Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Hidrotermal Yöntem İle Üretilen ZnO ve AZO Nanoyapılı Filmlerin Elektrokimyasal ve Korozyon Özellikleri

Orkun GÜLTEPE

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2024

Electrochemical and Corrosion Properties of ZnO and AZO Nanostructured Films Produced by Hydrothermal Method for Dye-Sensitized Solar Cells

Orkun GÜLTEPE

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

January 2024

Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Hidrotermal Yöntem İle Üretilen ZnO ve AZO Nanoyapılı Filmlerin Elektrokimyasal ve Korozyon Özellikleri

Orkun GÜLTEPE

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Ferhunde ATAY

“Bu Tez Tübitak tarafından 122F285 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

“YÖK 100/2000 Doktora Bursiyeri - Yenilenebilir Enerji Kaynakları Teknolojileri”

Ocak 2024

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalı Doktora öğrencisi **Orkun GÜLTEPE**'nin DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Hidrotermal Yöntem İle Üretilen ZnO ve AZO Nanoyapılı Filmlerin Elektrokimyasal ve Korozyon Özellikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ferhunde ATAY

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye: Prof. Dr. Emre GÜR

Üye: Prof. Dr. Ahmet Şenol AYBEK

Üye: Prof. Dr. Evren TURAN

Üye: Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……..…….. tarih ve ……..…… sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. ....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ferhunde ATAY danışmanlığında hazırlamış olduğum "Boya Duyarlı Güneş Hücreleri İçin Hidrotermal Yöntem İle Üretilen ZnO ve AZO Nanoyapılı Filmlerin Elektrokimyasal ve Korozyon Özellikleri" başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 11/01/2024

Orkun GÜLTEPE

İmza

ÖZET

Boya duyarlı güneş hücreleri düşük maliyetli üçüncü nesil güneş hücreleri grubuna ait ince film temelli aygıtlardır. Bu aygıtlarda fotoanot malzemesi boyayı destekleme, foton soğurma ve elektron taşınımı süreçlerinde özel bir öneme sahiptir. Birçok teknolojik uygulamada yaygın kullanım potansiyeli olan ZnO nanoçubuk dizileri fotoanot olarak dikkat çekici malzemelerdir. Ancak ZnO temelli boya duyarlı güneş hücrelerinin performanslarını artırmak için ZnO nanoçubuk dizilerinin kontrollü olarak büyütülmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında amacımız hidrotermal öncül çözeltilerin hazırlanmasında hekzametilentetramin ve hekzametilentetramin-hekzametilendiamin ligant karışımı kullanarak özgün katkısız ve sabit oranda Al katkılı ZnO nanoçubuk dizilerini kontrollü nanoyapı üretme imkânı sağlayan hidrotermal yöntem ile büyütmek ve fotoanot olarak kullanım potansiyellerini araştırmaktır. Tez kapsamında katkısız ve Al-katkılı ZnO nanoçubuk dizilerinin üretimi iki aşamalı bir süreçle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle FTO alttaşlar üzerine aynı üretim parametrelerinde sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile ZnO tohum tabakaları üretilmiş ve ardından üzerlerine hidrotermal yöntem ile nanoyapılı filmler büyütülmüştür. Ayrıca, katkısız ve Al-katkılı ZnO nanoçubuk dizilerinin özellikleri literatürden farklı olarak hekzametilentetramin-hekzametilendiamin ligant karışımı kullanılarak da modifiye edilmiştir. Tüm nanoyapılı filmlerin fotoanot olarak kullanım potansiyellerini araştırmak için standart analizleri (XRD, UV/Vis Spektrofotometri, AFM, FESEM-EDS) yapılmış ve N719 boya yüklenme kapasiteleri, korozyon dirençleri, yük transfer kinetikleri ve difüzyon mekanizmaları ileri analiz teknikleri (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, korozyon ve boya yükleme testleri) kullanılarak incelenmiştir. Tüm analizler değerlendirilerek, hidrotermal öncül çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ligantların ve Al katkı elementinin, aynı özelliklere sahip ZnO tohum tabakaları üzerine büyütülen ZnO nanoçubuk dizilerinin yapısal, optik, yüzey ve elektrokimyasal özellikleri yanında korozyon direnci ve boya yükleme kapasiteri üzerinde güçlü bir etki yarattığı saptanmıştır. Ayrıca katkısız ZnO nanoyapılı filmlerin fotoanot olarak kullanım potansiyellerini sınırlayan faktörlerin, sabit oranda Al elementi katkılanarak ve/veya hekzametilentetramin-hekzametilendiamin ligant karışımı kullanılarak minimize edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: DSSC, ZnO, AZO, Elektrokimyasal analiz, Korozyon, Boya yükleme.

SUMMARY

Dye-sensitized solar cells are thin-film-based devices belonging to the low-cost third-generation solar cells group. In these devices, the photoanode material has special importance in the processes of dye support, photon absorption and electron transport. ZnO nanorod arrays, which have the potential for widespread use in many technological applications, are remarkable materials as photoanodes. However, to increase the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells, controlled growth of ZnO nanorod arrays and improvement of their properties are required. Our aim in this thesis is to grow unique undoped and constant Al-doped ZnO nanorod arrays with a hydrothermal method, which allows controlled nanostructure production, by using hexamethylenetetramine and hexamethylenetetramine-hexamethylenediamine ligand mixture in the preparation of hydrothermal precursor solutions, and to investigate their potential usage as photoanodes. Within the scope of the thesis, the production of undoped and Al-doped ZnO nanorod arrays was carried out in a two-stage process. First of all, ZnO seed layers were produced on FTO substrates with the sol-gel spin coating technique under the same production parameters, and then nanostructured films were grown on them with the hydrothermal method. Additionally, the properties of undoped and Al-doped ZnO nanorod arrays were modified using hekzametilentetramin-hekzametilendiamin ligand mixture, unlike the literature. To investigate the potential usage of all nanostructured films as photoanode, standard analyzes (XRD, UV/Vis Spectrophotometry, AFM, FESEM-EDS) were performed and N719 dye loading capacities, corrosion resistance, charge transfer kinetics and diffusion mechanisms were analyzed by using advanced analysis techniques (Electrochemical impedance spectroscopy, corrosion and dye loading tests). By evaluating all analyses, it was determined that the ligands and Al incorporation element used in the preparation of hydrothermal precursor solutions had a strong effect on the structural, optical, surface and electrochemical properties, as well as corrosion resistance and dye loading capacities of ZnO nanorod arrays grown on ZnO seed layers with the same properties. Besides, it was concluded that the factors that limit the potential of undoped ZnO nanostructured films as photoanode can be minimized by doping Al element at a constant rate and/or using hexamethylenetetramine-hexamethylenediamine ligand mixture.

Keywords: DSSC, ZnO, AZO, Electrochemical analysis, Corrosion, Dye loading.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 122F285 no'lu "Boya ile Aktiflenmiş Güneş Hücreleri için ZnO Nanoyapıların Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı proje kapsamında desteklenmiştir.

Doktora eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenerek bilimsel yaklaşımı ve önerileri ile beni yönlendiren, motive eden, bilimsel deneyimlerini ve zengin bilgi birikimini paylaşan, YÖK 100/2000 doktora bursiyeri olarak yenilenebilir enerji kaynakları teknolojileri alt alanında tez konumun dışında farklı konularda bilimsel faaliyetlerde bulunmama katkı sağlayan, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ferhunde ATAY' a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Gerek tez çalışmamda gerekse diğer akademik faaliyetlerimde yardımlarını ve bilimsel deneyimlerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ, Prof. Dr. Emre GÜR, Prof. Dr. Berrin DURAN, Doç. Dr. Salim EROL ve Arş. Gör. Uğur YORULMAZ' a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca lisansüstü eğitim hayatım boyunca destekleri ile yanımda olan ve bu yolda ilerlememe teşvik eden Sayın Prof. Dr. Yunus AKALTUN, Prof. Dr. Mehmet Ali YILDIRIM ve Arş. Gör. Melih ÖZDEN' e de teşekkür ederim.

Varlığı ile bana güç veren, akademik hayata yönlenmemde teşvik edici olan, maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen ve her daim her koşulda yanımda olan kıymetli anneme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……vi
SUMMARY……...……...vii
TEŞEKKÜR……..…..viii
İÇİNDEKİLER……...……..ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..... 3
3. MATERYAL VE YÖNTEM..... 14
3.1. Giriş..... 14
3.2. Sol-Jel Döndürerek Kaplama Tekniği..... 14
3.3. Hidrotermal Yöntem 17
3.4. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoçubuk Dizilerinin Üretimi 18
3.4.1. ZnO Tohum Tabakalarının Üretimi..... 20
3.4.2. 4 ve 6 Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoçubuk Dizilerinin Üretimi..... 23
3.5. Karakterizasyon Teknikleri..... 26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 36
4.1. Giriş..... 36
4.2. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Analizi..... 36
4.2.1. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yüzey Özellikleri..... 36
4.2.2. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yapısal Özellikleri..... 43
4.2.3. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri..... 51
4.2.4. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin EIS Analizleri..... 57
4.2.5. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Korozyon ve Boya Yükleme Testleri…… 60
4.3. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Analizi..... 70

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.3.1. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yüzey Özellikleri 70

4.3.2. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yapısal Özellikleri 77

4.3.3. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri 85

4.3.4. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin EIS Analizleri 90

4.3.5. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem ile Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Korozyon ve Boya Yükleme Testleri..... 93

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 102

5.1. Sonuç 102

5.2. Öneriler 107

KAYNAKLAR DİZİNİ 109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Tipik bir TiO_2 temelli DSSC aygıtının yapısı 5
2.2. DSSC aygıtlarının çalışma prensibi 5
3.1. Sol-jel kaplama tekniklrtinin şematik gösterimi 16
3.2. ZnO tohum tabakalarının ve ZnO nanoyapılı filmlerin üretimlerinde kullanılan cihazlar..... 19
3.3. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretim geometrisi 19
3.4. ZnO tohum tabakalarının üretim şeması 22
3.5. 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal öncül çözelti kullanılarak ZnO nanoyapılı filmlerin üretim şeması 24
3.6. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazının fotoğrafı 27
3.7. a) Shimadzu-SolidSpec-2500 UV-Vis Spektrofotometre cihazının fotoğrafı, b) OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı 28
3.8. Park Systems XE-100 model atomik kuvvet mikroskobunun fotoğrafı..... 29
3.9. Hitachi Regulus 8230 FESEM mikroskobu 30
3.10. Gamry Interface 1010E potentiostat/galvanostat/ZRA" cihazının fotoğrafı 31
3.11. Gözenekli elektrot arayüzü için bölgelerin sınıflandırılması 32
3.12. Genel bir iletim hattı modelinin şeması 32
3.13. BTO iletim hattı modeli 32
3.14. BTO-korozyon iletim hattı modeli 34
3.15. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan N719 boya çözeltileri için referans data eğrisi..... 35
4.1. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin FESEM görüntüleri 38
4.2. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin 15°' de alınan FESEM görüntüleri..... 39
4.3. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin AFM görüntüleri 42
4.4. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin XRD desenleri..... 45
4.5. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumu 53
4.6. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin $(\alpha h\upsilon)^2 \sim h\upsilon$ grafikleri 56
4.7. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri 59
4.8. BTO modelinin eşdeğer devresi 59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

4.9. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 61
4.10. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri 66
4.11. BTO-korozyon modelinin eşdeğer devresi 66
4.12. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerilerinden ayrılan boya moleküllerinin soğurma spektrumları 69
4.13. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan boyanın konsantrasyon değerleri 70
4.14. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin FESEM görüntüleri 72
4.15. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin 15°' de alınan FESEM görüntüleri 73
4.16. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin AFM görüntüleri 76
4.17. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin XRD desenleri 79
4.18. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumu 87
4.19. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin $(\alpha h\upsilon)^2 \sim h\upsilon$ grafikleri 89
4.20. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri 92
4.21. BTO modelinin eşdeğer devresi 92
4.22. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 95
4.23. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri 98
4.24. BTO-korozyon modelinin eşdeğer devresi 98
4.25. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerilerinden ayrılan boya moleküllerinin soğurma spektrumları 101
4.26. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan boyanın konsantrasyon değerleri 101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. 0,1 M solün hazırlanma reçetesi 20
3.2. Aynı solden ZnO filmlerinin üretim parametreleri 21
3.3. 4 katlı ZnO tohum tabakaları üzerine ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretiminde kullanılan hidrotermal öncül çözeltilerin hazırlanma reçetesi ve hidrotermal şartlar 25
3.4. 6 katlı ZnO tohum tabakaları üzerine ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretiminde kullanılan hidrotermal öncül çözeltilerin hazırlanma reçetesi ve hidrotermal şartlar 26
4.1. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin ortalama nanoçubuk uzunluk ve çapları 39
4.2. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EDS analizleri 40
4.3. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri 43
4.4. ZnO-TT-4K tohum tabakasının XRD desenine ait pik verileri 46
4.5. ZnO-HT-4K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 46
4.6. ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 47
4.7. AZO-HT-4K filminin XRD desenine ait pik verileri 48
4.8. AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 49
4.9. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin tane boyutu (D) ve makro gerilme ($<e>$) değerleri 50
4.10. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri 51
4.11 ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin optik bant aralığı ve tuzak enerji değerleri 57
4.12. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri 60
4.13. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik Tafel eğimi (β_a), katodik Tafel eğimi (β_c), korozyon hızı (V_{kh}) değerleri 62
4.14. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO-korozyon iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri 67
4.15. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin ortalama nanoçubuk uzunluk ve çapları 73
4.16 ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EDS analizleri 74
4.17. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri 77
4.18. ZnO-TT-6K tohum tabakasının XRD desenine ait pik verileri 80
4.19. ZnO-HT-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 80
4.20. ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 81
4.21. AZO-HT-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 82
4.22. AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri 83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

4.23. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin tane boyutu (D) ve makro gerilme ($<e>$) değerleri 84
4.24. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri 85
4.25 ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin optik bant aralığı ve tuzak enerji değerleri 90
4.26. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri 93
4.27. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik Tafel eğimi (β_a), katodik Tafel eğimi (β_c), korozyon hızı (V_{kh}) değerleri 96
4.28. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO-korozyon iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri 99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
μ	Mikro
β	Yarıpik genişliği
D	Tane boyutu
<e>	Makro gerilme
d	Düzlemler arası mesafe (Ölçülen)
d_0	Düzlemler arası mesafe (PDF)
I/I_0	Bağıl şiddet
hkl	Miller indisleri
2θ	Kırınım açısı
Zn	Çinko
F	Flor
Ga	Galyum
N	Azot
Sn	Kalay
Mg	Magnezyum
Ti	Titanyum
Ag	Gümüş
La	Lantan
Ce	Seryum
Sm	Samaryum
Gd	Gadalayum
Nd	Neodimyum
Mn	Mangan
Ni	Nikel
Zn_i	Aradurum çinko
V_O	Oksijen boşluğu
Al_{Zn}	Al yer değiştirme nokta kusuru
V_{Zn}	Çinko boşluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
V	Volt
s	Saniye
fs	femtosaniye
ps	pikosaniye
A	Soğurma
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
α	Soğurma katsayısı
hv	Foton enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_t	Tuzak enerji aralığı
λ	Dalgaboyu
nm	Nanometre
R_{pv}	Pik-vadi pürüzlülük
R_a	Ortalama pürüzlülük
R_q	Rms pürüzlülük
Ω	Ohm
Z	Empedans
H	Hekzagonal
Å	Angstrom
eV	Elektron volt
meV	mili elektron volt
M	Molar
A	Gözenekli elektrotun dış yüzeyi ile elektrolit arasındaki arayüz
B	Elektrolit ve baz elektrot arasındaki arayüz
L	İletim hattının uzunluğu veya gözeneğin derinliği
χ_1	Gözenek içindeki elektrolitin empedansı
χ_2	Gözenekli elektrotun katı fazının empedansı
ζ	Aktif arayüz bölgesindeki empedans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Z_A	A arayüzünün empedansı
Z_B	B arayüzünün empedansı
r_m	Gözenek içindeki elektrolit direnci
r_k	Aktif arayüzdeki yük transfer direnci
q_m	Sabit faz elemanı
α_m	Aktif arayüzdeki nanoçubukların yüzey pürüzlülüğü
α_0	Elektrot ile elektrolit arasındaki pürüzlülük
Y_m	Sabit faz elemanı
R_{kor}	Korozyon direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
Y_0	Pasif ZnO tabakası-elektrolit ara yüzeyindeki sabit faz elemanı
Q	Sabit faz elemanı
V_{kor}	Korozyon potansiyeli
J_{kor}	Korozyon akım yoğunluğu
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_c	Katodik Tafel eğimi
V_{kh}	Korozyon hızı
I_{sc}	Kısa devre akımı
Al	Aliminyum
R_s	Çözelti direnci

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ANN	Aliminium nitrate nanohydrate
AZO	Al katkılı çinko oksit
AZO-HT-6K	Al-HMTA ligantı kullanılarak üretilen ZnO nanoyapılı ince film
AZO-HT-HD-6K	Al-HMTA-HMDA ligantı kullanılarak üretilen ZnO nanoyapılı film
BTO	Bisquert açık iletim hattı
DIS	Deiyonize su
EDS	Elementel analiz
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopi
FE-SEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu
FTO	Flor katkılı kalay oksit
HMTA	Hexamethylenetetramine
HMDA	Hexamethylenediamine
IPA	İzoproponal
MEA	Monoethanolamine
NREL	Uluslararası yenilenebilir enerji laboratuvarıKübik bor nitrür
PPL	Polipropiolakton
rpm	Dakikadaki devir sayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SILAR	Ardışık iyonik katman adsorpsiyonu ve reaksiyonu
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
XRD	X-ışını kırınımı
ZnO-TT-6K	ZnO tohum tabakası
ZnO-HT-6K	HMTA ligantı kullanılarak üretilen ZnO nanoyapılı ince film
ZnO-HT-HD-6K	HMTA-HMDA ligantı kullanılarak üretilen ZnO nanoyapılı film
ZnAc	Çinko asetat
ZAD	Çinko asetat dihidrat
ZNH	Çinko nitrat hexahydrate

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevreyi olumsuz yönde etkileyen, tükenme riski taşıyan ve fiyatları her geçen gün artan fosil yakıtlara alternatif olarak özellikle güneş enerjisinin kullanımı önem arz etmektedir. Güneş enerjisi üzerine yapılan çalışmalarda ise fotovoltaik güneş hücreleri ve bu aygıtlarda kullanılan yarıiletken filmler araştırma konuları olarak ön plana çıkmaktadır. Günümüzde farklı nesil güneş hücreleri geliştirilmesine rağmen; dönüşüm verimi, maliyet ve kararlılık gibi üç önemli zorluk nedeni ile yaygın kullanımları sınırlıdır (Bagnall vd., 2008). Güneş hücrelerinin özellikle üretim maliyetlerini düşürmek amacıyla, üçüncü nesil güneş hücreleri grubuna ait boya duyarlı güneş hücreleri (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) geliştirilmiştir. DSSC aygıtları kullanım alanlarının geniş olması, maliyetlerinin düşük olması ve kullanılan boya sayesinde güneş ışınlarından daha fazla yararlanma imkanı sağlaması gibi önemli avantajlara sahiptir.

Metal oksit yarıiletkenlere ve organik boyalara dayalı DSSC aygıtları, birçok çevre/enerji sorununa çözüm getirebilecek önemli güç cihazları arasında yer alan fotoelektrokimyasal sistemlerdir. Bu hücrelerin mimarisinde kullanılan bileşenler ve yük aktarımı aygıtın performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Tipik bir DSSC aygıtı fotoanot, elektrolit ve karşıt elektrottan oluşur. Özellikle fotoanot bileşeni, boya moleküllerini destekleme ve elektron aktarma işlevleri nedeniyle aygıt performansını önemli derecede etkiler. Fotoanot, iletken bir alttaş üzerine büyütülen yarıiletken filmin yüzeyine uygun boyanın adsorplanması sağlanarak elde edilir. DSSC aygıtlarında yüklerin yeniden birleşme oranını azaltmak ve dönüşüm verimliliğini artırmak için yüksek elektron taşıma hızı gerektiğinden, fotoanot olarak oksit yarıiletken filmler kullanılır (Yan vd., 2012). Bu malzemelerin en popüleri nanoparçacıklı, nanogözenekli ya da nanokristal yapılı TiO_2 filmleridir. TiO_2 temelli DSSC' lerin çözüm bekleyen en önemli sıkıntısı, elektronlar ve boya molekülleri veya elektronlar ve elektrolit arasında gerçekleşen yeniden birleşme olayları ve düşük elektron mobilitesinden dolayı güç dönüşüm verimliliğinin sınırlanmasıdır (Nissfolk vd., 2006; Gratzel, 2004). Bu durum, elektron toplama ve taşıma verimliliğini artırarak ve aynı zamanda yük birleşimlerini önleyerek güneş hücrelerinin performansını daha da arttırma umuduyla, gözenekli TiO_2 yerine ZnO nanoyapılı filmlere olan ilgiyi arttırmıştır (Martinson vd., 2007; Chen vd., 2009). ZnO nanoyapıları son yıllarda birçok

araştırmacı tarafından yoğun bir şekilde çalışılmış ve nanotel, nanoçubuk, nanotüp, nanoçiçek gibi ZnO nanoyapıların genel anlamda karakteristikleri ortaya konularak DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Ancak, ZnO nanoyapı temelli DSSC aygıtlarının güç dönüşüm verim değerleri TiO_2 temelli DSSC' lere göre hala düşüktür. Bu yüzden ZnO nanoyapıların gelecekteki uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabilmesi için özelliklerinin iyileştirilmesi ve yeni mimarilere sahip ZnO fotoanotların geliştirilmesi gerekmektedir.

ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyellerini sınırlayan en önemli faktörler ZnO fotoanotların asidik boya çözeltisinde kararsızlığı (korozyon), Zn^{+2}-boya ligant kompleks oluşumları, elektron kaybı kinetikleri, düşük enjeksiyon verimi, fotoanodun içinde veya yüzeyinde meydana gelen hızlı yük birleşmeleri, düşük ışık toplama kapasitesi, yüksek özdirenç ve düşük mobilitedir. Bu tez çalışması ZnO nanoyapı temelli DSSC aygıtlarının yaygın kullanımlarının arttırılması için belirtilen faktörlerin mimimize edilmesine yönelik etkin yaklaşımların geliştirilmesi üzerinedir. Bu çalışmada amacımız, sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile aynı üretim parametrelerinde sentezlenen ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle katkısız ve sabit oranda Al katkılı ZnO (AZO) nanoyapılı filmler üretmek ve DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyellerini araştırmaktır. Diğer bir amacımız hidrotermal öncül çözeltilerinin hazırlanmasında literatürde sıklıkla kullanılan hekzametilentetramin (HMTA) ligantı yanında sabit oranda hekzametilendiamin (HMDA) destekleyici ligantı kullanarak ve sabit oranda Al elementi katkılayarak ZnO nanoyapılı filmlerin özelliklerini iyileştirmektir. Belirtilen amaç ile HMDA dstekleyici ligant kullanılarak gelişmiş özelliklere sahip tek-boyutlu nanoyapıların üretimi için yenilikçi bir yaklaşım literatüre kazandırılacaktır. Ayrıca, ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin fotoanot olarak kullanım potansiyellerini belirlemek için standart analizlerinin (XRD, UV/vis spektrofotometri, AFM görüntüleri, FESEM_EDX analizleri) dışında, N719 boya yükleme testlerinin ve elektrokimyasal analizlerinin yapılması da amaçlarımız arasındadır. Bu çalışmada hedefimiz ZnO nanoyapı temelli DSSC aygıtları için destekleyici ligant ve Al elementi ekleme yaklaşımları ile gelişmiş özelliklere sahip ZnO nanoyapılı fotoanotlar tasarlamaktır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

ZnO; fotokatalizör (Qi vd., 2017; Butalid vd., 2020), Li iyon pili (Yang vd., 2013), gaz sensörü (Cittadini vd., 2015), fotodedektör (Bazargan vd., 2017; Guodong vd., 2015), fotovoltaik güneş hücreleri (Cheng vd., 2017; Lim vd., 2015) ve ışık yayan diyotlar (Gao vd., 2016) gibi çeşitli alanlarda malzeme ve kompozitlerinin potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi gören popüler bir malzemedir. Bu bölümde ZnO temelli DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanılan ZnO nanoyapılı filmler için literatür araştırması sunulmuştur.

Günümüzde enerji ihtiyacı büyük ölçüde fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte fosil yakıtların hızla tükenme riski ve fiyatlarının her geçen gün artması küresel enerji krizini kaçınılmaz kılmaktadır. Üstelik fosil yakıtlardan atmosfere yayılan sera gazları küresel ısınmaya da neden olarak çevreyi ve canlıları tehdit etmektedir. Bu noktada fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması önem arz etmektedir (Kumar vd., 2017). Özellikle güneş enerjisi, dünya enerji ihtiyaçlarının fosil yakıtlara olan bağımlılığını azaltmak için gelecek vaat eden adaylardan biridir. Ülkemiz ise coğrafi konumu ve jeopolitik yapısına göre güneş enerjisinin kullanımı açısından avantajlıdır ve gelecekte enerjide dışa bağımlılığımızın azaltılması için kritik bir role sahiptir.

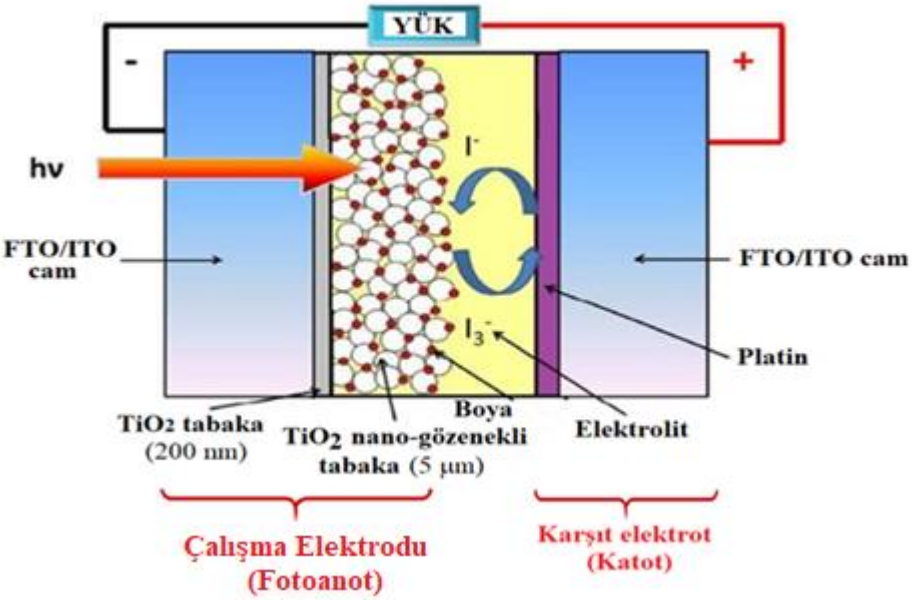
Güneş enerjisinden doğrudan elektrik enerjisinin üretimi fotovoltaik etkiye dayalı güneş hücreleri ile gerçekleştirilir. Günümüze kadar pek çok fotovoltaik aygıt geliştirilmiştir, ancak dönüşüm verimliliği, kararlılık ve maliyet açısından yaygın kullanımları hala sınırlıdır (Bagnall ve Boreland, 2008). PV pazarının %94’ ünü oluşturan geleneksel tek kristal Si güneş hücreleri için %26’ lık bir fotovoltaik verim değerine ulaşılmıştır (Ouédraogo vd., 2024). Ancak, maliyetlerinin yüksek olması bileşik yarıiletken temelli güneş hücrelerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Si veya bileşik yarıiletkenler üzerine kurulu fotovoltaik aygıtlarda pratik kullanım için yüksek verim elde ediliyor olsa da, uzun vadeli düşük maliyet hedefini karşılamak için hala büyük atılımlar gerekmektedir. Bu bağlamda üçüncü nesil güneş hücreleri grubuna giren DSSC aygıtları, hibrit güneş hücreleri

ve polimer güneş hücreleri vb. umut verici yaklaşımlar olarak dikkat çekmektedir (Yan ve Saunders, 2014). Günümüzde, birçok araştırma grubu güneş enerjisinin elektrik enerjisine maksimum dönüşümünü sağlamak için özellikle güneş spektrumunu etkin bir şekilde soğurabilen yeni malzeme arayışları içindedir. Bu noktada nanoyapılı mimarilere dayanan yeni yaklaşımlar büyük ilgi görmektedir. Nanoyapılı filmler, organik yarıiletkenler, boya duyarlılaştırıcılar ve kuantum noktalardan yararlanan yeni yaklaşımlara dayalı teknolojik gelişmeler daha ekonomik, daha verimli ve daha uzun ömürlü sistemler için yeni fırsatlar sunmaktadır.

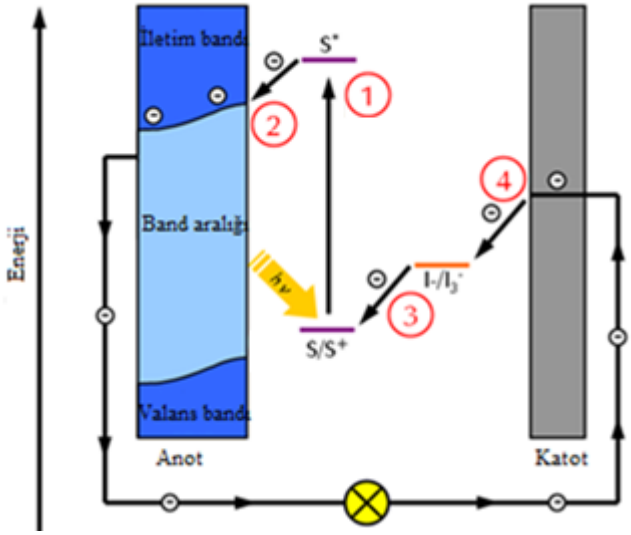
Çevre ve enerji sorunlarına çözüm getirebilme potansiyeli olan DSSC aygıtları, metal oksit yarıiletkenlere ve organik boyalara dayalı fotoelektrokimyasal sistemler olarak bilinir. Bu aygıtlar, aktifleyici olarak kullanılan boya sayesinde görünür bölgeden IR' ye kadar farklı dalgaboylarına sahip ışınları elektrik enerjisine çevirebilme potansiyeline sahiptir. DSSC aygıtları kullanım alanlarının geniş olması, maliyetlerinin düşük olması ve kullanılan boya sayesinde güneş ışınlarından daha fazla yararlanma imkanı sağlaması gibi özelliklerinden dolayı araştırmacılardan büyük ilgi görmektedir. DSSC' lerin düşük maliyetle yüksek verim etkinliğine sahip bir aygıt olarak tek kristal Si veya bileşik yarıiletken ince film temelli güneş hücrelerine göre avantajlı olacağı düşünülmektedir. İlk DSSC, 1991'de O'Regan ve Gratzel tarafından TiO_2 nano-kristalli film kullanılarak elde edilmiştir (O'Regan ve Gratzel, 1991). En son yayınlanan NREL hücre verimlilik kartına göre ise verimlilik değeri %13' lere ulaşmıştır (Nrel, 2023).

DSSC aygıtlarının en gözdesi Şekil 2.1' de yapısı verilen TiO_2 temelli güneş hücreleridir. Aygıt mimarisinde mezogözenekli bir TiO_2 filmi, TiO_2 filmi üzerine adsorplanan ve güneş ışığına duyarlı olan bir rutenyum bipiridil türevi organik boya, redoks çifti olarak iyodür ve triiyodür iyonları içeren organik sıvı elektrolit ve karşıt elektrot kullanılır (Akhtar vd., 2008). Adsorplanan boya moleküllerini içeren gözenekli TiO_2 filminden oluşan ışığa duyarlı anot (fotoanot) "çalışma elektrodu" olarak bilinir. Genellikle Pt kaplı FTO alttaş "karşıt elektrot (katot)" olarak görev yapar. Redoks çiftleri içeren sıvı elektrolit ise iki elektrodu elektriksel olarak bağlamak için kullanılır (Gratzel, 2001; Gratzel, 2000). Şekil 2.2' de görüldüğü gibi, aygıtın çalışması sırasında, öncelikle güneş ışınları optik

geçirgenliği yüksek olan iletken alttaştan (FTO/ITO) geçerek TiO_2 yüzeyinde adsorplanmış boyaya ulaşır. Gelen güneş ışınları boyar malzeme tarafından soğurulur ve elektronları uyarılır (1 nolu geçiş). Fotouyarılmış elektronlar TiO_2' nin iletim bandına geçer (2 nolu geçiş), difüzyon yoluyla iletken alttaşa ulaşırlar ve alttaştan alınan kontak yardımı ile karşıt elektrota geçerler. İlk durumuna göre elektron kaybetmiş boya molekülü başlangıç durumuna dönmek için elektrolit çözeltisinden elektronlar alır (3 nolu geçiş). Son olarak karşıt elektrottan elektrolite gelen elektronlar (4 nolu geçiş) sistemi indirger ve döngü tamamlanır (Uthirakumar, 2011).



Şekil 2.1. Tipik bir TiO_2 temelli DSSC aygıtının yapısı (Assi, 2014).



Şekil 2.2. DSSC aygıtlarının çalışma prensibi (Gamry, 2023).

DSSC aygıtlarının performansı fotoanot olarak kullanılan oksit yarıiletkene güçlü bir şekilde bağlıdır. Bunun ana nedeni, fotoanot malzemesinin boya moleküllerini destekleme ve elektron aktarma işlevlerinde rol almasıdır. Bu hücrelerin mimarisinde en sık kullanılan metal oksit TiO_2 filmidir. Bu durum nanokristal TiO_2 filmlerinin gözenekli yapısının, boya molekülü adsorpsiyonu için geniş yüzey alanı sağlamasından kaynaklanır. Ayrıca, TiO_2' nin iletim bandının minimumu boyanın uyarılmış durum enerji seviyesinden düşük olduğu için, boya moleküllerinden fotouyarılmış elektronların fotoanodun iletim bandına etkili bir şekilde enjekte edilmesi sağlanır. TiO_2 temelli DSSC aygıtının çalışması esnasında boyanın uyarılması, uyarılmış boya elektronlarının metal oksit yarıiletkene enjeksiyonu ve boyanın yeniden düzenlenme süreçleri dar bir zaman ölçeğinde gerçekleşir (Zhao vd., 2016). Bu küçük zaman aralığında elektronlar ve oksitlenmiş boya molekülleri veya elektronlar ve elektrolit arasında gerçekleşen yeniden birleşme olayları kinetik gecikmelere ve enerji kayıplarına yol açarak güç dönüşüm verimliliğinin sınırlanmasına sebep olur (Grätzel, 2005). Bunun yanında aygıt mimarisinde kullanılan metal oksit yapının da aygıt performansı üzerinde önemli bir rolü vardır. Özellikle uyarılmış boya elektronlarının metal oksit yarıiletkene etkin enjeksiyonu kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle alternatif metal oksit yapıların kullanımı ile aygıt performansında iyileşmeler sağlanabilir. TiO_2 filmlerinde elektron mobilitesinin düşük kalmasının dönüşüm verim değerleri üzerindeki olumsuz etkileri de göz önüne alındığında DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanılabilecek TiO_2' e alternatif farklı oksit yarıiletken filmlerin araştırılması çalışmaları hız kazanmıştır. Bu noktada ZnO, DSSC aygıtlarında fotoanot olarak TiO_2' in en popüler alternatifidir.

ZnO, TiO_2 ile hemen hemen aynı optik bant aralığına (sırasıyla ~3,2 eV ve ~3,3 eV) sahiptir (Vittal ve Ho, 2017). ZnO' in elektron mobilitesi 115-155 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$ ve TiO_2' inki ise $2{,}33\times10^{-4}$ $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$ dir. ZnO' in daha yüksek elektron mobilitesi yarıiletkende verimli elektron taşınmasına, daha az kayıpla elektron iletiminin gerçekleşmesine ve yeniden birleşme olaylarının azaltılmasına imkan sağlar (Archana vd., 2009; Kaidashev vd., 2003; Tu vd., 2012). ZnO' in yüksek eksiton bağlama enerjisi (60 meV) ve düşük maliyeti de diğer önemli avantajlarıdır. İlave olarak, ZnO' in diğer metal oksitlere göre daha zengin çeşitli morfolojilerde kolaylıkla üretilebilmesi, DSSC' ler için farklı fotoanot tasarımlarının geliştirilebilmesine de yol açmaktadır. ZnO' in kristal yapısının anizotropik büyümeye uygun olması da; nanoçubuk, nanotel veya nanotabaka temelli DSSC' ler için eşsiz bir

fotoanot adayı olmasına neden olmaktadır (Baxter vd., 2006). ZnO, organik moleküllerden geniş bant aralıklı bir yarıiletkenin iletim bandına geri dönüşümsüz elektron enjeksiyonunun ilk deneysel kanıtını gösteren malzemedir (Tributsch vd., 1971) ve 1976' da DSSC hücrelerinde fotoanot olarak kullanılan ilk metal oksit yarıiletken malzeme olarak literatüre girmiştir (Tsubomura vd., 1976). Daha sonra, Grätzel ve çalışma arkadaşları, TiO_2 ile DSSC üretmek için öncü grup olmuşlardır. Literatürde ZnO filmlerinin DSSC' lerde fotoanot olarak uygulamasına yönelik birçok çalışma rapor edilmiş ve güç dönüşüm verim değerleri % 0,4-5,8 aralığında bildirilmiştir. Ancak, ZnO temelli DSSC aygıtlarının verim değerleri TiO_2 temelli hücrelerininkine (%14) göre hala düşüktür. Buna rağmen, ZnO filmlerinin TiO_2' ye nazaran çok çeşitli nanoyapılarda üretimlerinin daha kolay olması ve kristalleşme/büyüme kolaylığı hala TiO_2 filmlerine karşı gözde bir alternatif olarak popülerliklerini korumalarına sebep olmaktadır. Bu durum ZnO nanoyapı temelli DSSC' ler üzerine yapılan çalışmaların artmasına ve DSSC' lerin gelişiminin hızlanmasına sebep olmuştur.

Nanoyapılar en az bir boyutu 1-100 nm aralığında olan yapılardır ve boyutları değiştirildiğinde malzeme yeni özellikler kazanır. DSSC aygıt mimarisinde kullanılan nanoyapılar boyanın adsorpsiyonu için geniş bir yüzey alanı sağlayarak, yeniden birleşme olaylarını azaltarak ve elektron iletiminin etkinliğini arttırarak aygıt performansı üzerinde olumlu etkiler yaratır (Sha vd., 2022). Literatürde ZnO nanoyapıları olarak nanoparçacık (Hamidian, 2022; Karthik vd., 2022), nanotel (veya nanoçubuk) (Zhao vd., 2021; Huang vd., 2021), nanotüp (Zhang vd., 2021), nanokayış (Zhang vd., 2022) ve nanotabaka (Wu vd., 2021) gibi yapılar başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Bazı araştırmacılar ZnO nanoyapıları doğrudan FTO iletken alttaşlar üzerine üretmişlerdir (Jung, 2017). Bazı çalışmalarda ise iletken alttaşlar ile ZnO nanoyapıları arasına ZnO tohum tabakaları kaplanarak ZnO nanoyapıların aygıt performansı üzerindeki olumlu etkileri ortaya çıkartılmıştır (Kenanakis vd., 2009; Dou vd., 2015). Ek olarak, yeniden birleşme olaylarını azaltmak ve aygıt verimini arttırmak için ZnO-TiO_2 çekirdek-kabuk yapısı da geliştirilmiştir (Karam vd., 2017). Literatürde ZnO nanoyapılar sol-jel (Vafaee ve Ghamsari, 2007), hidrotermal/solvotermal (Kar vd., 2006), fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme (Lyu vd., 2003; Wang vd., 2004), kimyasal banyo biriktirme (Wang ve Xie, 2006), elektrokimyasal biriktirme (Fu vd., 2006; Xi vd., 2008; Nonomura vd., 2003) ve SILAR (Gaikwad vd., 2016) gibi teknikler ile

üretilmiştir. Bu teknikler arasında, ekonomikliği ile dikkat çeken hidrotermal yöntem nanoyapıların kontrollü büyütülmesi ve boyutlarının ayarlanabilmesi açısından ön plana çıkmaktadır. Bunun ana sebebi reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve öncül çözeltinin pH değeri gibi deneysel parametrelerdeki hafif değişimlerden nanoyapıların özelliklerinin güçlü bir şekilde etkilenmesidir (Xia vd., 2016; Cho vd., 2009; Qu vd., 2017; Guo, 2017; Shingange vd., 2017; Luo vd., 2014).

Literatür araştırmamız sonucunda ZnO-temelli DSSC aygıtlarının temel sorunları ve literatürde uygulanan çözüm yolları şöyledir: DSSC aygıtlarının mimarisinde ZnO nanoparçacıklar içeren gözenekli ZnO filmleri fotoanot olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda gözeneklilik, yüzey alanı, gözenek boyutu, parçacık çapı ve şekli gibi özelliklerin aygıt performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ancak, ZnO nanoparçacık temelli DSSC' lerde komşu nanoparçacıklar arasında sıçrama mekanizması ile elektron taşınması olayının dolaylı bir şekilde gerçekleşmesi ve boyanın fotouyarılmış elektronunun 10^3-10^6 parçacığı geçerek hareketi esnasında yeniden birleşme olaylarının artması aygıt verimini sınırlayan önemli bir sorun olarak literatüre girmiştir. Enerji kaybına sebep olan bu sıçrama mekanizması DSSC' lerde nanoparçacıklı fotoanot kullanımının en önemli dezavantajıdır. Literatürde bu soruna alternatif bir çözüm olarak DSSC hücre mimarisinde nanoçubuk, nanotel veya nanotüp gibi tek-boyutlu ZnO nanoyapılı filmler fotoanot olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda aygıt mimarisinde kullanılan tek-boyutlu nanoyapıların fotouyarılmış elektronların iletken alttaşa ulaşımını kolaylaştırmak için doğrudan iletim yolları sağladığı, elektron difüzyon uzunluğunu arttırdığı ve böylece yeniden birleşme olaylarını azalttığı bildirilmiştir. Bu yaklaşım, DSSC mimarisinde nanoparçacıkların kullanılması durumunda elektronların iletken alttaşa taşınırken tane sınırlarında veya yarıiletken/elektrolit arayüzünde çok sayıda çarpışmaya maruz kalma sorununun çözümüne katkı sağlamıştır. Ayrıca yapılan çalışmalardan tek-boyutlu ZnO nanoyapıların boya adsorpsiyonu için geniş bir aktif yüzey alanı sağladığı ve ışık toplama etkinliğini arttırdığı da bilinmektedir (Vittal ve Ho, 2017; Benkstein vd., 2003; Yu ve Chen, 2009; Chu vd., 2015; Fang vd., 2015; Nikhil vd., 2021; Raj ve Prasanth, 2016; Kumar vd., 2017; Yeoh ve Chan, 2017; Wang vd., 2018; Kumar vd., 2020). Ancak, tek boyutlu nanoyapı içeren ZnO temelli DSSC' lerin performansını arttırmak için; elektronların iletken alttaşa daha hızlı ulaşmalarını

sağlamak, fotoanodun elektron toplama etkinliğini arttırmak ve boyanın ışık toplama ve elektron enjeksiyon performanslarını iyileştirmek gerekmektedir.

