tech.org/news/alta-devices-sets-gaas-solar-cell-efficiency-record-at-29.1-joins-nasa-space-station-testing>
- Kim, C. W., Suh, S. P., Choi, M. J., Kang, Y. S., & Kang, Y. S. (2013). Fabrication of SrTiO₃–TiO₂ heterojunction photoanode with enlarged pore diameter for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 1(38), 11820–11827.
- King, R. R., Law, D. C., Edmondson, K. M., Fetzer, C. M., Kinsey, G. S., Yoon, H., Karam, N. H. (2007). 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 183516.
- Kiomarsipour, N., & Razavi, R. S. (2014). Hydrothermal synthesis of ZnO nanopigments with high UV absorption and vis/NIR reflectance. *Ceramics International*, 40(7), 11261-11268.

- Kislyuk, V. V., & Dimitriev, O. P. (2008). Nanorods and nanotubes for solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(1), 131-148.
- Kittel, C. (1976). *Introduction to solid state physics. Fifth edition*. United Kingdom, Sussex: Wiley.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (8.baskı b.). United States of America: John Wiley and Sons, Inc.
- Ko, K. H., Lee, Y. C., & Jung, Y. J. (2005). Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2), 482-487.
- Kubelka, P., & Munk, F. (1931). Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. *Z. Techn. Phys.*, 12, 593-601.
- Kumar, S. G., & Rao, K. S. (2015). Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 3306-3351. doi:10.1039/c4ra13299h
- Kumbhar, D., Delekar, S., Kumbhar, S., Dhodamani, A., Harale, N., Nalawade, R., & Nalawade, A. (2021). Effect of Mn²⁺ Substitution into the Host Lattice of ZnO via sol-gel Route for Boosting the Dye-Sensitized Solar Cells Performance. *Chem. Pap.*
- Kuo, C.-H., Mosa, I. M., Thanneeru, S., Sharma, V., Zhang, L., Biswas, S., He, J. (2015). Facet-dependent catalytic activity of MnO electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Chemical Communications*, 51(27), 5951-5954.
- L. Fraas, J. A. (2006). Demonstration of a 33% efficient cassegrainian solar module. *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, (s. 679-682).
- Lee, C.-P., Lin, J.-C., Wang, Y.-C., Chou, C.-Y., Yeh, M.-H., Vittal, R., & Ho, K.-C. (2011). Synthesis of hexagonal ZnO clubs with opposite faces of unequal dimensions for the photoanode of dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 20999-21008.

- Lewis, N., Crabtree, G., Nozik, J. A., M. Wasielewski, R., Alivisatos, P., Kung, H., Nault, M. R. (2005). *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*. DOESC (USDOE Office of Science (SC)).
- Li, J. H., Shen, D. Z., Zhang, J. Y., Zhao, D. X., Li, B. S., Lu, Y. M., Fan, X. W. (2006). Magnetism origin of Mn-doped ZnO nanoclusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302(1), 118-121.
- Li, J., Liu, L., Yu, Y., Tang, Y., Li, H., & Du, F. (2004). Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO₂-Cu₂O particle composites with a novel electrochemical method. *Electrochemistry Communications*, 6(9), 940-943.
- Li, W., Wang, G., Chen, C., Liao, J., & Li, Z. (2017). Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn²⁺ and Co²⁺ Ions. *Nanomaterials*, 7(1), 20.
- Lin, C.-Y., Lai, Y.-H., Chen, H.-W., Chen, J.-G., Kung, C.-W., Vittala, R., & Ho, K.-C. (2011). Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3448-3455.
- Liu, B., & Zeng, H. C. (2003). Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(15), 4430-4431.
- Loo, R., Knechtli, R., & Kamath, S. (1978). Electron and Proton Degradation in AlGaAs-GaAs Solar Cells. *13th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (s. 562).
- M. Grätzel. (2006). Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells. *Comptes Rendus Chim.*, 9(5-6), 578-583.
- Major, S., Kumar, S., Bhatnagar, M., & Chopra, K. (1986). Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 49(7), 394-396.
- Martin, R. (2016). *First Solar's Cells Break Efficiency Record*. MIT Technology Review. <https://www.technologyreview.com/s/600922/first-solars-cells-break-efficiency-record/> adresinden alındı
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F., Ashari-Astani, N., . . . Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved

- through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242-247.
- Matsumura, M., Matsudaira, S., Tsubomura, H., Takata, M., & Yanagida, H. (1980). Dye sensitization and surface structures of semiconductor electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(3), 415-421.
- Mehmood, B., Khan, M. I., Iqbal, M., Mahmood, A., & Al-Masry, W. (2021). Structural and optical properties of Ti and Cu co-doped ZnO thin films for photovoltaic applications of dye sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 45, 2445-2459.
- Mehmood, U., Rahman, S., Harrabi, K., Hussein, I. A., & Reddy, B. V. (2014). Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells, vol. 2014, p. 974782, 2014. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014, 974782.
- Meyer, B., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P., Ronning, C. (2012). Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Phys. Status Solidi B*, 249, 1487-1509.
- Mou, J., Zhang, W., Fan, J., Deng, H., & Chen, W. (2011). Facile synthesis of ZnO nanobullets/nanoflakes and their applications to dye-sensitized solar cells,” *J. Alloys Compd.*, 509(3), 961–965.
- Munkhbayar, B., Dorjderem, M., Sarangerel, D., & Ochirkhuyag, B. (2013). Effect of N719–Dye Adsorption Into Composition of Different Sized TiO₂ Films for Photovoltaic Performance of the Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 5(7), 741-749.
- Mustapha, S., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Shuaib, D. T., Mohammed, A. K., & Sumaila, A. (2019). Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 10(4), 45013.
- Navas, J., Fernández-Lorenzo, C., Aguilar, T., Alcántara, R., & Martín-Calleja, J. (2012). Improving open-circuit voltage in DSSCs using Cu-doped TiO₂ as a semiconductor. *Phys. Status Solidi A*, 209, 378-385.

- Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Gratzel, 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(14), 6382-6390.
- Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., Gratzel, M. (2001). Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(8), 1613–1624.
- Nazeeruddin, M. K., T.Bessho, Cevey, L., Ito, S., Klein, C., Angelis, F. D., M.Gratzel. (2007). A high molar extinction coefficient charge transfer sensitizer and its application in dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185(2-3), 331-337.
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–740.
- Ozturk, T., Gulveren, B., Gulen, M., Akman, E., & Sonmezoglu, S. (2017). An insight into titania nanopowders modifying with manganese ions: A promising route for highly efficient and stable photoelectrochemical solar cells. *Solar Energy*, 157(15), 47-57.
- Pagliaro, M., Palmisano, G., Ciriminna, R., & Loddo, V. (2009). Nanochemistry aspects of titania in dye-sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 2(8), 838-844.
- Pankove, J. I. (1975). *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Cororation.
- Pashchanka, M., Hoffmann, R. C., Gurlo, A., Swarbrick, J. C., Khanderi, J., Engstler, J., Schneider, J. J. (2011). A molecular approach to Cu doped ZnO nanorods with tunable dopant content. *The Royal Society of Chemistry*, 40, 4307-4314.
- Peng, Y., Qin, S., Wang, W., & Xu, A. (2013). Fabrication of porous Cd-doped ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and stability. *CrystEngComm*, 15, 6518-6525.