ZnO nanoyapılı filmlerin özellikle hidrotermal yöntem ile üretimi konusunda yaptığımız tespitler şöyledir: Literatürde ZnO nanoyapılı filmlerin üretiminde genellikle iki aşamalı bir süreç uygulanmaktadır. Öncelikle farklı iletken alttaşlar üzerine sol-jel döndürerek kaplama, damla döküm (drop casting), magnetron saçtırma ve elektrokimyasal biriktirme gibi üretim teknikleriyle ZnO tohum tabakaları üretilmekte ve ardından tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle tek-boyutlu ZnO nanoyapılar büyütülmektedir. Hidrotermal yöntemde öncelikle çinko nitrathekzahidrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) ve hekzametilentetramin (HMTA) kullanılarak öncü sulu çözeltiler hazırlanmakta ve daha sonra ZnO tohum tabakaları ile birlikte otoklav içerisine aktarılarak belirli hidrotermal şartlarda ZnO nanoyapılı filmlerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Literatürde genellikle reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve öncü çözelti molaritesi gibi hidrotermal üretim parametreleri değiştirilerek nanotel, nanoçiçek, nanoçubuk gibi tek-boyutlu nanoyapılar üretilmiştir (Kenanakis vd., 2009; Farhad vd., 2018; Fathima vd., 2019; Chu vd., 2020; Denchitcharoen vd., 2017; Tan vd., 2021; Upadhaya ve Purkayastha, 2020; Chatterjee ve Kar, 2021; Wang vd., 2017; Lv vd., 2014; Zhou vd., 2017; Wang vd., 2015; Safa vd., 2015; Kumar vd., 2021). Bu çalışmanın literatürden farkı ZnO nanoyapıların hidrotermal yöntem ile üretimlerinde literatürde sıklıkla kullanılan hexamethylenetetramine (HMTA) yanında literatürde henüz denenmemiş aktif uç gruplu hekzametilendiamin (HMDA) destekleyici ligantının kullanılması yaklaşımı ile nanoyapıların tip ve boyutlarının kontrol edilmesidir. Mevcut literatürde farklı ligantlar ile üretilen ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanımı üzerine sistematik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

ZnO nanoyapı temelli DSSC aygıtlarının çözüm bekleyen diğer bir önemli sorunu duyarlaştırıcı olarak kullanılan asidik boya ortamında ZnO filminin kısmi çözünmesidir. Bu çözünmenin etkisi ile Zn^{2+} ve boya moleküllerinin yüzeyde yığılmaları sonucu oluşan yalıtkan tabaka boya moleküllerinden yarıiletkene enjekte edilen elektronların bloke edilmesine ve böylece DSSC aygıtının güç dönüşüm verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, asidik ortamda kısmi ZnO çözünmesinin yanı sıra, Zn^{2+} katyonlarının boya ligandları ile etkileşmesi sonucu Zn^{2+}-boya komplekslerinin yan ürün olarak oluşması da verimli yük enjeksiyonunu ve yük ayrımını sınırlamaktadır (Horiuchi vd., 2004; Anta vd.,

2012). ZnO temelli DSSC' lerin performansını kısıtlayan diğer bir faktör, enjeksiyon kinetiğinin (ps) TiO_2 temelli DSSC' lere (fs) göre daha yavaş olmasıdır (Borgwardt vd., 2016). Aygıt performansını olumsuz yönde etkileyen bu durum metal-kompleks bazlı boyaların varlığında yarıiletken/boya ara yüzeyinde uyarılmış elektronları geciktiren ara durumların oluşumundan kaynaklanmaktadır (Furube vd., 2003; Anta vd., 2012; Borgwardt vd., 2016). Literatürde aygıt performansını kısıtlayan bu faktörleri minimize etmek, ZnO yüzeyinde boya adsorpsiyonunu arttırmak ve ışık toplama kapasitesini iyileştirmek için ZnO ve hücre elektroliti ile uyumlu yeni yapay boyalar geliştirilmeye çalışılmaktadır (Sakuragi vd., 2010; Lee vd., 2016; El-Agez vd., 2012). Ayrıca asidik boya çözeltisinde ZnO' nun kararlılığını arttırmak için etkin bir çözüm olarak ZnO yüzeyine SiO_2 (Shin vd., 2007), TiO_2 (Shin vd., 2005), Al_2O_3 (Law vd., 2006) ve ZnO (Guillén vd., 2013) gibi tampon tabakaları kaplanarak çekirdek-kabuk yapıları da geliştirilmektedir.

ZnO temelli DSSC aygıtlarının performansını arttırmak için alternatif çözüm yollarından bir diğeri farklı elementler ile katkılama işlemidir. Literatürde ZnO temelli DSSC' lerde elektron taşınmasını arttırmak, fotoanot/elektrolit arayüzünde yeniden birleşme olaylarını önlemek, boya moleküllerinin ZnO filminin yüzeyine bağlanmasını iyileştirmek, ZnO filminin asidik boyaya karşı kararlılığını arttırmak ve boya ligantları ile kompleks oluşumunu önlemek için çeşitli elementler ile katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. ZnO fotoanoduna farklı elementlerin katkılanması veya kompozitlerinin yapılması optik, yapısal, elektrik ve yüzey özellikler yanında nanoyapıların boyutu ve yüzey/hacim oranı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Zhao vd. (2013) duyarlaştırıcı olarak indolin D205 ve N719 boyalarını kullanarak iyot katkılı ZnO temelli DSSC aygıtları geliştirmişlerdir. İyot katkılama işleminin daha uzun elektron ömrü, daha düşük yük transfer direnci, daha güçlü tepe akımı ve genişletilmiş görünür ışık toplama kapasitesi kazandırdığını ve verim değerlerini (indolin D205 ile %20,3 ve N719 ile %17,9) arttırdığını bildirmişlerdir. Abdulla vd. (2013) ZnO-tek duvarlı karbon nanotüplerden oluşan kompozit filmlere dayalı DSSC aygıtının katkısız ZnO temelli güneş hücresine (%0,019) göre %0,102' lik daha yüksek bir güç dönüşüm verimliliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. Song vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada indirgenmiş grafen oksitin (rGO) ZnO' ya eklenmesi ile fotoakımın, açık devre voltajının, doldurma faktörünün ve böylece güç dönüşüm verimliliğinin etkili bir şekilde artırılabildiği bildirilmiştir. Mahmood ve Park (2013) katkısız ve Bor katkılı ZnO nanogözenekli nanotabakaları fotoanot olarak kullanarak sırası ile %2,62 ve %6,75' lik

verim değerlerine sahip DSSC aygıtları üretmişlerdir. Rahman vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada Bor elementinin ZnO nanoyapıların çapını, kalınlığını, element bileşimini, optik soğurmasını ve morfolojisini önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Tao vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada Al katkılı ZnO nanoçubuk dizileri kullanılarak geliştirilen DSSC aygıtının açık devre voltajının 0,636 V' tan 0,732 V' a kadar arttığı ve nanoçubukların çapının da değiştiği bildirilmiştir. Luo vd. (2011) mezogözenekli F katkılı ZnO prizma dizisini fotoanot olarak üretmişler ve ZnO nanoçubuk temelli DSSC' nin %1,04' lük verim değerini F katkısı ile %3,43' e yükseltmişlerdir. Gonalves vd. (2011) ZnO nanoyapılı fotoelektrottaki elektron taşınımını arttırmak için Ga elementi ile katkılama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Zhang vd. (2010) ZnO temelli DSSC aygıtının verim değerini (%4) Li elementi katkılayarak %6,1' e çıkartmışlardır. Zhang vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada N-katkılı ZnO filmi fotoanot olarak üretilmiş ve N katkısının optik bant aralığını azalttığı ve soğurma kenarını uzattığı saptanmıştır. Katkısız ve N katkılı ZnO film temelli DSSC aygıtlarının sırası ile %0,67' lik ve %2,64' lük güç dönüşüm verim değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir. Guo ve Kerr (2010), Sb katkılı ZnO fiberini, Zn tozu ve Sb_2O_3 hedef malzemelerini kullanarak termal buharlaştırma yöntemi ile büyütmüşler ve bu fiberin macununu DSSC' nin fotoanotu olarak kullanmak için FTO camı üzerine kaplayarak güç dönüşüm verimliliğini %2,64' e kadar yükselmişlerdir. Ayrıca, DSSC aygıtlarının performansını arttırmak için Sn (Ameen vd., 2012), Mg (Raj vd., 2013), In (Chava ve Kang, 2017), Y (Li vd., 2011), Ag (Singh vd., 2017; Ekmekci vd., 2021), Co (Kanimozhi vd., 2019) ve Ti (Rahman vd., 2019) elementleri de katkılama işleminde kullanılmıştır. İlave olarak literatürde La, Ce, Nd, Sm ve Gd nadir toprak iyonlarının (lantanitler) ZnO temelli DSSC' lerin özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Nd, Sm ve Gd ile yapılan modifikasyonların aygıtın açık devre voltajını ve doldurma faktörünü arttırdığı; ancak La, Ce, Nd ve Sm katkılama işleminin kısa devre akımında bir azalmaya yol açtığı bildirilmiştir (Lu vd., 2011). Ayrıca literatürde Mn-La (Amjad vd., 2022) ve Sm-Cu (Saleem vd., 2021) eş-katkılı ZnO fotoanotların aygıt performansını iyileştirdiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur. İlave olarak literatürde aygıt mimarisinde SnO_2-ZnO (Robinson vd., 2018; Abrari vd., 2019; Kawade vd., 2021), CuO-ZnO (Sahay vd., 2012, Selim vd., 2018), TiO_2-ZnO (Yan vd., 2012), In_2O_3-ZnO (Das ve Nair, 2021), Ni-ZnO (Rajan vd.,2019), NiO-ZnO (Nada vd., 2018) ve ZnS-ZnO (Rouhi vd., 2015) gibi kompozitlerin kullanılması ile de güç dönüşüm verim değerleri arttırılmıştır.

Literatürde ZnO filmlerinin DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyelini kısıtlayan faktörleri minimize etmek için 3. grup elementleri ile katkılama işlemi uygulanmıştır. Katkı elementi olarak kullanılan 3. grup elementlerinin elektronların mobilitesini ve iletkenliğini iyileştirerek hücrenin I_{SC} akım değerlerini arttırdığı, fotoanot/elektrolit ara yüzünde yük transfer direncini ve yeniden birleşme olaylarını azaltarak gelişmiş yük enjeksiyonu sağladığı, ZnO yüzeyinde N719 boyasının bağlanmasını iyileştirerek ışık toplama kapasitesini ve asidik boyaya karşı korozyon direncini arttırdığı tespit edilmiştir (Bhattacharyya vd., 2020; Yun vd., 2010; Saputrina vd., 2020; Albaihaki vd., 2020; Duan vd., 2015). Bu tez çalışmasında asidik boya çözeltisine karşı ZnO' nun kararlılığını arttırmak için sabit oranda Al elementi ile katkılama işlemi uygulanmıştır. Literatür araştırmamıza göre; cam, Si, ITO ve FTO gibi alttaşlar üzerine üretilen ZnO tohum tabakaları alttaş olarak kullanılarak Al katkılı ZnO (AZO) nanoyapılı filmler dc saçtırma, hidrotermal ve sol-jel döndürerek kaplama gibi farklı tekniklerle üretilmiştir. Bu çalışmalarda genellikle ZnO nanoyapılı filmlerin yapısal, optik ve yüzey özellikleri üzerine farklı oranlarda Al katkısının etkisi incelenmiştir (Yildiz vd., 2015; Chen vd., 2009; Shelke, 2013; Kim vd., 2016; Mazilu vd., 2012). Ayrıca literatürde AZO tohum tabakalarının üzerine katkısız ZnO nanoyapılar büyüterek yapısal, optik ve yüzey özelliklerini inceleyen çalışmalar da mevcuttur (Kant vd., 2018; Siriphongsapak vd., 2020). İlave olarak bazı çalışmalarda ise ZnO ve AZO nanoyapılı tozlar ve ince film formundaki kaplamalar da üretilmiştir (Zamiri vd., 2014; Giovannelli vd., 2018; Bai vd., 2013; Virtudazo vd., 2020; Gondoni vd., 2012; Bouznit ve Henni, 2020; Hirahara vd., 2012; Asemi vd., 2018; Bhuiyan vd., 2017). ZnO ve AZO nanoyapıların teknolojik uygulamaları incelendiğinde ise, gaz sensörü (Navale, vd., 2007; Bai vd., 2013; Devi vd., 2020) nem sensörü (Harith vd.,2014), fotokatalizör (Al Farsi, 2021), elektrokimyasal su ayırma (Kant vd., 2018), perovskit güneş hücreleri (Mahmood vd., 2014) ve alan etkin transistör (Wang vd., 2013) gibi uygulamalarının mevcut olduğu belirlenmiştir. Ayrıca literatürde DSSC güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanım potansiyelleri de araştırılmaktadır. Literatürde ZnO nanoyapı temelli DSSC güneş hücrelerinde ZnO fotoanotları içerisine Al elementinin katkılanma işlemi farklı yaklaşımlarla gerçekleştirilmiştir. Bazı çalışmalarda Al katkılama işlemi ZnO tohum tabakalarına uygulanmış ve Al içeren AZO tohum tabakaları üzerine ZnO nanoçubukları büyütülmüştür (Kim vd., 2014; Nayeri vd., 2013; Lee vd., 2010; Kuo vd., 2014; Chou vd., 2019). Bu çalışmalarda AZO tohum tabakası üzerine büyütülen ZnO nanoyapılar ile DSSC güneş hücrelerinin verim değerlerinin %0,13-4,73 aralığında değiştiği

saptanmıştır. Literatürde bazı çalışmalarda ise ZnO tohum tabakaları üzerine Al katkılı ZnO nanoyapıları büyütülmüş ve DSSC güneş hücrelerinin verim değerleri %0,052-2,15 aralığında bildirilmiştir (Yun vd., 2010; Saputrina vd., 2020; Bhattacharyya vd., 2020; Tao vd., 2012; Tseng vd., 2019). Bazı çalışmalarda ise farklı yöntemlerle üretilen tohum tabakası içermeyen ZnO filmleri DSSC güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanılmış ve verim değerlerinin %0,02-1,96 aralığında olduğu belirlenmiştir (Tyona vd., 2018; Parra vd., 2019; Dhamodharan vd., 2017). Ayrıca literatürde hidrotermal ve çökeltme yöntemleri ile üretilen AZO nanotozlarının macunlarının doctor blade yöntemi ile FTO alttaşlar üzerine kaplanması sonucu oluşturulan fototoanotlarla sırası ile %1,94 ve %2,95' lik verim değerlerine ulaşılmıştır (Ekmekci vd., 2019; Sengupta vd., 2017). Literatür araştırmamıza göre Al katkılama işlemi genellikle ya ZnO tohum tabakalarına ya da ZnO nanoyapılarına uygulanmış ve Al elementinin etkisi ile aygıt performansının iyileştiği saptanmıştır. Ancak ulaşılan verim değerleri TiO_2 temelli DSSC' lere göre hala düşüktür. Ayrıca ulaşabildiğimiz mevcut literatürde DSSC aygıtları için özellikle sabit oranda Al katkılı AZO nanoyapıların özelliklerinin farklı ZnO tohum tabakalarına bağlı olarak nasıl değiştiğini sistematik olarak irdeleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sonuç olarak ZnO temelli DSSC' lerin güç dönüşüm verim değerlerinin ve yaygın kullanımlarının arttırılabilmesi için yeni mimarilere sahip ZnO nanoyapılı fotoanotların geliştirilmesi, kısmi bozunmaların (Zn^{2+}/boya yığınlarının) önlenmesi, enjekte edilen elektronlar ve redoks türleri arasındaki yeniden birleşme reaksiyonlarının azaltılması ve ZnO filmleri için uygun yeni boyaların tasarlanması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında ZnO fotoanotların aktif yüzey alanını arttırmak, Zn^{2+}/boya kompleksi oluşumunu bastırmak ve yeniden birleşme olaylarını azaltmak için destekleyici ligant olarak HMDA ve katkı elementi olarak Al seçilmiştir. HMTA ve HMTA-HMDA ligant karışımı kullanılarak sentezlenen ZnO nanoyapılı filmlerin ve sabit oranda Al içeren AZO nanoyapılı filmlerin yapısal, optik, yüzey ve elektrokimyasal özellikleri yanında N719 boya adsorplama kapasiteleri incelenmiş ve belirtilen özellikler üzerine ZnO tohum tabakalarının etkisi araştırılarak literatüre katkı sağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu bölümde ZnO tohum tabakalarının ve ZnO ile AZO nanoçubuk dizilerinin sol-jel döndürerek kaplama tekniği ve hidrotermal yöntem ile üretimleri, yapısal, optik, yüzey ve elektrokimyasal özelliklerinin analizinde kullanılan teknikler hakkında bilgi verilmiştir.

3.2. Sol-Jel Kaplama Tekniği

Sol-jel yöntemi temel olarak; üretilecek filme göre hazırlanan öncül çözeltinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucu bir oksit ağına dönüştüğü bir ıslak kimyasal yöntemdir (Ayana, 2017). Bu yöntemde nanometre mertebesine getirilen parçacıklar birleşerek üç boyutlu bir katı ağ yapısını oluşturur (Znaidi, 2010). Sıvı içerisinde üzerlerine etki eden Van der Walls ve elektriksel çekim kuvvetleri sayesinde dibe çökmeden askıda kalan 1-1000 nm çaplı kolloidal taneciklerden oluşan çözelti "sol" olarak adlandırılır (Young, 2002). Oluşan solün sıvı faz içerisinde üç boyutlu sürekli bir ağ yapısı oluşturması ile de "jel" elde edilir (Hench, 1990). Sol-jel yöntemi, teknolojik uygulamalarda çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntem ile ince filmler, seramikler, aerojeller, metal tozları, fiberler ve seramik elyaflar üretilebilmektedir (Brinker ve Scherer, 2013).

Sol-jel yönteminin ilk aşamasında üretilecek filme göre kullanılacak başlangıç maddelerinin uygun çözücülerle reaksiyona girmesi sonucunda homojen bir çözelti hazırlanır. İkinci aşamada hazırlanan öncül çözeltiye uygun dengeleyiciler kontrollü olarak ilave edilir ve böylece çözelti sol haline getirilir. Sentezin temeli, sol-jel işleminin tamamını düzenleyen iki temel adım olan öncül çözeltinin hidrolizine ve oksit ağını oluşturmak için yoğunlaşma reaksiyonuna dayanır. Öncül çözeltinin hidrolizi ve yoğunlaşması sulu ve organik çözücüler içinde gerçekleşir (Brinker ve Scherer, 2013). Film üretiminde metal kaynağı olarak metal alkoksitler ya da metal tuzları kullanılır. Metal alkoksitler kimyasal

avantajlar sunmasına rağmen; neme duyarlılıkları, yüksek reaktiviteleri ve yüksek maliyetleri nedeniyle çok tercih edilmemektedir. Bu yüzden ekonomik ve büyük ölçekli uygulamalar için daha uygun olan metal tuzları büyük ilgi görmektedir (Ayana, 2017). Literatürde ZnO filmlerinin üretiminde Zn kaynağı olarak sıklıkla çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) tuzu kullanılmaktadır. ZnO solünün hazırlanması aşamasında meydana gelen reaksiyonlar Tepkime 3.1 ve 3.2' de verilmektedir. Tepkime 3.1 sol oluşum sürecinde meydana gelen hidroliz reaksiyonunu göstermektedir. Hidroliz olayları sonucunda oluşan iki $Zn(OH)_2$ molekülünün etkileşmesi ile de yoğunlaşma reaksiyonu (Tepkime 3.2) meydana gelir ve M-O-M monomer bağları (Zn-O-Zn) oluşur.

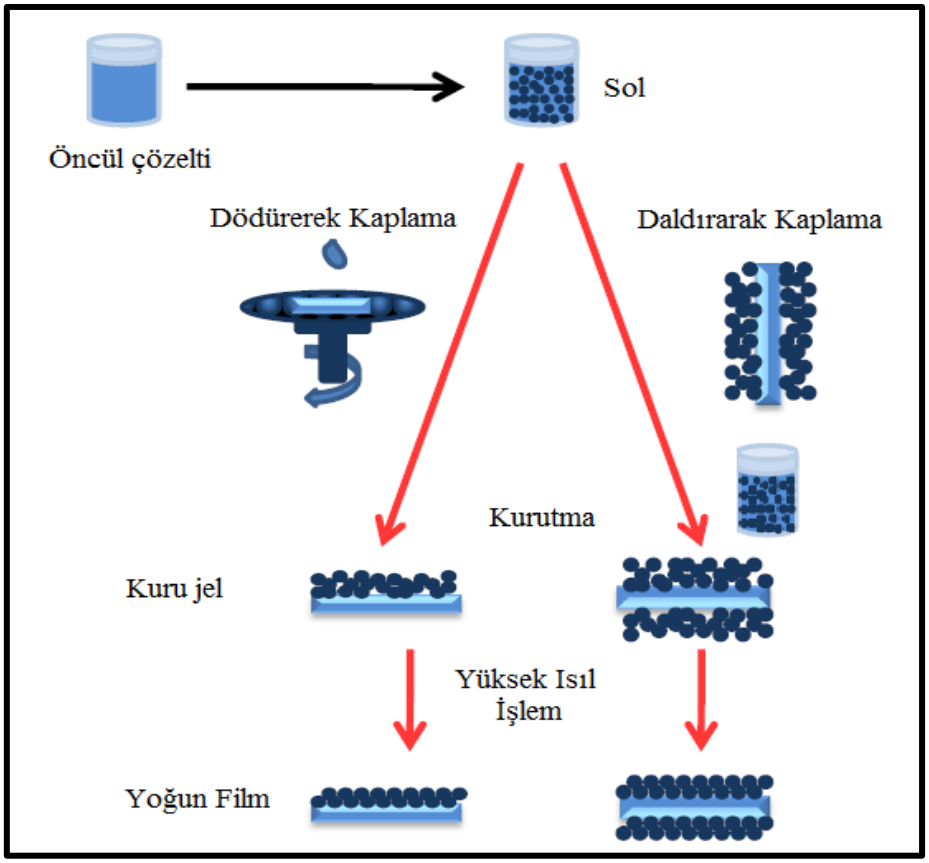
$$Zn(CH_3COO)_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2[(CH_3COO)OH] \quad (3.1)$$

$$HO{-}Zn{-}OH + HO{-}Zn{-}OH \Rightarrow HO{-}Zn{-}O{-}Zn{-}OH + H_2O \quad (3.2)$$

Yoğunlaşma reaksiyonu sonucunda açığa çıkan suyun buharlaştırılması ile nihai ürün olarak monomerler kalır. Monomerlerin birbirleri ile etkileşmesi sonucu polimerizasyon meydana gelir. Bu reaksiyonlarda, sol düzenleyici olarak kullanılan dengeleyici kimyasallar, berrak ve homojen bir sol elde edilmesine imkan sağlar (Musat vd., 2004).