- Polat, O., Coskun, M., Coskun, F. M., Durmus, Z., Caglar, M., & Turut, A. (2018). Os doped YMnO₃ multiferroic: A study investigating the electrical properties through tuning the doping level. *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 274-288.
- Puchert, M. K., Hartmann, A., Lamb, R. N., & Martin, J. W. (2011). Highly resistive sputtered ZnO films implanted with copper. *Journal of Materials Research*, 11(10), 2463-2469.
- R.Vittal, & Ho, K.-C. (2017). Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 920-935.
- Rajan, A. K., & Louis, C. (2020). Localized surface plasmon resonance of Cu-doped ZnO nanostructures and the material's integration in dye sensitized solar cells (DSSCs) enabling high open-circuit potentials. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154497.
- Ramgir, N. S., Mulla, I. S., & Pillai, V. K. (2006). Micropencils and Microhexagonal Cones of ZnO. *J. Phys. Chem. B*, 110(9), 3995-4001.
- Ramirez, A., Hillebrand, P., Stellmach, D., May, M. M., Bogdanoff, P., & Fiechter, S. (2014). Evaluation of MnO_x, Mn₂O₃, and Mn₃O₄ Electrodeposited Films for the Oxygen Evolution Reaction of Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(26), 14073-14081.
- Rehman, S., Ullah, R., Butt, A., & Gohar, N. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 560-569.
- Roose, B., Pathak, S., & Steiner, U. (2015). Doping of TiO₂ for sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8326-8349.
- Saleem, M., Fang, L., Shaukat, S., Ahmad, M., Raza, R., Akhtar, M., Abbas, G. (2015). Structural and photovoltaic characteristics of hierarchical ZnO nanostructures electrodes. *Applied Surface Science*, 334, 145-150.
- Sayama, K., Sugihara, H., & Arakawa, H. (1998). Photoelectrochemical properties of a porous Nb₂O₅ electrode sensitized by a ruthenium dye. *Chem. Mater.*, 10(12), 3825-3832.

- Sayyed, S. A., Beedri, N. I., Kadam, V. S., & Pathan, H. M. (2016). Rose bengal-sensitized nanocrystalline ceria photoanode for dye-sensitized solar cell application. *Bulletin of Materials Science*, 39(6), 1381-1387.
- Schuster, A. (1905). Radiation through a foggy atmosphere. *Astrophysical Journal*, 1, 1-22.
- Seung Hwan Ko, D. L. (2011). Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell. *Nano letters*, 11(2), 666-671.
- Shaislamov, U., Krishnamoorthy, K., Kim, S. J., Abidov, A., Allabergenov, B., Kim, S., Lee, H.-J. (2016). Highly stable hierarchical p-CuO/ZnO nanorod/nanobranched photoelectrode for efficient solar energy conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2253-2262.
- Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T., & Sharma, R. (2012). Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. *Physica B*, 407, 1223-1226.
- Solaronix. (2013). *High Performance Ruthenium Photo-Sensitizer for Dye Solar Cell Application*. 05 10, 2021 tarihinde https://www.solaronix.com/notes/Note_Ruthenizer_535-bisTBA.pdf adresinden alındı
- Stathatos, E. (2011). Dye Sensitized Solar Cells as an Alternative Approach to the Conventional Photovoltaic Technology Based on Silicon-Recent Developments in the Field and Large Scale Applications. L. A. Kosyachenko içinde, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices* (s. 471-492). InTech.
- Suh, D. I., Lee, S. Y., Kim, T. H., Chun, J. M., Suh, E. K., Yang, O. B., & Lee, S. K. (2007). The fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells with a branched structure of ZnO nanowires. *Chemical Physics Letters*, 442(4-6), 348-353.
- Suliman, A. E., Tang, Y., & Xu, L. (2007). Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91(18), 1658-1662.

- T.Ibn-Mohammed, S.C.L.Koh, Reaney, I. M., Acquaye, A., Schileo, G., Mustapha, K. B., & Greenough, R. (2017). Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1321-1344.
- T.Ivanova, A.Harizanova, T.Koutzarova, & B.Vertruyen. (2010). Study of ZnO sol–gel films: Effect of annealing. *Materials Letters*, 64(10), 1147-1149.
- Tan, B., Toman, E., Li, Y., & Wu, Y. (2007). Zinc stannate (Zn_2SnO_4) dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(14), 4162-4163.
- Thangaraju, B. (2002). Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO_2 thin films from SnCl_2 precursor. *Thin Solid Films*, 402(1), 71–78.
- Thomas, K. R., Singh, P., Baheti, A., Hsu, Y.-C., Ho, K.-C., & Lin, J. T. (2011). Electro-optical properties of new anthracene based organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Dye. Pigment.*, 91(1), 33-43.
- Tian, Y., Hu, C., Wu, Q., Wu, X., Li, X., & Hashim, M. (2011). Investigation of the fill factor of dye-sensitized solar cell based on ZnO nanowire arrays. *Applied Surface Science*, 258(1), 321-326.
- Toufiq, A. M., Hussain, R., Shah, A., Mahmood, A., Rehman, A., Khan, A., & Rahman, S. u. (2021). The influence of Mn doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 604, 412732.
- Tributsch, H. (1972). Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis. *Photochemistry and Photobiology*, 16(4), 261-269.
- Tributsch, H., & Calvin, M. (1971). Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemical reactions of chlorophylls. *Photochemistry and Photobiology*, 14(2), 95-112.
- Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., & Amamiya, T. (1976). Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature*, 5559, 402–403.

- Ullaha, R., & Dutta, J. (2008). Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 194-200.
- Unni, G. E., Vineeth, V. N., Anjusree, G. S., Vadukumpully, S., Pillai, V. P., Nair, A. S., & Suresh, S. (2020). Photovoltaic Application of Rice Flake-Shaped ZnO Nanostructures. *Journal of Electronic Materials*, 49(5), 3290–3300.
- Vickerman, J., & Gilmore, I. S. (2011). *Surface analysis: the principal techniques*. John Wiley & Sons.
- Viswanatha, R., Sapra, S., Gupta, S. S., Satpati, B., Satyam, P. V., Dev, B. N., & Sarma, D. D. (2004). Synthesis and Characterization of Mn-Doped ZnO Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 108(20), 6303-6310.
- Wang, C., Wu, D., Wang, P., Ao, Y., Hou, J., & Qian, J. (2015). Effect of oxygen vacancy on enhanced photocatalytic activity of reduced ZnO nanorod arrays. *Applied Surface Science*, 325, 112-116.
- Wang, M., Grätzel, C., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2012). Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5(11), 9394–9405.
- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Nazeeruddin, M. K., Sekiguchi, T., & Grätzel, M. (2003). A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nat. Mater.*, 2(6), 402-407.
- Wang, Q., Campbell, W. M., Bonfantani, E. E., Jolley, K. W., Officer, D. L., Walsh, P. J., Grätzel, M. (2005). Efficient Light Harvesting by Using Green Zn-Porphyrin-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. *J. Phys. Chem. B*, 109(32), 15397-15409.
- Wang, Y., Tang, W., & Zhang, L. (2015). Crystalline Size Effects on Texture Coefficient, Electrical and Optical Properties of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films. *J. Mater. Sci. Technol.*, 31(2), 175–181.
- Wanger, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., & Muilenberg, G. E. (1981). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota, USA.: Perkin-Elmer Corp.

- Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2003). *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Wiley & Sons.
- Weinberg, S. (2003). *The discovery of subatomic particles (revised edition)*. Cambridge University Press,.
- Wilson, A. H. (1931). The theory of electronic semi-conductors. *Proceedings of the Royal Society of London*, 134(823), 277-287.
- Wirunmongkol, T., O-Charoen, N., & Pavasupree, S. (2013). Simple Hydrothermal Preparation of Zinc Oxide Powders Using Thai Autoclave Unit. *Energy Procedia*, 34, 801-807.
- Woodall, J. M., & Hovel, H. J. (1972). High-efficiency Ga_{1-x}Al_xAs–GaAs solar cells. *Applied Physics Letters*, 21(8), 379-381.
- Wu, C., Qiao, X., Chen, J., Wang, H., Tan, F., & Li, S. (2006). A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 60(15), 1828-1832.
- Wu, C., Shen, L., Yu, H., Zhang, Y.-C., & Huang, Q. (2012). Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 74, 236-238.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, 115(5), 2136–2173.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Wei, Y. (2017). Counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, 46(19), 5975–6023.
- Wu, J., Li, Y., Tang, Q., Yue, G., Lin, J., Huang, M., & Meng, L. (2014). Bifacial dye-sensitized solar cells: A strategy to enhance overall efficiency based on transparent polyaniline electrode. *Scientific Reports*, 4(1), 4028.
- Würfel, P. (2005). *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co KgaA.
- Xia, Y., Xiao, Z., Dou, X., Huang, H., Lu, X., Yan, R., Tao, X. (2013). Green and Facile Fabrication of Hollow Porous MnO/C Microspheres from Microalgae for Lithium-Ion Batteries. *ACS nano*, 7(8), 7083-7092.