Sol-jel yönteminin son aşaması ince film formunda kaplamaların yapılmasıdır. Bu yöntem ile ince film elde etmek için jelleşmeden önce hazırlanan sol bir alttaş üzerine kaplanır. Bu işlem sıklıkla sol-jel döndürerek ve daldırarak kaplama teknikleri ile gerçekleştirilir. (Blanco vd., 2018). Şekil 3.1' de görüldüğü gibi, sol-jel daldırarak kaplama yöntemi, alttaşın "sol" adı verilen karışıma daldırılması ve ardından önceden belirlenmiş sabit bir hızla çekilmesi süreçlerine dayanır. Çekme esnasında alttaşın üzerine yayılan sıvı düşük sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem ile kurutulur ve ardından yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak kristalizasyonu sağlanır (Sanchez, 2007). Şekil 3.1' de görüldüğü gibi, sol-jel döndürerek kaplama tekniğinde ise hazırlanan sol bir mikropipet yardımıyla çekilerek vakum pompası ile tabana sabitlenmiş alttaş üzerine damlatılır. Daha sonra belirlenen hız ve sürede döndürme işlemi uygulanır. Döndürme hızının ve süresinin seçiminde solün viskozitesi ve merkezkaç kuvvetinin etkisi önemli parametrelerdir (Ayana, 2017). Döndürme esnasında sol alttaş üzerine yayılır ve işlem bittiğinde homojen bir dağılımın gözlendiği ıslak jel formunda kaplama elde edilir. Daha sonra çözücü ve dengeleyicinin

uzaklaştırılması için alttaş üzerine yayılan ıslak jel belirlenen sıcaklık ve sürede kurutma işlemine tabii tutulur. Kurutma işleminde dikkat edilmesi gereken nokta kurutma sıcaklığının kullanılan çözücünün ve dengeleyicinin kaynama noktasından büyük bir değerde olmasıdır. Kurutma işlemi bittikten sonra kuru jel adı verilen bir faz oluşur. Daha sonra belirli bir kalınlıkta kaplama elde edilinceye kadar döndürme ve kurutma işlemleri tekrarlanır. En son aşamada ise kuru jelin kristal hale getirilmesi için yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanır ve böylece ince film oluşumu tamamlanır (Hench, 1997).



Şekil 3.1. Sol-jel kaplama tekniklerinin şematik gösterimi (Kumar vd., 2016).

Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen filmlerin yapısı ve özellikleri; kullanılan alttaşın boyutuna, damlatılan sol miktarına, solün viskozitesine, döndürme hızı ve süresine, kurutma sıcaklığı ve süresine, katman sayısına ve tavlama sıcaklığı ile süresine güçlü bir şekilde bağlıdır (Sayılkan, 2007). Bu yöntemin en önemli avantajları düşük sıcaklılarda uygulanabilmesi, kaplama aşamasının kolay ve hızlı olması, homojen dağılım

sağlaması, istenilen kalınlığın ayarlanabilmesi ve çok büyük miktarlarda solün gerekmemesidir. Bunun yanında gerek sol hazırlama aşamasında gerek de üretim aşamasında çok fazla parametre olması optimum şartları belirmede zorluklar yaşatmaktadır (Brinker, 1990).

3.3. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal sentez kristal tozların, kaplamaların ve tek kristallerin nispeten düşük sıcaklıklarda doğrudan çözeltiden elde edilebildiği bir işlemdir. Yüksek saflık, faz stabilitesi (stokiyometri), kontrollü parçacık boyutu ve dar boyut dağılımı gibi üstün toz özelliklerine ve ayrıca kontrol edilebilir morfolojilere imkan sağlar (Suvacı ve Özel, 2021). Bu yüzden hidrotermal yöntem, nanomalzemelerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Temelde çözelti reaksiyonu tabanlı bir yaklaşıma dayanan hidrotermal sentezde nanomalzemelerin oluşumu oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Üretilecek malzemelerin morfolojisini kontrol etmek için reaksiyondaki ana bileşimin buhar basıncına bağlı olarak düşük basınç veya yüksek basınç koşulları kullanılabilir (Gan vd., 2020). Hidrotermal yöntem ile büyütülen filmlerin özellikleri öncü çözelti molaritesine, pH değerine, büyütme süresine, büyütme sıcaklığına ve kullanılan ligantlara önemli derece bağlıdır.

Hidrotermal yöntemle nanoyapılı film üretiminde ilk adım öncül çözeltinin hazırlanmasıdır. Literatürde ZnO nanoyapılı filmleri büyütmek için hidrotermal öncül çözeltilerinin hazırlanmasında Zn kaynağı olarak genellikle $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve OH^- iyon kaynağı olarak da hekzametilentetramin ($(CH_2)_6N_4$), sodyum hidroksit (NaOH) veya amonyak (NH_3) kullanılmaktadır (Gültekin vd., 2016). Yöntemin ikinci adımında hazırlanan öncül çözelti ve alttaş otoklava aktarılarak ısıtılır. Öncül çözeltilerin hazırlanmasında ve ZnO nanoyapıların oluşumu esnasında otoklav içerisinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir ve alttaş üzerinde ZnO nanoyapıların üretimi sağlanır (Allami, 2018). Aşırı doyma reaksiyonları, ZnO nanoyapıların büyümesini ve morfolojiyi belirler. Yüksek aşırı doygunluk seviyeleri çekirdeklenmeyi ve düşük aşırı doyma seviyeleri ise kristal büyümesini destekler (Weintraub vd., 2010).

Ayrışma reaksiyonu:

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3 \quad (3.3)$$

Hidroksil kaynak reaksiyonu:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (3.4)$$

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO^{3-} \quad (3.5)$$

$$NO^{3-} + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^- \quad (3.6)$$

Aşırı doyma reaksiyonu:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (3.7)$$

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} \quad (3.8)$$

ZnO nanoyapı büyüme reaksiyonu:

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + 4OH^- \rightarrow ZnO + 4NH_3 + H_2O \quad (3.9)$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \quad (3.10)$$

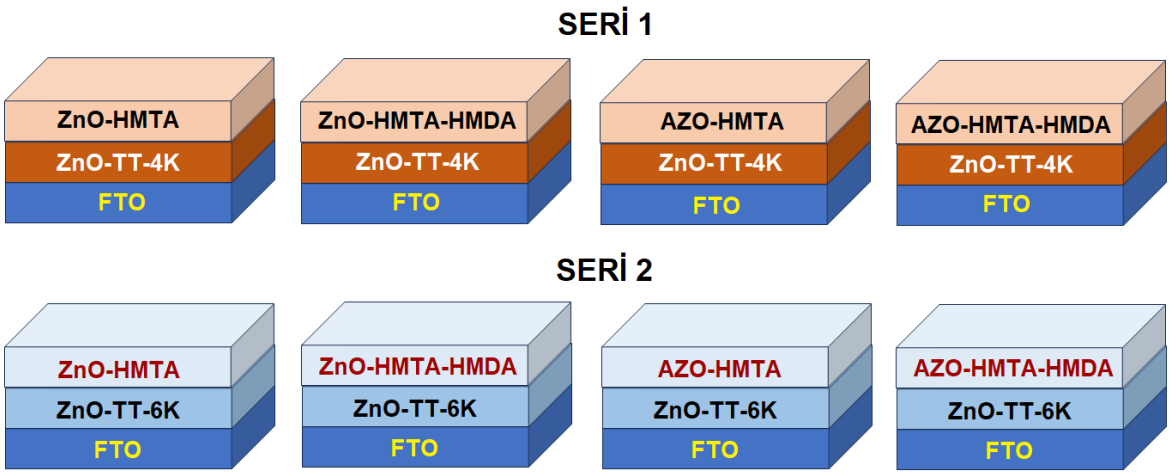
3.4. Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoçubuk Dizilerinin Üretimi

Bu tez çalışmasında ZnO ve sabit oranda Al katkılı ZnO nanoçubuk dizileri iki aşamalı bir süreçle büyütülmüştür. İlk olarak FTO alttaşlar üzerine sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile ZnO tohum tabakaları üretilmiş ve ardından çekirdekli büyümenin sağlanması için Zn^{2+} ve farklı ligantlardan oluşan ön-reaktif ortamda otoklav içine aktarılmış tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri sentezlenmiştir. ZnO tohum tabakalarının, ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretimlerinde kullanılan cihazlar Şekil 3.2' de verilmektedir. ZnO tohum tabakalarının ve ZnO nanoyapıların sentezlerinde kullanılan soller ve hidrotermal öncül çözeltileri DLAB marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. ZnO tohum tabakaları Optosense Spin 2000 marka sol-jel döndürerek kaplama cihazı ile üretilmiş ve kurutma/kristalleştirme işlemlerinde kamara fırın kullanılmıştır. ZnO tohum tabakalarının üzerine hidrotermal yöntemle ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin aşamalarında PPL (polipropiolakton) astarlı

paslanmaz çelik otoklav ve etüv kullanılmıştır. 4-katlı (ZnO-TT-4K) ve 6-katlı (ZnO-TT-6K) üretilen ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle Şekil 3.3' te verilen geometrilerde iki seri halinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı morfolojilerde üretilen ZnO tohum tabakalarının aynı hidrotermal şartlarda üretilen nanoyapılar üzerindeki etkilerini belirleme imkanı doğmuştur.



Şekil 3.2. ZnO tohum tabakalarının ve ZnO nanoyapılı filmlerin üretimlerinde kullanılan cihazlar.



Şekil 3.3. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretim geometrisi.

3.4.1. ZnO Tohum Tabakalarının Üretimi

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretiminde çekirdeklenme merkezleri olarak kullanılacak 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakaları, FTO alttaşlar üzerine sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilmiştir. Sollerin hazırlanmasında Zn kaynağı olarak çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, MERCK, ZAD, %99,5), çözücü olarak isopropanol (2-proponal, IPA) ve dengeleyici olarak monoetanolamin (C_2H_7NO, ALDRICH, MEA, %99,5) kullanılmıştır. İlk aşamada çözeltinin pH değeri, karıştırma sıcaklığı ve süresi ile yaşlandırma zamanı üzerine kapsamlı çalışmalar yapılarak sol parametreleri optimize edilmiştir. ZnO tohum tabakalarının üretiminde kullanılacak 0,1 M' lık solü hazırlamak için Çizelge 3.1' de verilen reçete kullanılmıştır. Cam şişe içerisine IPA (25 mL) ve ZAD (0,5487 g) eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dk 700 rpm hızında karıştırılmıştır. Oluşan karışımı dengelemek için MEA (151,643 µl) kullanılmış ve ZAD/MEA oranı 1:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra MEA kontrollü bir şekilde yavaş yavaş karışıma eklenmiş ve 700 rpm hızında 60 °C sıcaklıkta 90 dk daha karıştırılarak 2 saatin sonunda homojen ve şeffaf bir sol elde edilmiştir. Son aşamada sol 24 saat yaşlandırılmış ve ZnO tohum tabakalarının üretimleri için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.1. 0,1 M' lık solün hazırlanma reçetesi.

Molarite	**ZAD+IPA**	**MEA ekleme işlemi**	**pH**	**Yaşlandırma**
0,1 M	30 dk 700 rpm Oda Sıcaklığı	90 dk 700 rpm 60 °C	7,90	1 gün

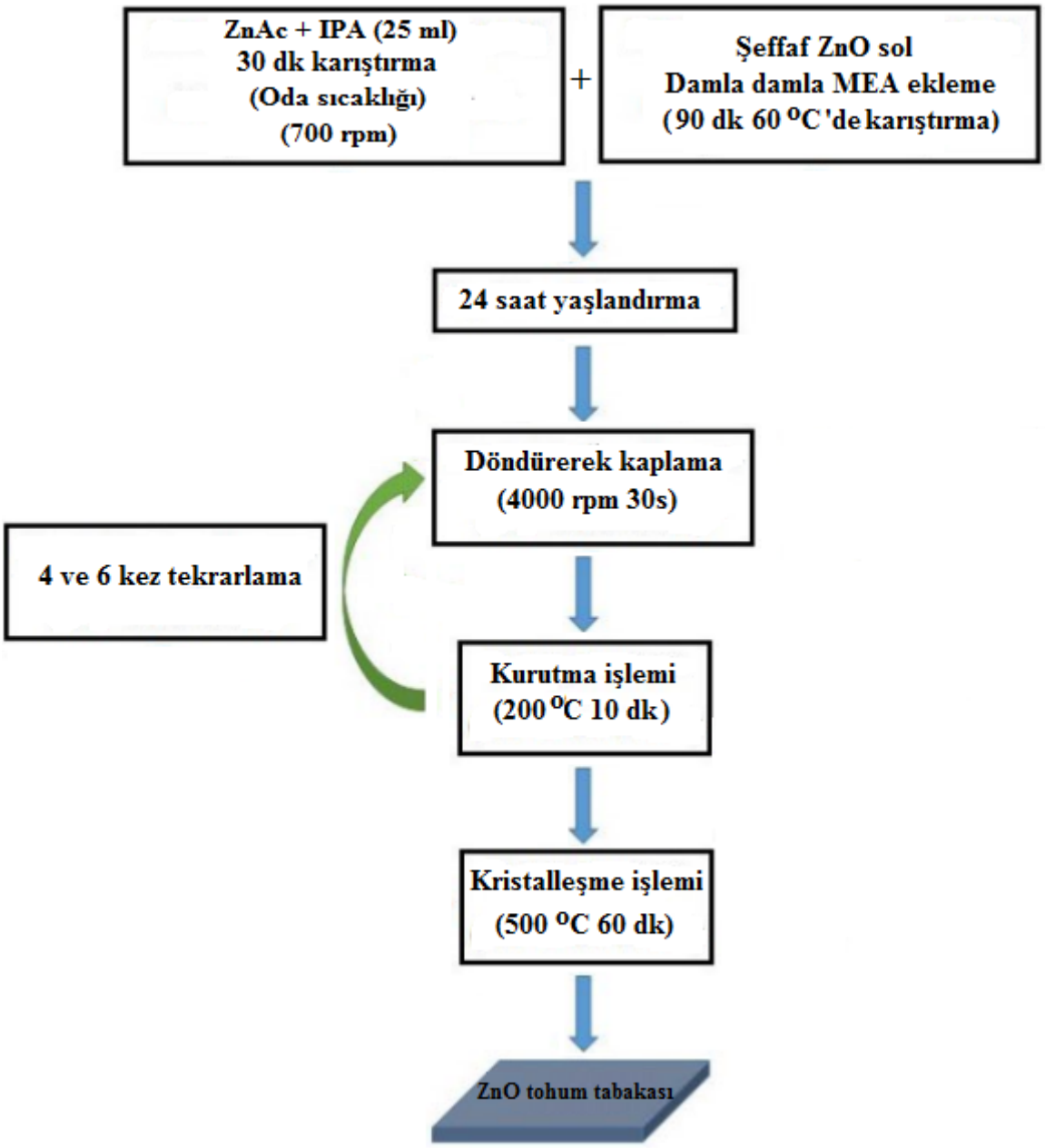
ZnO tohum tabakalarının üretiminden önce alttaş olarak kullanılan flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı iletken camlar (Teknoma, R_s < 10 ohm/kare 20 mm x 20 mm 2,2 mm) aşamaları aşağıda verilen işlemler uygulanarak temizlenmiştir.

- Deterjanlı su ile temizleme işlemi.
- Ultrasonik banyoda 60 °C sıcaklıkta deiyonize su ile 5 dk yıkama işlemi.
- Ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 5 dk asetonda yıkama işlemi.
- Ultrasonik banyoda oda sıcaklığında 5 dk izopropanolda yıkama işlemi.
- Ultrasonik banyoda 60 °C sıcaklıkta 5 dk deiyonize suda yıkama işlemi.
- 60 °C sıcaklıkta 10 dk fırında kurutma işlemi.

Son aşamada sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile ZnO tohum tabakalarının üretimine geçilmiştir. Bu teknik ile üretilen tohum tabakalarının yapısı ve özellikleri damlatılan sol miktarına, döndürme hızı ve süresine, kurutma sıcaklığı ve süresine, katman sayısına ve tavlama sıcaklığı ile süresine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu tez çalışmasında ilk olarak ön denemeler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilerek Çizelge 3.2' de görüldüğü gibi optimum üretim parametreleri belirlenmiştir. 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakalarının üretim şeması Şekil 3.4' te verilmektedir. Öncelikle FTO alttaş üzerine 20 µl sol damlatılarak alttaş 4000 rpm hızında 30 s döndürülmüştür. Ardından oluşan ıslak jeli kuru jel haline getirmek için 200 °C' de 10 dk kurutma işlemi yapılmıştır. Belirtilen işlemler katman sayısı 4 ve 6 olana kadar tekrarlanmıştır. Son aşamada 500 °C kristalleştirme sıcaklığında, hava ortamında 1 saat ısıl işlem uygulanarak 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakalarının üretimi tamamlanmıştır.

Çizelge 3.2. Aynı solden ZnO filmlerinin üretim parametreleri.

Numune Kodu	**Döndürme Hızı/Süresi**	**Kurutma Sıcaklığı/Süresi**	**Katman sayısı**	**Tavlama sıcaklığı/süresi**
ZnO-TT-4K	4000 rpm 30 s	200 °C 10 dk	4	500 °C 1 saat
ZnO-TT-6K			6	

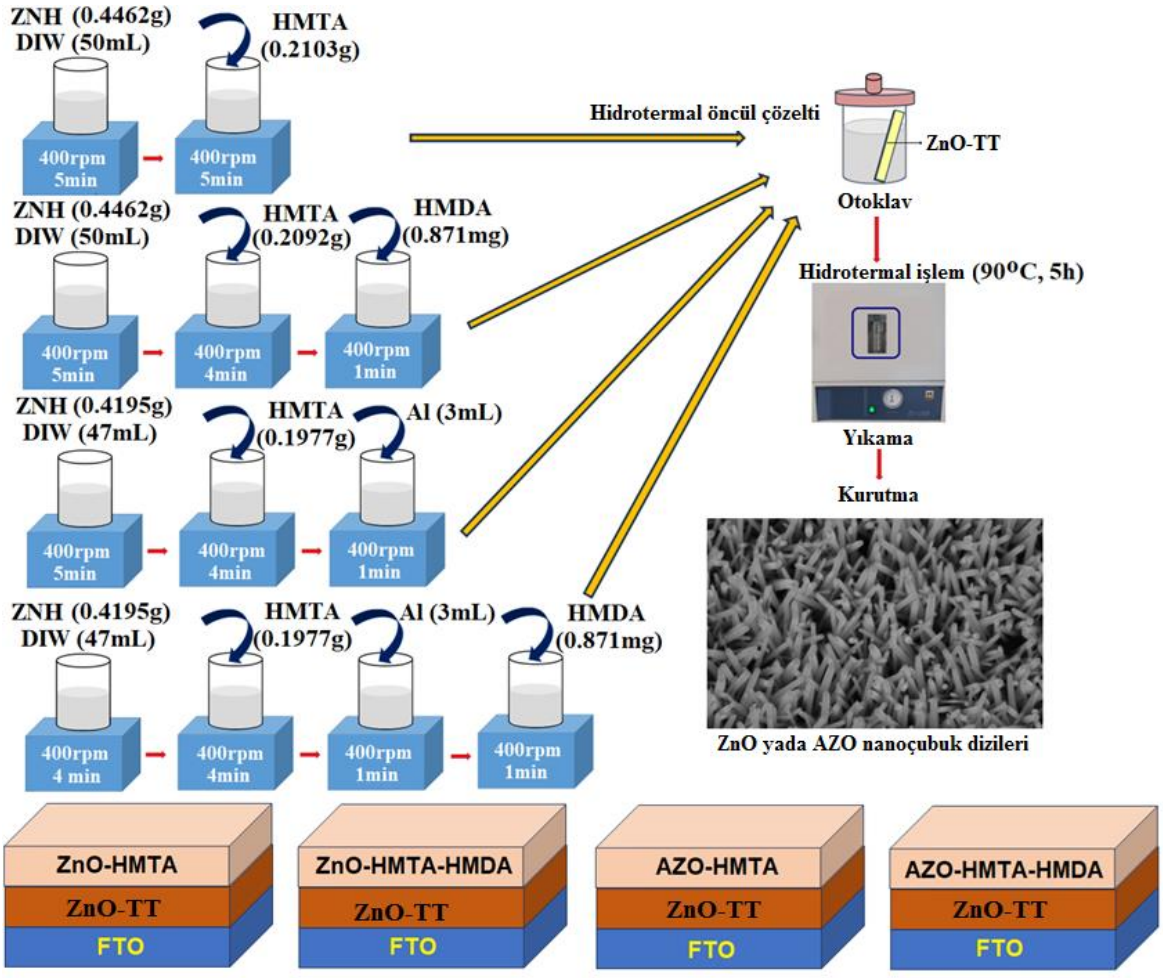


Şekil 3.4. ZnO tohum tabakalarının üretim şeması.

3.4.2. 4 ve 6-katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoçubuk Dizilerinin Üretimi

4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin hidrotermal yöntem ile üretim şemaları ve fotoğrafları Şekil 3.5' te verilmektedir. Öncelikle nanoyapılı filmleri büyütmek için Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4' te verilen reçeteler kullanılarak hidrotermal öncül çözeltiler hazırlanmıştır. Zn kaynağı olarak çinko nitrat hegzahidrat (ZNH, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, THERMO SCIENTIFIC, %98), çözücü olarak deiyonize su (DIS, 23,8 $\mu S.cm^{-1}$), OH^- iyon kaynağı olarak hegzametilentetramin (HMTA, $(CH_2)6N_4$, THERMO SCIENTIFIC, %99), destekleyici ligant olarak aktif uç gruplu hekzametilendiamin (HMDA, $C_6H_{16}N_2$, ACROS, %99,5+) ve Al kaynağı olarak aliminyum nitrat nanohidrat (ANN, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, MERCK, 99,9%) kullanılmıştır. Sadece HMTA içeren 0,03 M' lık öncül çözeltiyi hazırlamak için 50 mL DIS içerisine 0,44619 g ZNH eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 5 dk 400 rpm hızında karıştırılmıştır. Ardından ZNH/HMTA molar oranı 1 olacak şekilde HMTA tozu (0,03 M, 0,21029g) çözeltiye eklenmiş ve çözünene kadar 400 rpm hızında oda sıcaklığında 5 dk daha karıştırılmıştır. 10 dk sonra homojen şeffaf bir hidrotermal öncül çözelti elde edilmiştir. HMTA-HMDA ligant karışımı içeren öncül çözeltiyi hazırlamak için 50 mL DIS içerisine 0,44619g ZNH eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 5 dk 400 rpm hızında karıştırılmıştır. Ardından ZNH/HMTA molar oranı 1 olacak şekilde %99,5 HMTA (0,20923g) çözeltiye eklenmiş ve çözünene kadar 400 rpm hızında oda sıcaklığında 4 dk daha karıştırılmıştır. En son %0,5 hacimsel oranda HMDA çözeltiye eklenmiş ve 1 dk daha karıştırılmıştır. 10 dk sonra homojen şeffaf bir hidrotermal öncül çözeltisi elde edilmiştir. Al-HMTA içeren öncül çözelti hazırlamak için 47 mL DIS içerisine 0,41947g ZNH eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 5 dk 400 rpm hızında karıştırılmıştır. Ardından ZNH/HMTA molar oranı 1 olacak şekilde %99,5 hacimsel oranda HMTA (0,19766g) çözeltiye eklenmiş ve çözünene kadar 400 rpm hızında oda sıcaklığında 4 dk daha karıştırılmıştır. En son %6 oranında Al (0,005 M, 3 mL) çözeltiye eklenmiş ve 1 dk daha karıştırılmıştır. 10 dk sonra homojen şeffaf bir hidrotermal öncül çözeltisi elde edilmiştir. Son olarak Al-HMTA-HMDA içeren öncül çözelti hazırlamak için 47 mL DIS içerisine 0,41947g ZNH eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 5 dk 400 rpm hızında karıştırılmıştır. Ardından ZNH/HMTA molar oranı 1 olacak şekilde %99,5 HMTA

(0,19766 g) çözeltiye eklenmiş ve çözünene kadar 400 rpm hızında oda sıcaklığında 4 dk daha karıştırılmıştır. Daha sonra %0,5 hacimsel oranda HMDA çözeltiye eklenerek 1 dk daha karıştırıldıktan sonra %6 oranında Al (3 mL) eklenmiştir. Karıştırma işlemi devam ettirilerek 10 dk sonra homojen şeffaf bir hidrotermal öncül çözeltisi elde edilmiştir. Daha sonra çözeltiler PPL astarlı paslanmaz çelik otoklavlar içerisine aktarılmış ve 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakaları eğik olarak yerleştirilmiştir. Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4' te verilen hidrotermal şartlarda (90 °C, 5 saat) etüv içerisinde 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakarı üzerine HMTA ana ligantı ve HMTA-HMDA ligant karışımı kullanılarak ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ardından soğuyan otoklavdan çıkarılan filmler deiyonize su ile bir kaç kez yıkanmış ve kendi kendine kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.5. 4 ve 6-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal öncül çözelti kullanılarak ZnO nanoyapılı filmlerin üretim şeması.

Çizelge 3.3. 4-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretiminde kullanılan hidrotermal öncül çözeltilerin hazırlanma reçetesi ve hidrotermal şartlar.

<table>
<tr><th>Tohum Tabakası (Kalınlık)</th><th>Numune Kodu (Kalınlık)</th><th>ZNH Molarite</th><th>ZNH Sulu Çözeltisi</th><th>HMTA Ekleme İşlemi</th><th>HMDA Ekleme İşlemi</th><th>Al Ekleme İşlemi</th></tr>
<tr><td rowspan="4">ZnO-TT-4K (175 nm)</td><td>ZnO-HT-4K (715 nm)</td><td rowspan="4">0,03 M</td><td rowspan="4">5 dk
400 rpm
300 K</td><td rowspan="4">4 dk
400 rpm
300 K</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>ZnO-HT-HD-4K (610 nm)</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td><td></td></tr>
<tr><td>AZO-HT-4K (641 nm)</td><td>-</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td></tr>
<tr><td>AZO-HT-HD-4K (710 nm)</td><td>1 dk
400 rpm
300K</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hidrotermal reaksiyon süresi</td><td colspan="5">5 saat</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hidrotermal reaksiyon sıcaklığı</td><td colspan="5">90 °C</td></tr>
</table>

Çizelge 3.4. 6-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin üretiminde kullanılan hidrotermal öncül çözeltilerin hazırlanma reçetesi ve hidrotermal şartlar.

<table>
<tr><th>Tohum Tabakası (Kalınlık)</th><th>Numune Kodu (Kalınlık)</th><th>ZNH Molarite</th><th>ZNH Sulu Çözeltisi</th><th>HMTA Ekleme İşlemi</th><th>HMDA Ekleme İşlemi</th><th>Al Ekleme İşlemi</th></tr>
<tr><td rowspan="4">ZnO-TT-6K (198 nm)</td><td>ZnO-HT-6K (763 nm)</td><td rowspan="4">0,03 M</td><td rowspan="4">5 dk
400 rpm
300 K</td><td rowspan="4">4 dk
400 rpm
300 K</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td>ZnO-HT-HD-6K (682 nm)</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td><td></td></tr>
<tr><td>AZO-HT-6K (719 nm)</td><td>-</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td></tr>
<tr><td>AZO-HT-HD-6K (836 nm)</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td><td>1 dk
400 rpm
300 K</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hidrotermal reaksiyon süresi</td><td colspan="5">5 saat</td></tr>
<tr><td colspan="2">Hidrotermal reaksiyon sıcaklığı</td><td colspan="5">90 °C</td></tr>
</table>

3.5. Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin DSSC güneş hücrelerinde kullanım potansiyelini belirlemek için yapısal, optik ve yüzey özellikleri ile N719 boya yüklenme kapasiteleri, yük transfer kinetikleri, difüzyon mekanizmaları ve N719 boyasına karşı korozyon dirençleri uygun karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

ZnO tohum tabakalarının ve tüm nanoyapılı filmlerin yapısal özelliklerinin analizinde x-ışını kırınımı (XRD) tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde, polikristal film üzerine gönderilen x-ışını demeti, Bragg kanununa göre belirli açılarda kırınıma uğrar.

Modern x-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2θ)' nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. XRD desenleri sayesinde, oluşan piklerden alınan verilerle kristalleşme seviyesi ve faz durumu, tane boyutu, makro/mikro gerilme ve dislokasyon yoğunluğu gibi yapısal özellikler ile ilgili bilgilere ulaşılır (Ohring, 1992). Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin yapısal özelliklerinin analizinde Şekil 3.6' da fotoğrafı verilen "Panalytical EMPYREAN" marka XRD cihazı kullanılmıştır. $20^o \leq 2\theta \leq 80^o$ aralığında alınan XRD desenlerinden faydalanarak kristalleşme seviyeleri, fazları, tane boyutu, makrogerilme ve örgü parametreleri gibi yapısal özellikleri incelenmiştir. Tane boyutu ve makrogerilme değerleri Eşitlik 3.11 ve Eşitlik 3.12 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0{,}94\lambda}{\beta Cos\theta} \tag{3.11}$$

$$< e >= \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.12}$$

Burada D tane boyutunu, β maksimum şiddetli pikin radyan olarak yarı pik genişliğini, θ Bragg açısını, λ kullanılan x-ışınının dalgaboyunu, d düzlemler arası mesafeyi ve d_0 ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Cullity, 1978; Vigil vd., 2001).



Şekil 3.6. Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazının fotoğrafı.

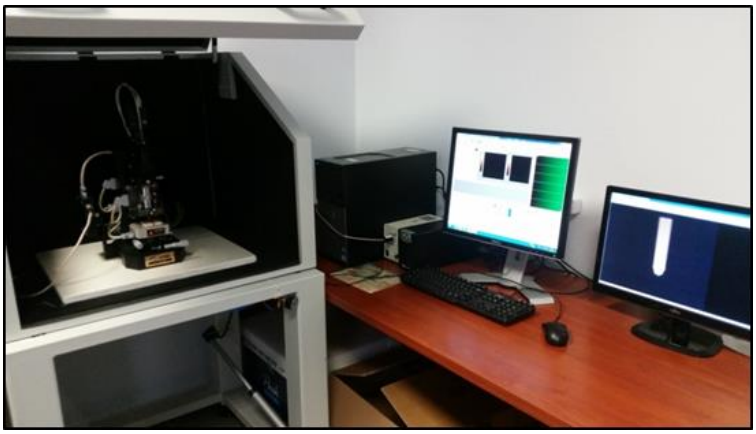
Bir yarıiletken malzeme üzerine fotonlar gönderildiğinde, gelen fotonların enerjilerine ve yarıiletkenin optik bant aralığına bağlı olarak optik olaylar meydana gelir. Fotonların enerjisi optik bant aralığına eşit ya da büyükse, valans bandındaki elektronlar bu fotonları soğurarak iletim bandına geçiş yaparlar. Direkt bant aralıklı bir yarıiletken malzemede $(\alpha h\nu)^2$' nin enerjiye ($h\nu$) karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$' da kestiği noktanın enerji değeri, malzemenin optik bant aralığını verir. Bu yöntem "optik metot" olarak bilinir (Nazeeruddin vd., 1997; Longyue vd., 2006). Bu tez çalışmasında ZnO tohum tabakaları ile ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin görünür ışık altındaki tepkilerini belirlemek ve optik metot ile optik bant aralıklarını hesaplayabilmek için soğurma spektrumları "Yarıiletken Analiz Laboratuvarımızda" bulunan ve Şekil 3.7 (a)' da fotoğrafı verilen "Shimadzu SolidSpec-2550 UV-VIS-NIR Spektrofotometre" cihazı ile alınmıştır. Tüm filmlerin kalınlıkları Şekil 3.7 (b)' de fotoğrafı verilen "OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre" cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.7. a) Shimadzu-SolidSpec-2500 UV-Vis Spektrofotometre cihazının fotoğrafı, b) OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

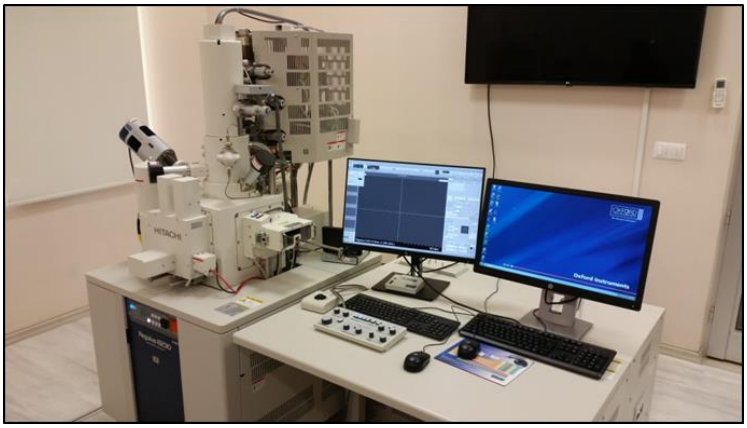
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı uç mikroskopları ailesinde kullanımı en yaygın olan mikroskoptur. Hem iletken hem de yalıtkan (Schroder, 2006) malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde kullanılabilen AFM; Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından 1986' da bilim dünyasına kazandırılmıştır (Binnig vd., 1986; Eaton ve West, 2010). Bu cihaz nanometre boyutunda çok yüksek çözünürlüğe (0,1 nm' lik yanal ve 0,01 nm' lik dikey) sahiptir (Bonnell, 2001; Schroder, 2006). Bu teknikte tarama, yüzeyin mekanik bir uç vasıtasıyla hissedilmesi ile gerçekleştirilir. Böylece yapılan tarama

ile malzemelerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü hakkında bilgi sağlanır. Bu tez çalışmasında ZnO nanoyapılı filmlerin yüzey morfolojileri “Yarıiletken Analiz Laboratuvarımızda” bulunan ve Şekil 3.8’ de fotoğrafı verilen "Park Systems XE 100 model" atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiş ve pik-vadi (R_{pv}), ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülük değerleri "XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak taratılmış bölgeler üzerinden belirlenmiştir.



Şekil 3.8. Park Systems XE-100 model atomik kuvvet mikroskobunun fotoğrafı.

Günümüz teknolojisinde malzemeleri görüntülemek, yüzey durumlarını incelemek, analiz etmek ve açıklamak için genellikle taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmaktadır. SEM’ de görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demetinin numune üzerine odaklanarak yüzeyin taratılması sırasında, numune atomları tarafından kırınıma uğrayan elektron demetinin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bilgisayar monitörüne aktarılmasıyla elde edilir (Goodhew vd., 2001). SEM ile elde edilen yüzey görüntülerinde seçilen bir bölge için element analiz, enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) ile yapılır. SEM-EDS sistemi ile karakteristik x-ışınları toplanır ve böylece malzemede var olan elementlerin nicel ve nitel analizleri yapılır (Leeuenburgh vd., 2002). Bu tez çalışmasında ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey özelliklerini belirlemek için Şekil 3.9’ da fotoğrafı verilen “Hitachi Regulus 8230 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)” ile SEM görüntüleri alınmış ve EDS ile element analizleri yapılmıştır.



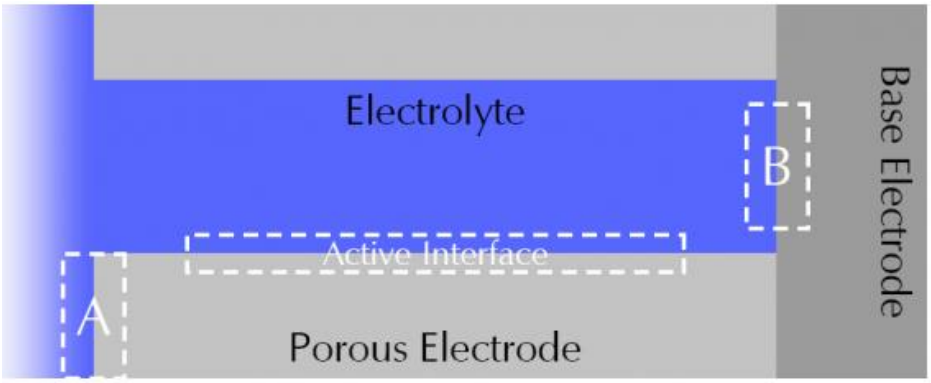
Şekil 3.9. Hitachi Regulus 8230 FESEM mikroskobu.

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin DSSC güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanım potansiyellerini belirlemek için N719 boya yükleme işlemi yapılmadan önce elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile yük transfer kinetikleri ve difüzyon mekanizmaları incelenmiştir. EIS spektroskopisi frekansın bir fonksiyonu olarak bir ac voltajına karşı akım tepkisini ölçmek için kullanılır. EIS, DSSC' lerde meydana gelen elektronik ve iyonik süreçlerin aydınlatılması, fotoanotlar için elektrokimyasal süreçlerin kinetiğinin incelenmesi açısından oldukça faydalıdır. Bu yöntemde malzeme için Nyquist eğrileri yarım daire şeklinde elde edilir. Küçük çaplı Nyquist eğrileri daha düşük direnç ve daha hızlı yük geçişi gerçekleştiğini gösterir. Nyquist grafiklerine fitleme işlemi yapılarak eşdeğer devre oluşturulur ve bu devre yardımı ile malzeme-elektrolit ara yüzey direnci ve yük taşıma özellikleri hakkında bilgiye ulaşılır (Nayeri vd., 2013; Sengupta vd., 2017). Bu tez çalışmasında EIS spektrumları "Nano Malzemeler ve Enerji Uygulamaları Araştırma Laboratuvarımızda" bulunan ve Şekil 3.10' da fotoğrafı verilen "Gamry Interface 1010E potentiostat/galvanostat/ZRA" cihazı ile alınmıştır. ZnO ve AZO nanayapılı filmler çalışan elektrot, Na_2SO_4 sulu çözeltisi (pH=7,35) elektrolit, Ag/AgCl referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılarak elektrokimyasal pil düzeneği oluşturulmuştur. Empedans ölçümleri için 10 mV sinüsoidal genlik ile açık devre potansiyelinde 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında ac voltaj uygulanmış ve Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Üretilen ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri yük transferi için doğrudan iletim yolları sağladığından, devre modellemesinde iletim hatlarının devre elemanı olarak tanımlanması için yüksek yüzey alanlı elektrotlara uygulanan "Bisquert açık iletim hattı (Bisquert open transmission line, BTO)" modeli kullanılmıştır. Normalde iletim hattı modellerinde kullanılan elektrotlar,

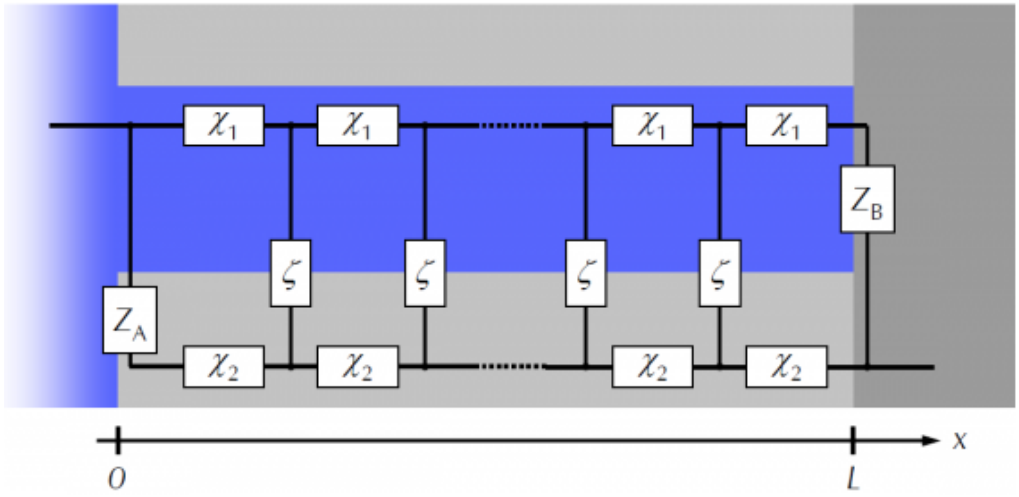
Şekil 3.11' de görüldüğü gibi, baz elektrot ve gözenekli elektrot olarak iki parçaya ayrılabilir. Bu tez çalışmasında baz elektrot ZnO tohum tabakalarına ve gözenekli elektrot ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerine karşılık gelmektedir. Şekil 3.11' de görüldüğü gibi, iletim hattı modellerinde gözenekli elektrot "A arayüzü", "B arayüzü" ve "aktif arayüz" olarak üç bölgeye ayrılır. Bölge "A" gözenekli elektrotun dış yüzeyi ile elektrolit arasındaki arayüzü temsil eder. Bölge "B" elektrolit ve baz elektrot arasındaki etkileşimleri tanımlar. "Aktif arayüz" ise gözenekli elektrotun aktif malzemesi ile elektrolit arasındaki etkileşimleri açıklar. Genel bir iletim hattı modelinin şeması Şekil 3.12' de verilmektedir. L, iletim hattının uzunluğu veya gözeneğin derinliğidir ve birimsizdir. χ_1 gözenek içindeki elektrolitin empedansı olup, eşdeğer seri direncin bir parçası olarak temsil edilen elektrolit direncinden farklıdır. χ_2 gözenekli elektrotun katı fazının empedansı ve ζ aktif arayüz bölgesindeki empedansı açıklar. Z_A ve Z_B ise A ve B arayüzlerinin empedansıdır. BTO iletim hattı modelinde elektrodun katı fazı empedansı (χ_2) sıfır kabul edilir. Sadece gözenek içindeki yani aktif arayüzdeki elektrolit direnci (r_m) dikkate alınır. Aktif arayüzün empedansı ζ, bu arayüzdeki yük transfer direnci (r_k) ve sabit faz elemanından (q_m veya Y_m) oluşan paralel bir devredir. BTO modelinde Z_A empedansının sonsuz olduğu kabul edilmiştir (açık devre). Bu, pratikte gözenekli elektrotun yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmediği anlamına gelir. Yani Z_A ihmal edilir. Son olarak BTO modelinde sınır koşulu olarak Z_B empedansının tüm frekanslar için sonsuz olduğu kabul edilmiştir. Bu, baz elektrotun tamamen yalıtkan olduğu ve yüzeyinde hiçbir reaksiyonun (Faradaik veya Faradaik olmayan) meydana gelmediği anlamına gelir. Sonuç olarak BTO modelinde A ve B arayüzlerinin etkileri ihmal edilerek tüm elektrokimyasal reaksiyonların aktif arayüzde gerçekleştiği kabul edilir (Bisquert, 2000; Bisquert, 2002; Moralı ve Erol, 2020). Bu sınırlandırmalar altında BTO modelinin devre gösterimi Şekil 3.13' de verilmiştir.



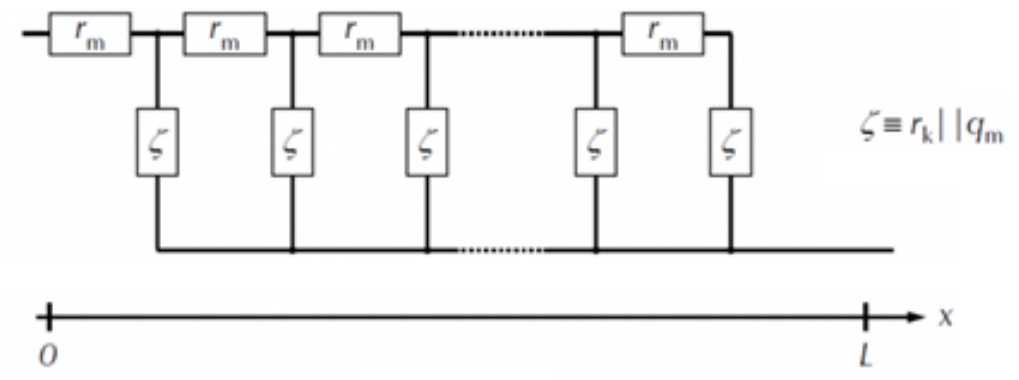
Şekil 3.10. Gamry Interface 1010E potentiostat/galvanostat/ZRA" cihazının fotoğrafı.



Şekil 3.11. Gözenekli elektrot arayüzü için bölgelerin sınıflandırılması (Gamry, 2023).