- Xu, C., Liu, Y., Xu, G., & Wang, G. (2002). Preparation and characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of Cu_2O_4 precursor. *Materials Research Bulletin*, 37, 2365-2372.
- Xue, H., Chen, Y., Xu, X., Zhang, G., Zhang, H., & Ma, S. (2009). X-ray diffraction spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of Cu-doped ZnO film. *Physica E*, 41(5), 788-791.
- Y. Yang, Y. L. (2013). Shape control of colloidal Mn doped ZnO nanocrystals and their visible light photocatalytic properties. *Nanoscale*, 5, 10461-10471.
- Yang, Z., Gao, S., Li, T., Liu, F.-Q., Ren, Y., & Xu, T. (2012). Enhanced Electron Extraction from Template-Free 3D Nanoparticulate Transparent Conducting Oxide (TCO) Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells,” , vol. 4, no. 8, pp. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4(8), 4419–4427.
- Yu, J., & Yu, X. (2008). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow spheres. *Environ. Sci. & Technology*, 42(13), 4902–4907.
- Zarate, R. A., Hevia, F., Fuentes, S., Fuenzalida, V. M., & Zuniga, A. (2007). Novel route to synthesize CuO nanoplatelets. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4), 1464-1469.
- Zhang, Q., Chou, T., Russo, B., Jenekhe, S., & Cao, G. (2008). Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie*, 120(13), 2436-2440.
- Zhang, Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X., & Cao, G. (2009). ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.*, 21(41), 4087-4108.
- Zheng, H., Tachibana, Y., & Kalantar-Zadeh, K. (2010). Dye-sensitized solar cells based on WO_3 . *Langmuir*, 26(24), 19148–19152.
- Zheng, J. H., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11), 5083-5087. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.025
- Zhongwei, G., Chenglei, W., Chen, T., Zhiyan, C., Tong, W., Liang, G., Jianqiang, L. (2021). Preparation of Cu-doped ZnO nanoparticles via layered double hydroxide

and application for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 150, 109833.

Zhou, W., Zhao, B., Shen, P., Jiang, S., Huang, H., Deng, L., & Tan, S. (2011). Multi-alkylthienyl appended porphyrins for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 91(3), 404-412.

Zhuang, S., Lu, M., Zhou, N., Zhou, L., Lin, D., Peng, Z., & Wu, Q. (2019). Cu modified ZnO nanoflowers as photoanode material for highly efficient dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 294(20), 28-37.



EKLER

Tezinizin bu bölümünü dipnot olarak verilmesi uygun olmayan uzunluktaki açıklamalar, tablolar, etik kurul izni gibi bilgi ve belgeleri içerecek şekilde kullanabilirsiniz.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Halil EŞGİN

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Eskişehir Cumhuriyet Lisesi, 2005

Lisans: Anadolu Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2011

Yükseklisans: Anadolu Üniversitesi, Katıhal Fiziği Bilim Dalı, 2014

Mesleki Deneyim:

Bartın Üniversitesi, Öğretim Görevlisi, 2014-2019

Çukurova Üniversitesi, Öğretim Görevlisi, 2019-devam ediyor

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

• Alp E., Araz E. C., Buluç A. F., Güner Y., Değer Y., Eşgin E., Dermenci K. B., Kazmanlı M. K., Turan S., Genç A., “Mesoporous nanocrystalline ZnO microspheres by ethylene glycol mediated thermal decomposition”, Advanced Powder Technology, 2018, Volume 29, Issue 12, 3455-3461.

• Alp, E., Eşgin, H., Kazmanlı, M. K., Genç, A. “Synergetic activity enhancement in 2D CuO-Fe₂O₃ nanocomposites for the photodegradation of rhodamine B”, Ceramics International, 2019, Volume 45, Issue 7, 9174-9178.