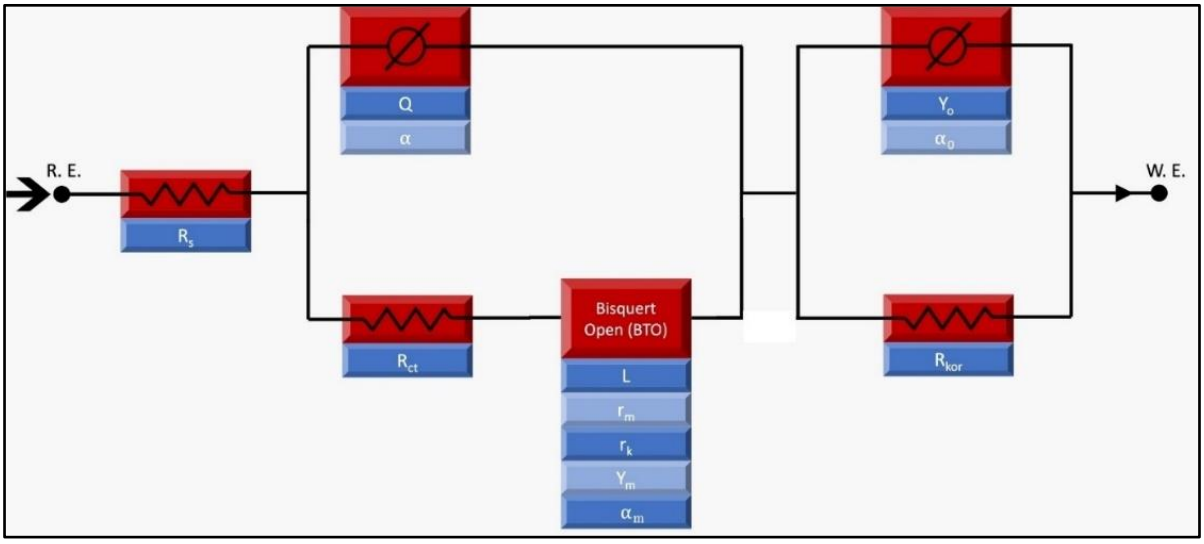
Şekil 3.12. Genel bir iletim hattı modelinin şeması (Gamry, 2023).



Şekil 3.13. BTO iletim hattı modeli (Gamry, 2023).

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin korozyon performansları potansiyodinamik polarizasyon (Tafel ölçümleri) ve EIS yöntemleri ile test edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon yönteminin temeli katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin kullanılmasına dayanır. Bu yöntemle akım-potansiyel grafikleri elde edilir ve eğrinin lineer kısmından hesaplanan eğim korozyon direncini verir. Ayrıca akım-potansiyel eğrileri malzemenin korozif ortamdaki korozyon akımı ve korozyon hızını belirleme imkanı da sunar (Duran, 2022). EIS spektroskopisi ise çalışan elektrot (üretilen malzeme) ile elektrolit ara yüzeyinde yük transfer kinetiklerini ve korozyon mekanizmalarını incelemek için elverişlidir. Bu yöntemde malzeme için Nyquist eğrileri yarım daire şeklinde elde edilir ve korozyona bağlı olarak yarım daire geometrisinde bozulmalar gerçekleşir. Nyquist grafiklerine fitleme işlemi yapılarak eşdeğer devre oluşturulur ve bu devre yardımı ile belirlenen elektrolit ve polarizasyon direnç değerleri, malzemenin korozyon performansı hakkında bilgi verir. Elektrolit ve polarizasyon dirençlerinin yüksek olması, çalışan elektrot ve elektrolit arayüzünde etkili bir elektron transferinin gerçekleştiğini ve malzemenin korozif ortama karşı kararsızlığının azaldığını gösterir (Demir, 2020; Yilmaz, 2019). Bu tez çalışmasında elektrokimyasal korozyon ölçümleri, bir bölmeli üç elektrot sistemine sahip bilgisayar kontrollü Gamry 1010E galvanostat cihazı kullanılarak alınmıştır. İlk olarak ZnO ve AZO nanoyapılı filmler sodyum sülfat (Na_2SO_4, pH=7,35) sulu çözeltisinde 24 saat karanlıkta bekletilmiştir. Ardından çalışma elektrotu olarak 1 $cm^{2'}$ lik açık alana sahip ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve elektrolit olarak Na_2SO_4 sulu çözeltisi kullanılarak elektrokimyasal düzenek kurulmuştur. Daha sonra açık devre potansiyelinde 1 mV/s tarama hızında ve -0,25 V ile 0,25 V potansiyel penceresinde katodikten anodik yöne tarama aralığında potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri alınmıştır. Ardından korozyona bağlı olarak arayüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmalardaki değişimleri belirlemek için 10 mV sinüsoidal genlik ile açık devre potansiyelinde 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında EIS ölçümleri alınmıştır. Elde edilen Nyquist eğrilerinin devre modellemesinde, ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzeyinde korozif ortama karşı anodik koruma sağladığı belirlenen ince pasif ZnO tabakası ile elektrolit arasındaki yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal etkileşimleri tanımlayan devre elemanlarını eklediğimiz BTO iletim hattı modeli kullanılmıştır. “BTO-korozyon iletim hattı modeli” olarak adlandırğımız bu devre Şekil 3.14’ de verilmiştir. Devrede görülen R_{kor}, korozyon direnci olup filmlerin yüzeyinde oluşan pasif ZnO tabakasının direncini ve Y_0, pasif ZnO tabakası-elektrolit ara yüzeyindeki kapasitansı tanımlayan sabit faz elemanını

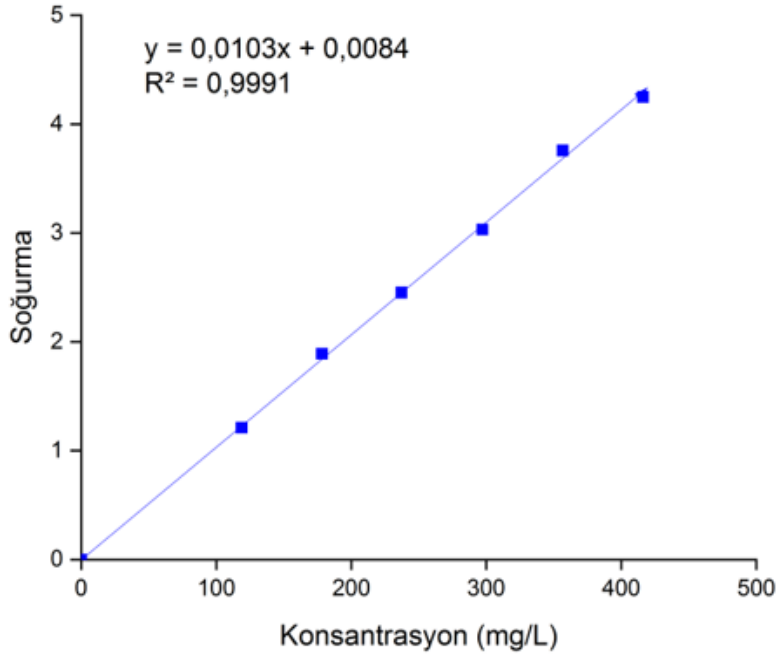
temsil etmektedir. EIS ve Tafel ölçümlerinden elektrolit direnci, yük transfer direnci, iletim hattı parametreleri, korozyon akım yoğunluğu, korozyon gerilimi, Tafel sabitleri ve korozyon hızı hakkında bilgiye ulaşılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirilerek üretilen her bir seri için korozyona karşı dirençli ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri belirlenmiştir.



Şekil 3.14. BTO-korozyon iletim hattı modeli.

ZnO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan N719 boya yükleme miktarı, boya adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiştir (Dou vd., 2016). Öncelikle ZnO ve AZO nanoyapılı filmler tarafından adsorplanan N719 boyasının konsantrasyon değerlerini hesaplamak için referans data eğrisi oluşturulmuştur. Bunun için çözücü olarak deiyonize su kullanılarak 0,1 M' lık NaOH çözeltisi hazırlamış ve içerisine farklı konsantrasyonlarda (0,1-0,35 mM, 0,05 mM' lık adımlarla) N719 boyası eklenerek çözünene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra 325-675 nm dalgaboyu aralığında soğurma spektrumları alınmış ve N719 boyasına ait karakteristik soğurma piki (500 nm) için absorbans değerleri kullanılarak Şekil 3.15' de görüldüğü gibi referans data eğrisi oluşturulmuştur. Absorbans (*A*) ve konsantrasyona (*C*) bağlı olarak lineer denklemi *A=0,0103C+0,0084* olarak elde edilmiştir. İkinci aşamada ZnO nanoçubuk dizilerine boya yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak etanol kullanılarak 0,34 mM 50 mL' lik N719 boya çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından 70 °C' de 5 dk ısıtılan ZnO nanoçubuk dizisi boya çözeltisi içerisine daldırılmış ve 24 saat karanlıkta bekletilerek boya moleküllerinin ZnO nanoyapılı

film yüzeyinde tutunması (adsorpsiyon) sağlanmıştır. Daha sonra boya yüklenmiş nanoyapılı film, yüzeyinde adsorplanmayan boya moleküllerini uzaklaştırmak için etanolle yıkanmış ve 0,1 M NaOH sulu çözeltisine daldırılarak nanoyapılı filmden adsoplanan boyanın salınması (desorpsiyon) sağlanmıştır. Ardından boya içeren NaOH çözeltisinin soğurma spektrumu alınmış ve Şekil 3.15' de verilen referans data eğrisinin lineer denkleminden ZnO nanoyapılı film tarafından adsorplanan N719 boyasının konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Belirtilen işlemler tüm ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için uygulanmıştır.



Şekil 3.15. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan N719 boya çözeltileri için referans data eğrisi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanım potansiyeli; kristalleşme seviyeleri, tane boyutları, kristal yapıları, optik özellikleri, yüzey dokuları ve pürüzlülükleri, nanoyapıların tipi, boyutu, yoğunluğu ve alttaşa hizalanmalarına önemli derecede bağlıdır. Bu bölümde sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretilen farklı ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntem ile HMTA ve HMTA-HMDA ligant karışımı kullanılarak büyütülen ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yapısal, optik, yüzey ve elektrokimyasal özellikleri yanında boya yüklenme kapasiteleri ve korozyona karşı dayanımları incelenmiş ve DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

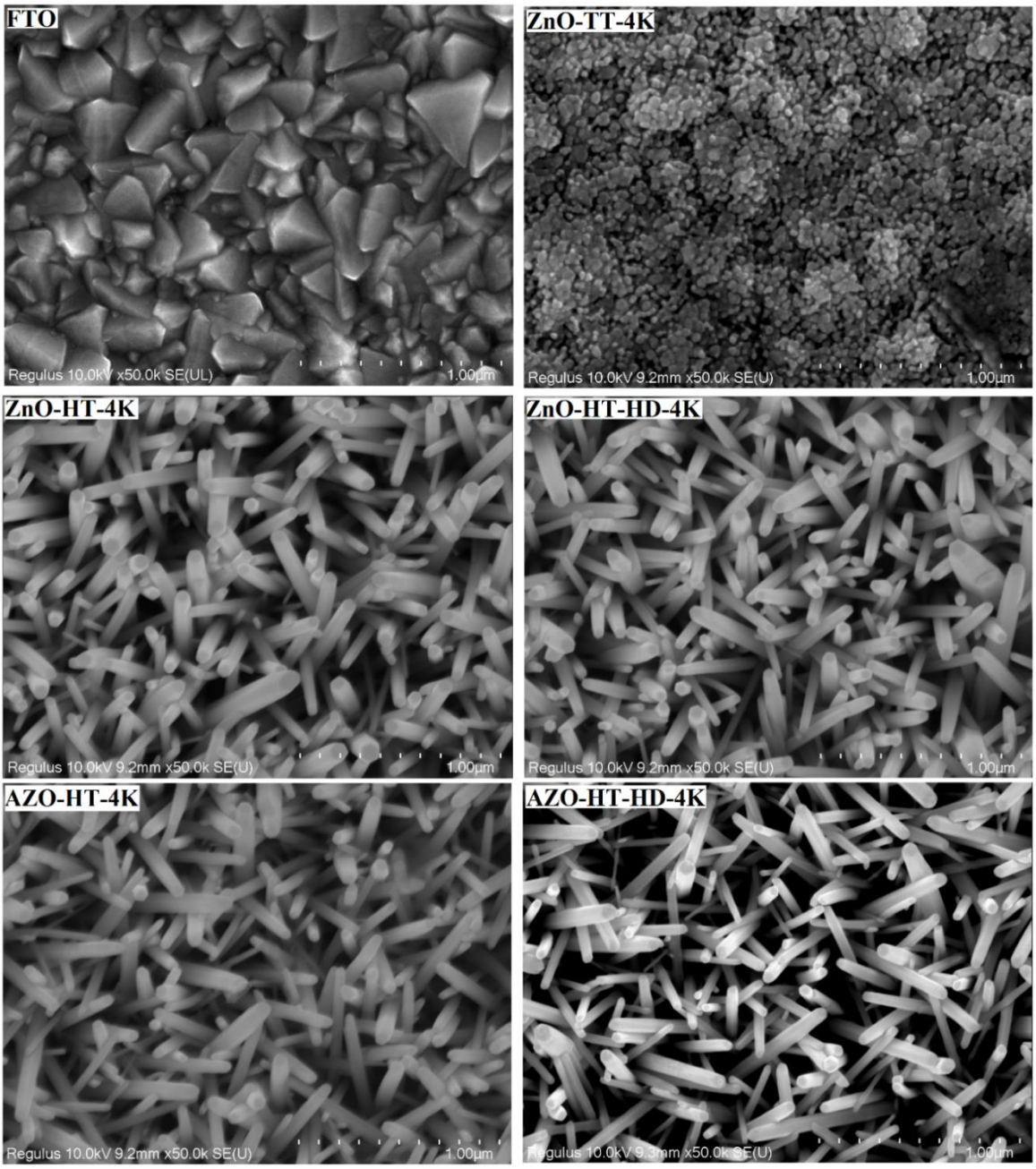
4.2. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Analizi

4.2.1. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yüzey Özellikleri

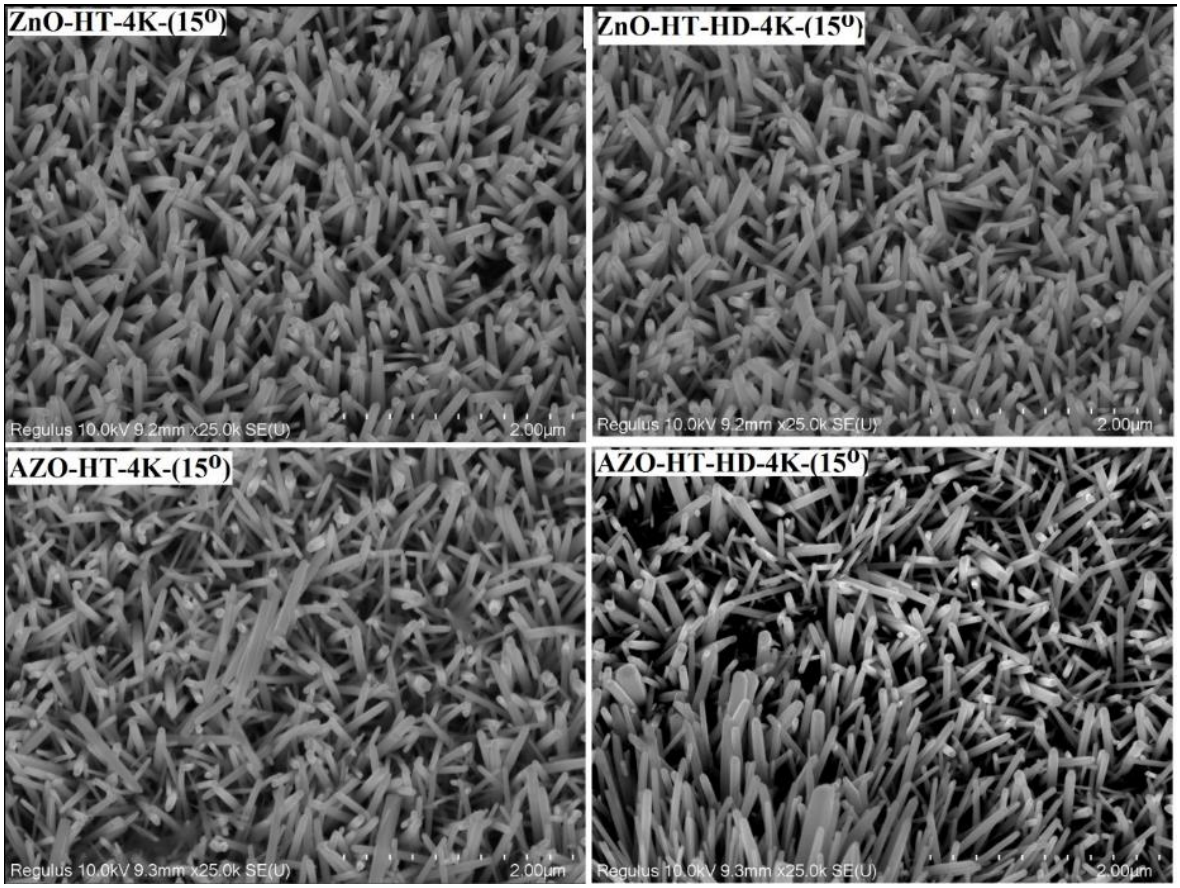
ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülük derecesi DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanım potansiyellerini etkileyen önemli bir parametredir. Bu çalışmada 4-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine büyütülmüş ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey özelliklerini incelemek ve HMTA ana ligantı yanında kullanılan HMDA destekleyici ligantın etkisini ortaya çıkartmak için FESEM ve AFM görüntüleri alınmıştır.

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey morfolojilerini ve oluşan nanoyapıların boyut ve dağılımlarını belirlemek için alınan FESEM görüntüleri ile görünen nanoçubuk uzunlukları ve çapları Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1' de verilmektedir. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi, FTO kaplı iletken cam alttaş, farklı boyutlarda büyük üçgenimsi yapılardan oluşan bir yüzey morfolojisine sahiptir. FTO alttaşın yüzeyindeki bu iri yapılanmaların bir nevi çekirdeklenme merkezleri olarak davranarak ZnO-TT-4K tohum tabakasının homojen olarak dağılmış nanoboyutlu tanelerden oluşan farklı bir yüzey dokusuna sahip olmasına neden olduğu görülmektedir. Şekil 4.1' de ZnO tohum tabakasının yüzeyinde oluşan taneli yapılanmaların hidrotermal işlem sürecinde çekirdeklenme merkezleri olarak davranarak ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzeyinde hegzagonal-şekilli nanoçubuk dizilerinin büyümesine imkan sağladığı dikkat çekmektedir. Kısım 4.2.2' de verilen XRD desenleri de ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin hegzagonal yapıda oluştuğunu desteklemektedir. Hidrotermal öncül çözeltinin hazırlanmasında kullanılan HMTA ana ligantının etkisi ile ZnO-HT-4K filminin yüzeyinde farklı uzunluklara ve çaplara sahip baskın olarak yüzeye dik yönelmiş nanoçubukların büyüdüğü görülmektedir. Çizelge 4.1' e göre, ZnO-HT-4K filmi ortalama ~657 nm uzunluğunda, ortalama ~63 nm çapında ve ~10 boy/çap oranında hegzagonal-şekilli ZnO nanoçubuklara sahiptir. Şekil 4.1 incelendiğinde, HMTA ana ligantının yanında HMDA destekleyici ligantın kullanılması ile ZnO-HT-HD-4K filminin yüzeyinde ağırlıklı olarak daha küçük çaplı ancak boyları nispeten daha kısa olan nanoçubukların oluştuğu belirlenmiştir. Çizelge 4.1' de verilen ortalama görünen nanoçubuk uzunluk ve çap değerleri de bu durumu desteklemektedir. Ayrıca, Şekil 4.2' de verilen 15°' de alınan FESEM görüntülerinde bu etki daha açık bir şekilde görülmektedir. Bu durumun uzun ve iki uçlu HMDA destekleyici ligantının etkisi ile oluşan ZnO nanoçubuk dizilerinin yüzeye hizalanmalarının değişiminden ve daha iyi derecede yüzeye dik yönelmelerinden kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Öte yandan, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de verilen FESEM görüntülerine ve Çizelge 4.1' ye göre, AZO-HT-4K ve AZO-HT-HD-4K filmlerinin yüzeyinde oluşan ZnO nanoçubukların uzunluklarının önemli derecede arttığı, ancak yüzeye dik hizalanmış nanoçubuklara ilave olarak gelişigüzel yönelim sergileyen nanoçukların da oluştuğu söylenebilir. Bu durum ZnO nanoyapılı filmlere Al elementinin eklenmesi veya AZO nanoyapılı filmlerin üretiminde HMDA destekleyici ligantın kullanılması ile hegzagonal-şekilli nanoçubukların boyutlarının, yüzeye hizalanmalarının ve aktif yüzey alanlarının önemli derecede değiştirilebileceğinin bir göstergesidir. Bu değerlendirmeler ışığında bildiğimiz kadarı ile tez kapsamında ilk kez uygulanan ZnO ve AZO

nanoçubukların büyütülmesinde HMTA yanında HMDA destekleyici ligantın kullanılması yaklaşımının; özellikle nanoçubukların uzunluk, yüzeye dağılım ve yönelimlerinin kontrollü olarak değiştirilebilmesi açısından etkin ve alternatif bir yol olarak literatüre katkı sağlayacağını söyleyebiliriz. Ayrıca ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin büyümesini yönlendiren bir madde olarak HMTA-HMDA ligant karışımının yüzey enerjisini azaltmak, nanoyapıların tek-boyutlu olarak büyümelerini hızlandırmak ve hegzagonal-şekilli ZnO nanoçubukları büyütmek için oldukça etkili bir strateji olduğunu da düşünmekteyiz.



Şekil 4.1. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin FESEM görüntüleri.



Şekil 4.2. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin 15°’ de alınan FESEM görüntüleri.

Çizelge 4.1. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin ortalama uzunluk ve çapları.

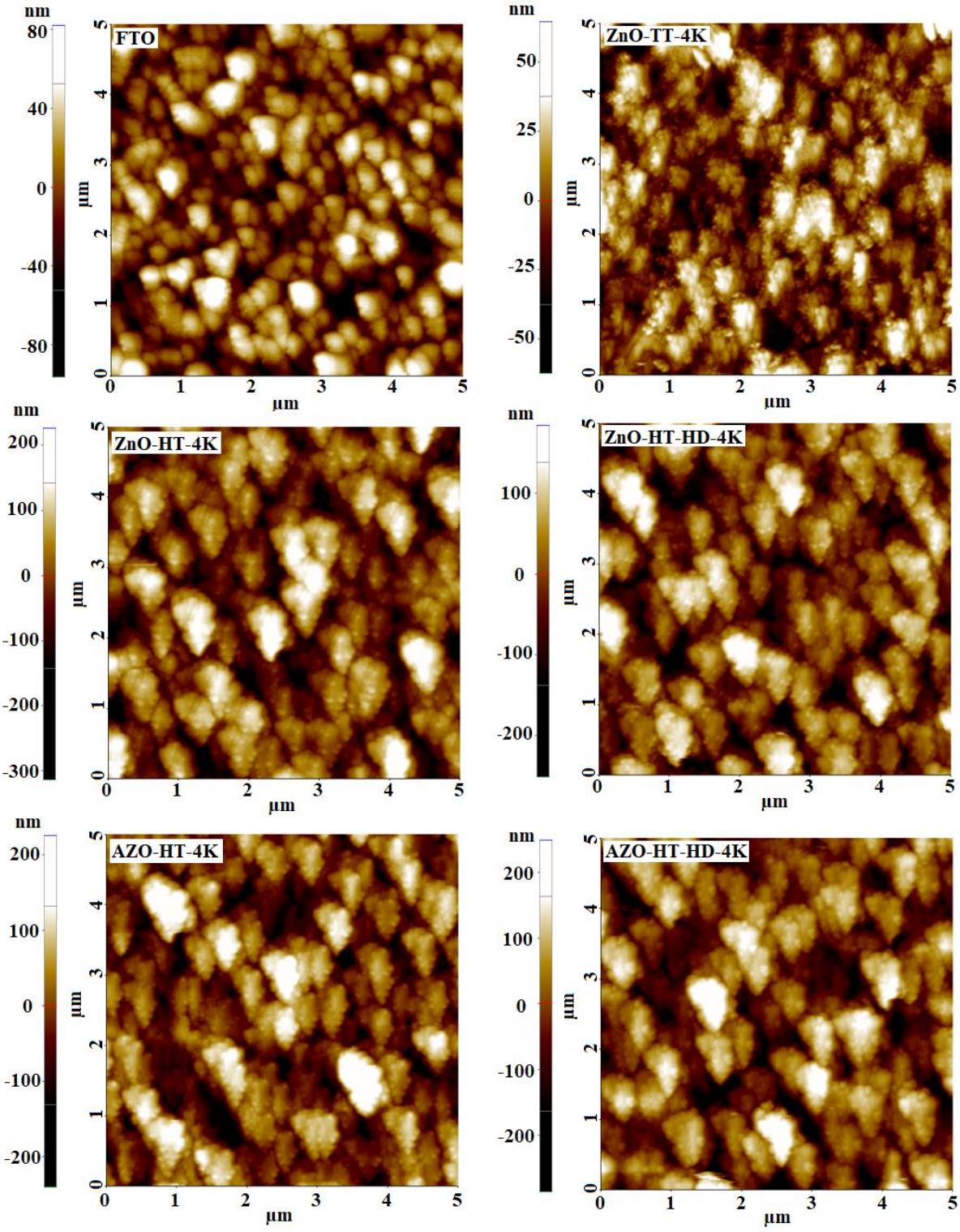
Malzeme	**Görünen Ortalama Nanoçubuk Uzunluğu (nm)**	**Ortalama Nanoçubuk Çapı (nm)**	**Boy/Çap**
ZnO-HT-4K	657	63	10
ZnO-HT-HD-4K	538	53	10
AZO-HT-4K	841	60	14
AZO-HT-HD-4K	976	61	16

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin elemental analizleri EDS ile yapılmıştır. ZnO ve AZO nanoyapılı filmler için Zn, O ve Al elementlerinin atomik yüzdeleri ile Zn/O ve (Zn+Al)/O atomik oranları Çizelge 4.2' de verilmektedir. ZnO-TT-4K tohum tabakasının yüksek derecede Zn fazlalığı ve oksijen eksikliği ile üretildiği görülmektedir. Bu durum ZnO tohum tabakasının kristalleşme seviyesinin iyi olmadığının da bir göstergesi olarak düşünülebilir. Ancak ZnO tohum tabakalarının üzerine ZnO nanoçubuk dizilerinin büyütülmesi ile birlikte Zn miktarının azaldığı ve oksijen miktarının arttığı dikkat çekmektedir. Bununla birlikte ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin de stokiyometriden sapma ile üretildikleri ve yapıda Zn fazlalığının oluştuğu söylenebilir. Bu durum ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerde ara durum Zn (Zn_i), oksijen boşluğu (V_O) ve Zn' nin yerine geçen Al (Al_{Zn}) gibi noktasal kusurların oluştuğunun bir göstergesidir. Ancak, HMDA destekleyici ligantın, ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerde oluşan noktasal kusurların yoğunlukları üzerinde dikkate değer bir etki yaratmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.2. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EDS analizleri.

MALZEME	**Zn (at. %)**	**O (at. %)**	**Al (at. %)**	**ZnO için Zn/O** **AZO için (Zn+Al)/O**
ZnO-TT-4K	73,2	26,8	-	2,73
ZnO-HT-4K	61,6	38,4	-	1,60
ZnO-HT-HD-4K	61,4	38,6	-	1,59
AZO-HT-4K	60,6	38,7	0,7	1,58
AZO-HT-HD-4K	59,8	39,6	0,6	1,53

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin AFM görüntüleri Şekil 4.3' te ve R_{pv}, R_q ve R_a pürüzlülük değerleri ise Çizelge 4.3' te verilmektedir. AFM görüntüleri incelendiğinde, FESEM görüntülerinin de desteklediği gibi, FTO alttaşın yüzeyinde büyük yapılanmaların var olduğu ve ZnO-TT-4K tohum tabakasının yüzeyinde ise bu iri yapıların içinde tanecikli yapılanmaların oluştuğu görülmektedir. Bu durum beklenildiği gibi, ZnO tohum tabakasının büyümesinde FTO alttaş yüzeyinin taklit edildiğini yani FTO yüzeyinde oluşan iri yapıların çekirdeklenme merkezleri olarak davrandıklarını göstermektedir. ZnO tohum tabakası üzerine büyütülen ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin AFM görüntüleri incelendiğinde ise, tüm ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin benzer yüzey dokusuna sahip oldukları, ancak ZnO tohum tabakası yüzeyindeki küçük tanecikli yapıların daha büyük yapılara dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin büyümesinde ZnO tohum tabakasının yüzeyinde oluşan taneciklerin çekirdeklenme merkezleri olarak davrandıklarını doğrulamaktadır. Bununla birlikte tüm nanoyapılı filmlerde parçacıkların yüzeye dağılımlarının sıkı ve düzgün olduğu da söylenebilir. Böyle bir yüzey dokusu, DSSC uygulamaları için aktif yüzey alanını artırmak açısından olumlu bir etki yaratabilir. Çizelge 4.3' te verilen pürüzlülük değerleri incelendiğinde ise, ZnO-TT-4K tohum tabakasının düşük pürüzlülük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak, ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için tüm pürüzlülük değerlerinin önemli derecede arttığı dikkat çekmektedir. Bu durum ZnO-tohum tabakaları üzerine ZnO nanoçubuk dizilerinin başarılı bir şekilde üretilebildiğinin bir göstergesidir. AZO-HT-HD-4K nanoyapılı film en yüksek R_q ve R_a pürüzlülük değerlerine sahiptir. FESEM görüntülerinde de açıkça görüldüğü gibi, bu durumun AZO nanoçubuk dizilerinin üretiminde kullanılan HMDA ligantının etkisi ile nanoçubukların boylarının artmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Doğrudan iletim yolları sağlayan nanoçubukların uzunluklarının artması, DSSC uygulamalarında elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen yük transfer kinetiğini hızlandırarak rekombinasyon olaylarının azalmasına ve böylece aygıt performansının artmasına katkı sağlayabilir.



Şekil 4.3. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin AFM görüntüleri.

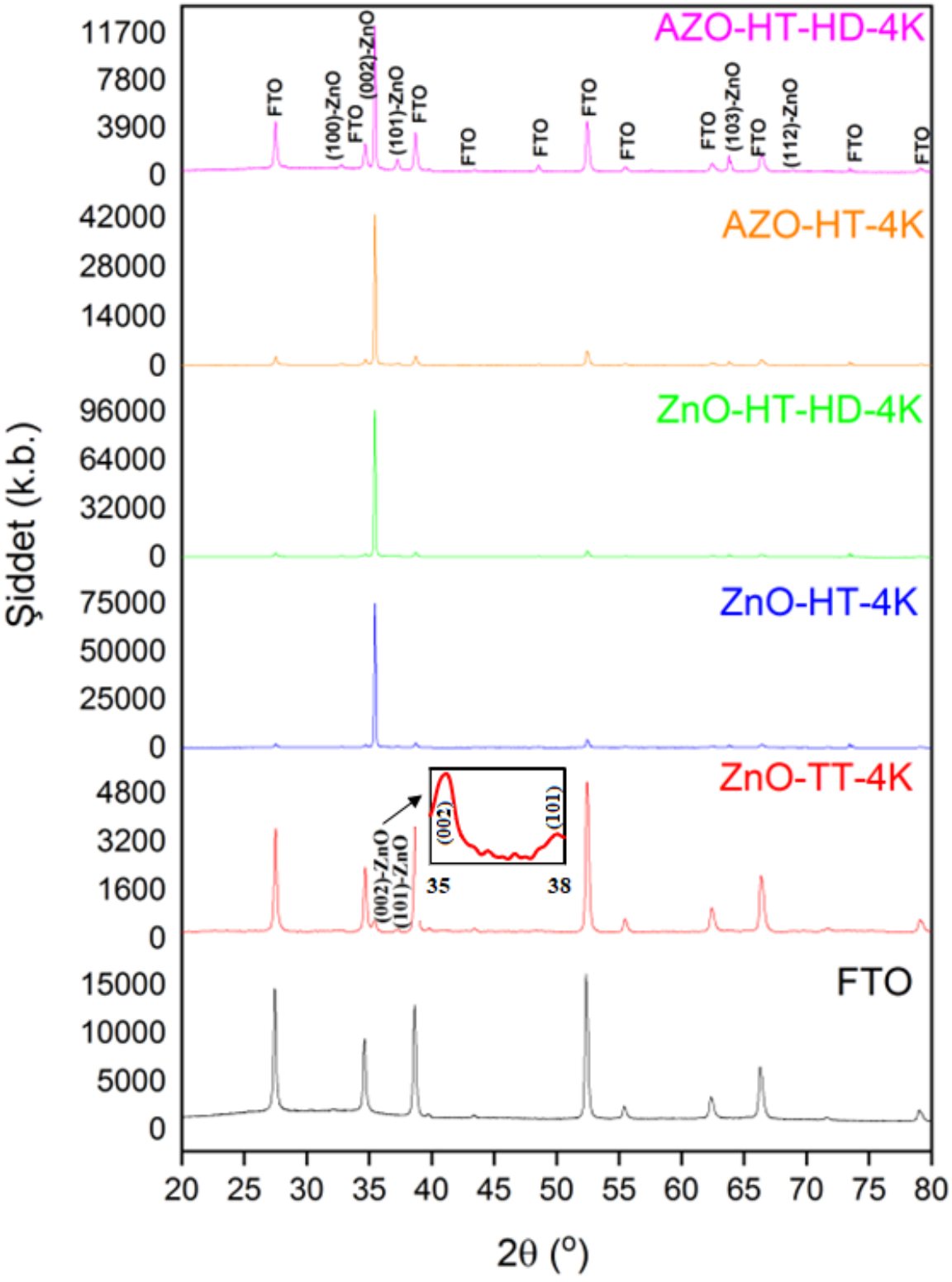
Çizelge 4.3. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzey pürüzlülük değerleri.

MALZEME	Tarama Alanı	R_{PV} (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)
ZnO-TT-4K	$5\times 5\mu m^2$	127	19	16
ZnO-HT-4K		540	73	59
ZnO-HT-HD-4K		435	70	56
AZO-HT-4K		466	67	54
AZO-HT-HD-4K		535	83	68

4.2.2. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yapısal Özellikleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin XRD desenleri Şekil 4.4' te ve desenler üzerinde gözlenen pikler için kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), bağıl şiddetleri (I/I_0), miller indisleri (hkl) ve kristal sistemleri ise Çizelge 4.4-4.8' de verilmektedir. Monoklinik kirstal sistemine (PDF Kart No:01-089-1727) sahip FTO alltaş üzerine büyütülen ZnO-tohum tabakasının kristalleşme seviyesi iyi olmamakla birlikte hegzagonal kristal sisteminde oluştuğu görülmektedir (PDF Kart No:01-070-8070). ZnO tohum tabakası üzerine HMTA ana ligantı kullanılarak büyütülen ZnO-HT-4K nanoyapılı film yüksek kristalleşme seviyesine sahiptir ve özellikle (002) pikinin şiddetinde önemli derecede artış olduğu dikkat çekmektedir. HMTA-HMDA sabit ligant karışımı ise (002) pikinin şiddetinin daha da artmasına neden olarak ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin kristalleşme seviyesinin ZnO-HT-4K filmininkinden daha iyi olmasına yol açmıştır. Bu durumun HMTA ve HMDA ligantlarının farklı kimyasal yapılarından kaynaklanabileğini düşünmekteyiz. Daha önce

yaptığımız bir çalışmada dört uçlu HMTA ligantının ZnO nanoçubukların etkin olarak büyümesini sağladığı ancak kısa zincirli yapısının hegzagonal nanoçubukların büyümesi için uzaysal alanın yetersiz kalmasına neden olduğu belirlenmiştir (Gultepe vd., 2023). Bununla birlikte HMTA yanında uzun zincirli ve iki uçlu HMDA destekleyici ligantı kullanıldığında c-eksen yönünde büyümenin kolaylaştığı ve HMDA destekleyici ligantın nanoçubuk oluşumunu tetiklediği söylenebilir. Bu nedenle HMDA ligandının bifonksiyonel yapısının farklı ZnO moleküllerinin etkileşimlerini artırdığını ve uzun zincirli yapısının da büyüme esnasında atomların düzenlenmesi için yeterli uzaysal boşluk sağlayarak kristalizasyonun ilerlemesinde yürütücü güç olarak davranmasına yol açtığını düşünmekteyiz. Şekil 4.4' te verilen AZO filmlerinin XRD desenleri incelendiğinde ise, Al elementinin yapıya girmesi ile birlikte beklenildiği gibi pik şiddetlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. AZO-HT-4K nanoyapılı filmin kritalleşme seviyesindeki bozulmanın Al^{3+} iyonlarının Zn^{2+} iyonlarının örgü noktalarına yerleşmesinden (Kurtaran vd., 2017; Karthikeyan ve Santhanam, 2017) ve Chitra vd. tarafından da bildirildiği gibi, örgüde daha fazla çinko boşluğu (V_{Zn}) ve çinkonun yerine geçen Al (Al_{Zn}) yerdeğiştirme nokta kusurlarının oluşmasından (Chitra vd., 2013) kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Ayrıca AZO nanoyapılı filmlerin üretilmesinde HMDA destekleyici ligantı kullanıldığında, AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin kristalleşme seviyesinin daha fazla bozulduğu görülmektedir. Bu durum, yapıya giren Al elementinin HMDA destekleyici ligantın kristalizasyonda ilerleme sağlama rolünü olumsuz yönde etkilediğini işaret etmektedir. Yapılan değerlendirmeler doğrultusunda ZnO-HT-HD-4K nanoyapılı filmin en yüksek kristalleşme seviyesine sahip olduğu ve ZnO nanoçubuk dizilerinin yapısal özelliklerini iyileştirme açısından en etkin yolun HMDA destekleyici ligantı kullanmakla sağlandığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.4' te dikkat çeken diğer bir durum, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüksek derecede c-eksen yönünde tercihli büyüme sergilemeleridir. Bu durum, FESEM görüntülerinin de desteklediği gibi, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin ağırlıklı olarak ZnO tohum tabakalarının yüzeyine dik hizalandıklarının bir işaretidir. Nanoçubuk dizilerinin hizalanmasında ortaya çıkan bu olumlu durum, DSSC aygıtının perfomansını iyileştirme açısından önemlidir. En iyi kristalleşme seviyesine sahip olan ZnO-HT-HD-4K nanoyapılı filmde rekombinasyon merkezleri olarak davranabilecek daha az sayıda kristal kusuru oluşacağından, diğer nanoyapılı filmlere göre görünür ışıktan daha fazla yararlanma imkanı sağlayabileceğini söyleyebiliriz. Bu çıkarım daha sonra verilecek soğurma spektrumları ile desteklenmiştir.



Şekil 4.4. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin XRD desenleri.

Çizelge 4.4. ZnO-TT-4K tohum tabakasının XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl) Sistem
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	
ZnO-TT-4K	32,743	2,7351	0,9	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,522	2,5273	7,3	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,358	2,4072	1,7	36,265	2,4751	100	(101)-H

Çizelge 4.5. ZnO-HT-4K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl) Sistem
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	
ZnO-HT-4K	32,796	2,7309	0,3	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,465	2,5312	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,263	2,4131	0,7	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,531	1,8759	0,3	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	63,968	1,4579	1,1	62,880	1,47678	27,5	(103)-H

Çizelge 4.6. ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			**PDF Kart No:01-070-8070**			**(hkl)**
	2θ (°)	**d (Å)**	**I/I_0**	**2θ (°)**	**d_0 (Å)**	**I/I_0**	**Sistem**
ZnO-HT-HD-4K	32,809	2,7298	0,3	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,463	2,5314	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,262	2,4132	0,7	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,521	1,8763	0,3	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	63,959	1,4581	0,9	62,880	1,4768	27,5	(103)-H

Çizelge 4.7. AZO-HT-4K filminin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	Sistem
AZO-HT-4K	32,801	2,7304	0,5	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,465	2,5312	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,297	2,4101	1,3	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,545	1,8754	0,6	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	57,585	1,5993	0,2	56,613	1,6245	31,2	(110)-H
	63,962	1,4580	1,5	62,880	1,4768	27,5	(103)-H
	68,843	1,3627	0,2	69,110	1,3581	10,9	(201)-H
	71,690	1,3154	0,2	72,596	1,3012	1,70	(004)-H

Çizelge 4.8. AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	Sistem
AZO-HT-HD-4K	32,757	2,7340	2,4	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,471	2,5308	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,299	2,4108	7,5	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,541	1,8756	4,5	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	57,591	1,5992	0,6	56,613	1,6245	31,2	(110)-H
	63,952	1,458	7,5	62,880	1,4768	27,5	(103)-H
	68,843	1,363	1,2	69,110	1,3581	10,9	(201)-H
	71,727	1,3148	0,8	72,596	1,3012	1,70	(004)-H

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin (002) yönelimleri için tane boyutları Eşitlik 3.11' de verilen Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve değerler Çizelge 4.9' da verilmiştir. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlere göre ZnO tohum tabakasının kristalleşme seviyesinin kötü olması, tanelerin boyut olarak daha küçük olmasına sebep olmuştur. Ancak, ZnO nanoyapıların oluşumunda çekirdeklenme merkezi olarak davranan ZnO tohum tabakaları ZnO nanoyapılı filmlerin kristalleşme seviyelerinde önemli derecede iyileşmeye yol açarak

tane boyutu değerlerinde artış etkisi yaratmıştır. Büyük tanelerin oluşması yüzey kusuru olarak davranan tane sınırlarının azaldığının ve XRD deseninde gözlenen piklerin genişliklerinde daralma olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca Çizelge 4.9 incelendiğinde, en iyi kristalleşme seviyesine sahip olan ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin beklenildiği gibi en büyük tane boyutu değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum HMDA ligantının etkisi ile yüzey kusuru olarak davranan tane sınırlarının daha fazla azaldığının bir göstergesidir. İlave olarak XRD desenlerinde gözlenen piklerin pozisyonlarında meydana gelen kaymalar yapıda makrogerilme kusurlarının (<*e*>) var olduğunu gösterir. Küçük makrogerilme değerleri kristalde deformasyonun az olduğunu işaret eder. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin (002) yönelimleri için Eşitlik 3.12 kullanılarak hesaplanan makrogerilme değerleri Çizelge 4.9' da verilmektedir. Makrogerilme değerlerinin negatif olması kristalde deformasyonlar olduğunu ve örgü düzlemlerinde sıkışma meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum Çizelge 4.10' de görüldüğü gibi, örgü sabitlerinin ve birim hücre hacimlerinin küçülmesinin de kaynağıdır.

Çizelge 4.9. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin tane boyutu (*D*) ve makro gerilme (<*e*>) değerleri.