• Shashanka, R., Esgin, H., Yilmaz, V. M., & Caglar, Y. “Fabrication and characterization of green synthesized ZnO nanoparticle based dye-sensitized solar cell”, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2020, Volume 5, Issue 2, 185-191.

• Esgin H., Caglar Y., Caglar M., “Photovoltaic performance and physical characterization of Cu doped ZnO nanopowders as photoanode for DSSC”, Journal of Alloys and Compounds, 2022, 890, 161848.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- Eşgin H., Çağlar Y. “The effect of morphology of photoanode on photovoltaic properties of ZnO-DSSC”, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2020, 10 (1), 378-390.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceeding) basılan sözlü bildiriler

- Akıncı S., Çinkayalar Ö., Eşgin H., Zor M., Aybek A.Ş., Turan E., Kul M., “CdS ve CdO Filmlerinin Kimyasal Banyo Depolama Yöntemiyle Elde Edilmesi,” 28th International Physics Congress, Abstract Book, Bodrum-Turkey, 06-09 September, 2011.

- Eşgin H., “Investigation On Combining Electrochromic Devices And Organic Solar Cells And Their Application Areas: A Review”, 2nd International Conference on Engineering and Natural Science, Abstract Book, Saraybosna, Bosna-Hersek, 24-28 Mayıs 2016.

- Eşgin H., Turan E., “Structural and Optical Properties of Cobalt Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis Method”, Thirteenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2016), Sendai, Japonya, 10–12 Ekim 2016.

- Eşgin H., Çağlar Y., “Effect of electrode dipping temperature on efficiency in dye sensitive solar cell with ZnO electrode”, International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EURASIANSCIENTECH 2018), Ankara, Turkey, 22-23 Kasım 2018 (Tam metin).

- Eşgin H., Çağlar Y., “Effect of Sensitization Time On Photovoltaic Performance of ZnO Based DSSCs”, 5th International conference on materials science and nanotechnology for next generation (MSNG2018), in Cappadocia, Nevşehir, Turkey, 04-06 October 2018 (Tam metin).

- Eşgin H., Çağlar Y., “Dye sensitive solar cells based on Mn-doped ZnO photoelectrodes”, 6th International conference on materials science and nanotechnology for next generation (MSNG2019), in Niğde, Turkey, 16-18 October 2019 (Tam metin).

- Eşgin H., Çağlar Y., “Cu: ZnO-DSSC Fabrication and Characterization”, 6th International conference on materials science and nanotechnology for next generation (MSNG2019), in Niğde, Turkey, 16-18 October 2019 (Tam metin).

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceeding) basılan poster bildiriler

• Esgin H., Turan E., “Investigation of Some Physical Properties Of Cobalt Oxide Films Produced By Spray Pyrolysis Technique”, 8th International Conference on Surfaces, Coating and Nanostructured Materials, Abstract Book, Granada, Spain, 22-25 September 2013.

• Esgin H., Alp E., Genç A., Çağlar M., “Güneş Pili Uygulamaları için ZnO Yaprak Benzeri Nanoyapı Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi”, 23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (Uluslararası Katılımlı, Antalya, Türkiye, 19-21 Mayıs 2017.

• Esgin H., Çağlar Y., “ZnO Nanostructures: Hydrothermal Synthesis and Characterization”, The Internatinonal Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology in ÇEŞME/İZMİR (IMSMATEC’18) İzmir, Türkiye, 10-12 Nisan 2018.

• Emre Alp, Umut Savacı, Burak Tekin, Halil Eşgin, Savaş Sönmezoğlu, Servet Turan, Aziz Genç, “Hydrothermal synthesis of hematite nanostructures for photocatalytic applications”, International Conference On Renewable Energy 2018, Barcelona, SPAIN, 25-27 Nisan 2018.

• Emre Alp, Halil Eşgin, M. Kürşat Kazmanlı, Aziz Genç, “Effects of CuO Sacrified Template Amounts on The Morphologies Of Hematite (A-Fe₂O₃) Nanostructures for Photocatalytic Applications”, 3. Internatinonal Conference on Materials Science and Technology (IMSTEC’18) in Cappadocia, Nevşehir, Türkiye, 17-19 Eylül 2018.