Malzeme	**(002)-H**	
	D (nm)	**<e> × 10^{-2}**
ZnO-TT-4K	20	-2,9
ZnO-HT-4K	62	-2,7
ZnO-HT-HD-4K	64	-2,7
AZO-HT-4K	59	-2,7
AZO-HT-HD-4K	54	-2,8

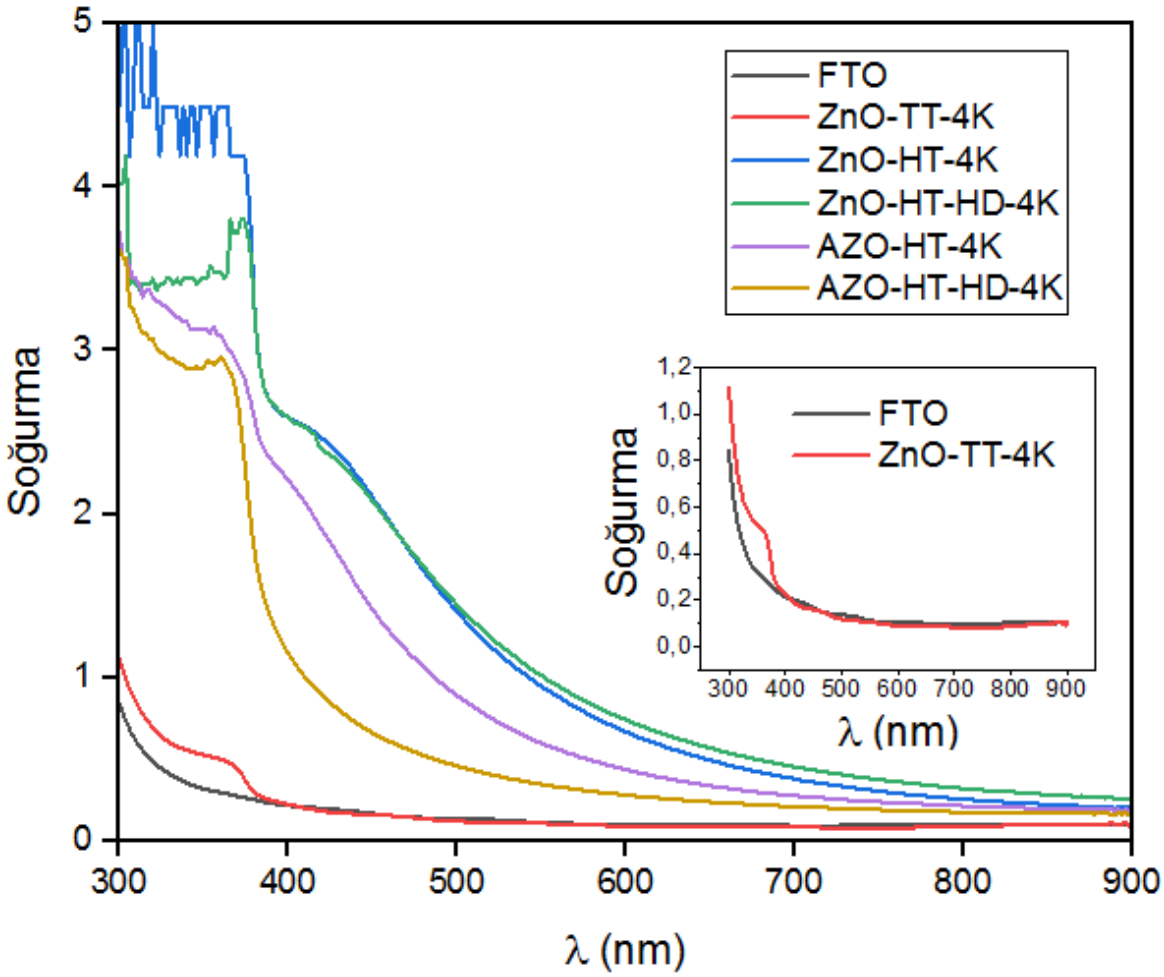
Çizelge 4.10. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

MALZEME	Örgü Sabitleri				Örgü Sabitleri (Standart Kart)	Birim hücre hacmi V (Å^3)	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	a (Å) b (Å) c (Å) c/a	V	$V_{S. Kart}$
ZnO-TT-4K	3,1582	3,1582	5,0545	1,600	3,2489 3,2489 5,2049 1,602	43,66	47,58
ZnO-HT-4K	3,1533	3,1533	5,0624	1,605		43,59	
ZnO-HT-HD-4K	3,1521	3,1521	5,0627	1,606		43,56	
AZO-HT-4K	3,1528	3,1528	5,0624	1,606		43,58	
AZO-HT-HD-4K	3,1569	3,1569	5,0616	1,603		43,68	

4.2.3. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumları Şekil 4.5' te verilmektedir. ZnO tohum tabakasının ~360-390 nm dalgaboyu aralığında keskin bir soğurma kenarı verdiği temel soğurma bölgesi görülmektedir. Ayrıca beklenildiği gibi, ZnO tohum tabakasının görünür bölgede soğurma özelliği oldukça zayıftır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumları incelendiğinde ise, ZnO tohum tabakasında olduğu gibi ZnO optik bant aralığının değeri ile ilişkili olan keskin soğurma kenarlarının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, çekirdeklenme merkezleri olarak davranan ZnO tohum

tabakası nanoyapıların büyümesini hızlandırarak ZnO nanoçubukların hem UV bölgedeki hem de görünür bölgedeki soğurma değerlerinin ZnO tohum tabakasına göre artmasına neden olmuştur (Yu vd., 2021). Şekil 4.5' te HMTA yanında kullanılan HMDA destekleyici ligantın, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin uzun ve kısa dalgaboylarındaki soğurma özellikleri üzerinde farklı etkiler yarattığı dikkat çekmektedir. ZnO-HT-4K nanoyapılı filmin UV ve görünür bölgede soğurma değerlerinin yüksek olduğu, ancak HMDA destekleyici ligantının etkisi ile ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin görünür bölgede fotonları soğurma kapasitesi hemen hemen aynı kalırken UV bölgede soğurma değerlerinde bir miktar azalma gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum HMDA destekleyici ligantının, sadece HMTA ana ligantı kullanılmasına göre derinlik başına daha az yoğun aktif malzeme oluşturduğunun bir göstergesidir. Ayrıca Şekil 4.5' e göre, ZnO nanoyapılı filmlere Al elementinin eklenmesi ile AZO-HT-4K filminin hem görünür hem de UV bölgede soğurma değerlerinin önemli derecede azaldığı söylenebilir. İlave olarak AZO filmlerinin üretiminde HMDA destekleyici ligantın kullanılması AZO-HT-HD-4K nanoçubuk filminin tüm spektral aralıkta fotonları soğurma kabiliyetinin daha da azalmasına yol açmıştır. Soğurma değerlerindeki bu azalmaların Al elementi ve HMDA ligantının ZnO nanoçubuk dizilerinin kristalleşme seviyelerini bozmalarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bununla birlikte Al katkı elementine ve HMDA ligantına bağlı olarak AZO nanoçubukların boyutlarının ve hizalanmalarının değişmesi de soğurma değerlerinin değişmesine neden olabilir. Ayrıca Al elementi, yüksek ışık saçılmasına veya nanoçubuklar arasında ışığın daha fazla dağınık yansımasına sebep olarak böyle bir etki yaratabilir (Yu vd., 2021; Zhou vd., 2022). Tüm bu değerlendirmeler sonucunda, HMTA-HMDA ligant karışımının ZnO tohum tabakaları üzerine büyütülen katkısız ZnO nanoçubuk dizilerinin hizalanmasını kontrol ederek hem UV hem de görünür ışıktan yararlanma imkanı sağladığını ve en yüksek kristallenme seviyesine sahip ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi ile yüksek ışık toplama yeteneğine sahip DSSC aygıtlarının geliştirilebileceğini düşünmekteyiz.

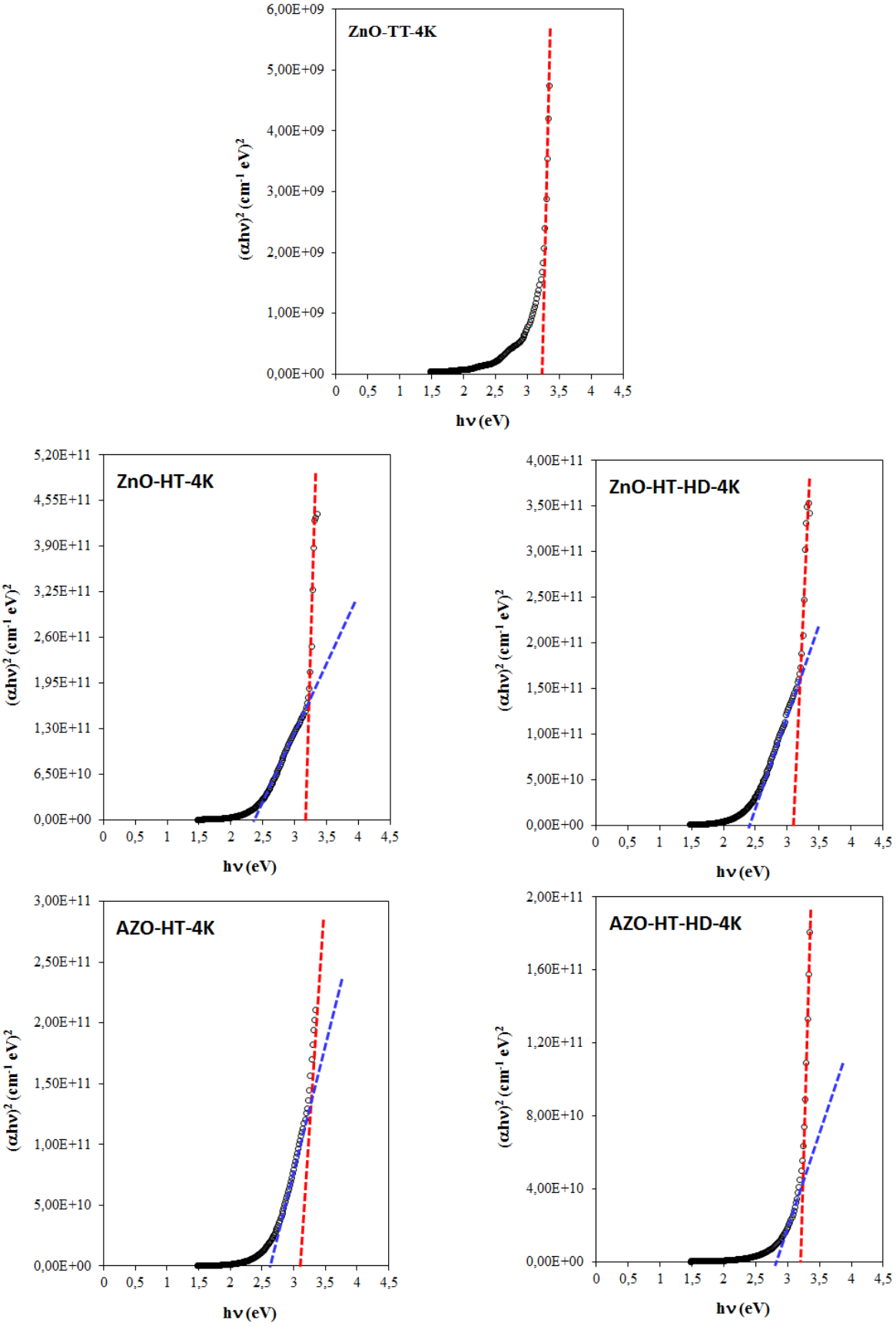


Şekil 4.5. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumu.

DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanılacak ZnO nanoyapılı filmlerin önemli bir diğer optiksel parametresi optik bant aralığıdır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin optik bant aralıkları optik metot kullanılarak belirlenmiştir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin $(\alpha h\upsilon)^2 \sim h\upsilon$ grafikleri Şekil 4.6' da ve hesaplanan optik bant aralığı değerleri ise Çizelge 4.11' de verilmektedir. ZnO tohum tabakası literatürle uyumlu olarak 3,22 eV' luk optik bant aralığına sahiptir. ZnO-HT-4K nanoyapılı filmin optik bant aralığı 3,176 eV iken, HMDA destekleyici ligantı ZnO-HT-HD-4K filminin en düşük optik bant aralığına sahip olmasına neden olmuştur. Düzenli hizalanmış hegzagonal-şekilli ZnO nanoçubuk dizilerinin baskın olarak oluşmasına neden olan HMTA-HMDA ligant karışımı optik bant aralığı değerlerinin daha fazla düşmesine neden olabilir. Ayrıca, Kamış vd. (2019)

nanoçuçubuklar büyütülürken oluşan yapısal kusurların optik bant aralığını küçültme etkisi yaratabileceğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, bilindiği gibi, ZnO nanoyapıların optik özellikleri boyut kontrolü, morfoloji ve katkılama işlemine de güçlü derecede bağlıdır (Kamış vd., 2019; Zhou vd., 2022). Bu tez çalışmasında iki uçlu ve uzun zincirli HMDA destekleyici ligantı kullanılarak katkısız ZnO nanoyapılı filmlerin optik bant aralığı değerlerinin görünür bölgeye doğru kaydırılabileceğinin gösterilmesi önemli bir çıktıdır. Öte yandan katkısız ZnO filmlerine Al elementinin eklenmesi de AZO-HT-4K filminin optik bant aralığının ZnO-HT-4K filmininkine göre düşmesine neden olmuştur. Ancak AZO filmlerinin üretiminde HMDA destekleyici ligant kullanıldığında optik bant aralığı değerinde artma meydana gelmiştir. Al elementinin ve HMDA ligantının etkisi ile oluşan rastgele istiflenmiş hekzagonal şekilli uzun nanoçubuk oluşumları böyle bir etkiye neden olabilir (Gultepe vd., 2023). Ulaşılan bu sonuçlardan farklı destekleyici ligandlar kullanılarak ZnO nanoçubukların şekli, diziliş yönü ve boyutu değiştirilerek optik bant aralığı değerlerinin kontrol edilebileceği söylenebilir. Literatürde ZnO nanoyapıların boyutu ve morfolojisinin elektronik bant yapısını etkilediğini gösteren teorik çalışmalar da bulunmaktadır (Wang vd., 2023; Haffad vd., 2011). Şekil 4.6' da dikkat çeken diğer bir nokta, ZnO nanoçubuk dizilerinin görünür ışınları güçlü soğurma yeteneklerine bağlı olarak enerji değeri görünür bölgeye düşen tuzak enerji seviyelerinin oluşmasıdır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için hesaplanan tuzak enerji (E_t) değerleri Çizelge 4.11' de verilmektedir. ZnO-HT-4K ve ZnO-HT-HD-4K filmleri sırası ile 2,39 eV ve 2,43 eV' luk tuzak enerji seviyelerine sahiptir. Bu seviyelerin, EDS analizlerinin de desteklediği gibi, V_o nokta kusurlarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Lyu vd. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada da ZnO nanotel dizileri için alınan fotolüminesans spektrumlarından ~2,5 eV enerjili emisyonların V_o kusurlarından kaynaklandığı bildirilmiştir. Çizelge 4.11' de görüldüğü gibi, AZO-HT-4K filmi 2,65 eV' luk tuzak enerji seviyesine sahiptir. Bu durum Al elementinin tuzak enerji seviyelerinin yasak bölgedeki dağılımlarını değiştirdiğinin bir göstergesidir. Ayrıca bu tuzak seviyesi yapıda V_o nokta kusurlarının var olduğunun bir işaretidir. Daha önce yaptığımız bir çalışmada ZnO nanoçubuk dizilerinin fotolüminesans spektrumlarından Vo nokta kusur seviyelerinden valans bandına olan geçişlerin ~464 nm (~2,67 eV) dalgaboylu ışınların emisyonuna neden olduğu tespit edilmiştir (Gultepe vd., 2023; Li vd., 2017). Ayrıca AZO nanoyapılı filmin üretiminde HMDA destekleyici ligantın kullanılması AZO-HT-HD-4K filmin daha yüksek enerjili tuzak seviyesine (2,84 eV) sahip olmasına neden olmuştur. Bu tuzak seviyesinin yapıdaki Zn_i kusurlarından

kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Nitekim literatürde ZnO nanoyapılı filmlerin fotolüminesans spektrumlarında da Zn_i kusurlarının varlığı doğrulanmıştır (Gultepe vd., 2023; Gultepe ve Atay, 2022). Ayrıca, Al ve HMDA ligantının etkisi ile boyutları değişen ve yüzeye dik hizalanmış nanoçubukların yanında rastgele dizilmiş ZnO nanoçubuk dizilerinin de oluşması, tuzak enerji değerlerini arttırma etkisi yaratabilir. Bu değerlendirmeler ışığında, özellikle HMTA-HMDA ligant karışımı ile üretilen ZnO-HT-HD-4K nanoçubuklu filmin görünür ışık altında fotoanot olarak daha etkin rol oynayacağını söyleyebiliriz. İlave olarak, HMTA yanında daha yüksek oranlarda HMDA destekleyici ligantı kullanılarak optik bant aralığı değerlerinin görünür bölgeye doğru daha fazla kaydırılabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.6. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin $(\alpha h\upsilon)^2 \sim h\upsilon$ grafikleri.

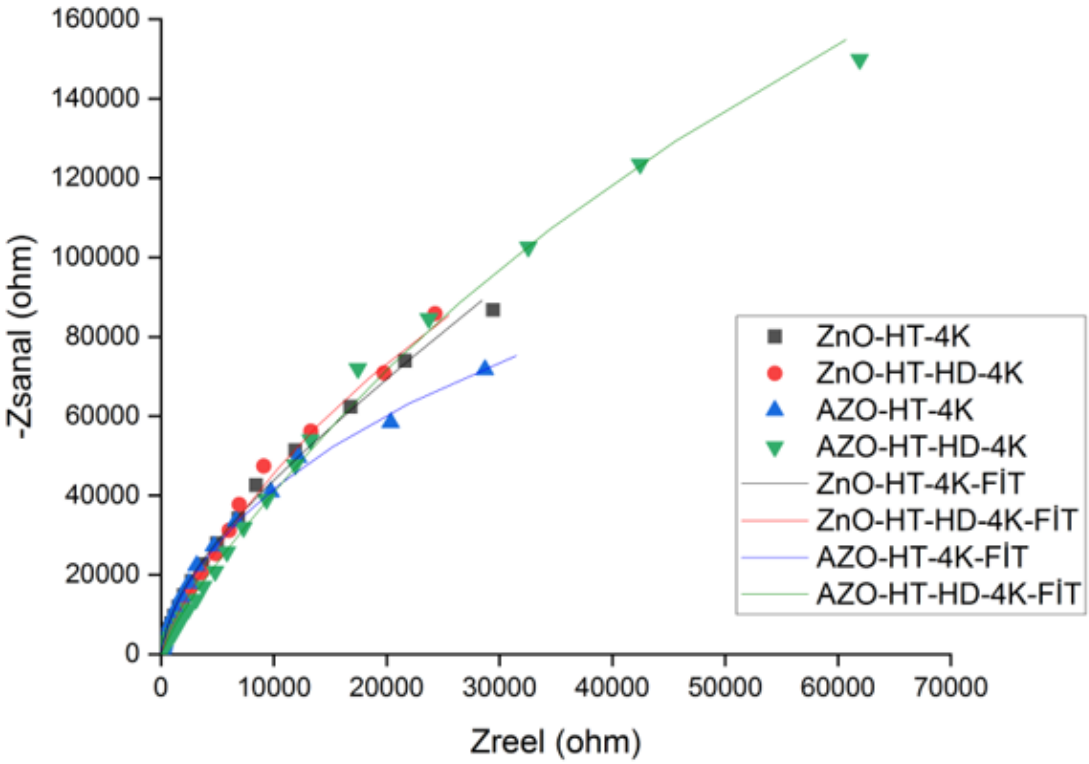
Çizelge 4.11. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin optik bant aralığı ve tuzak enerji değerleri.

MALZEME	E_g (eV)	E_t (eV)
ZnO-TT-4K	3,22	-
ZnO-HT-4K	3,18	2,39
ZnO-HT-HD-4K	3,11	2,43
AZO-HT-4K	3,13	2,65
AZO-HT-HD-4K	3,21	2,84

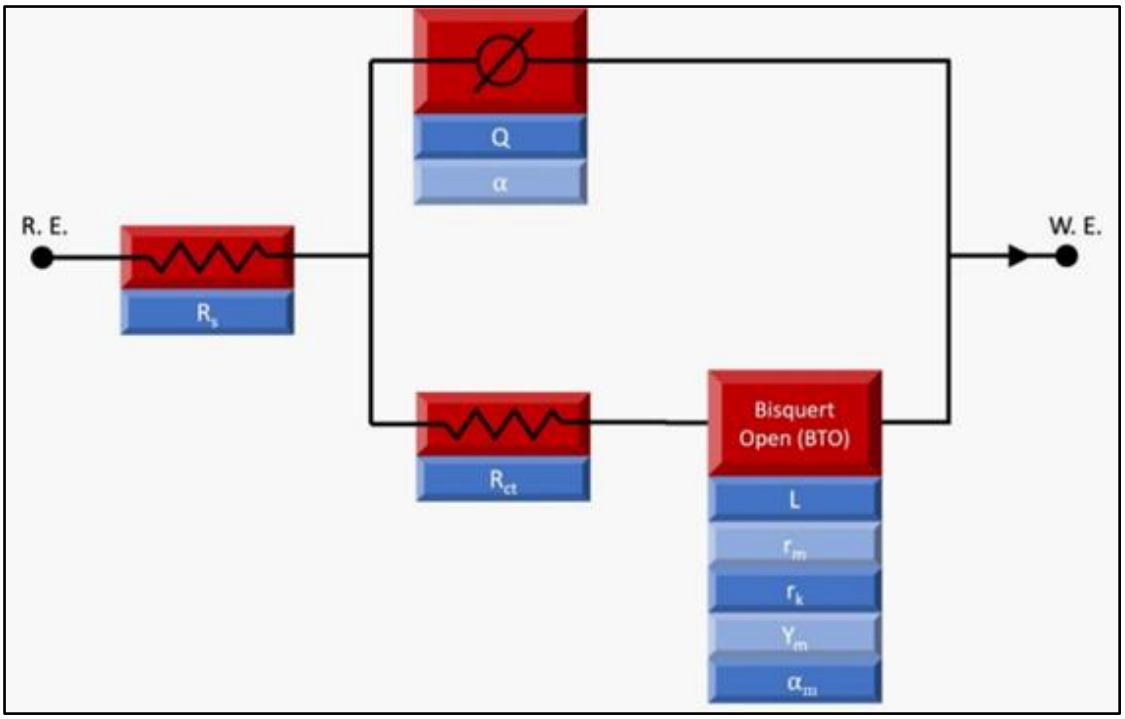
4.2.4. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin EIS Analizleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin oda sıcaklığında alınan EIS eğrileri Şekil 4.7' de verilmektedir. Şekil 4.7 incelendiğinde, özellikle AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi ile en büyük çaplı Nyquist eğrisinin elde edildiği ve diğer nanoyapılı filmler için eğri genişliklerinde önemli derecede bir değişim olmadığı söylenebilir. Bu durum AZO-HT-HD-4K filmi ile elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer kinetiğinin yavaş olduğunu göstermektedir. AZO-HT-HD-4K filminin yüzeyinde oluşan ZnO nanoçubukların uzunlukları önemli derecede artmasına rağmen, yüzeye dik hizalanmış nanoçubuklara ilave olarak gelişigüzel yönelim sergileyen nanoçukların da oluşması böyle bir etkiye neden olabilir. Bununla birlikte AZO-HT-4K nanoçubuk dizisi ile yük geçişlerinin nispeten daha hızlı gerçekleştiği söylenebilir. AFM görüntülerinin analizinde de ortaya çıktığı gibi, AZO-HT-4K filminin ortalama pürüzlülük değerinin nispeten azalması böyle bir etki yaratabilir. Ayrıca, Şekil 4.7' de görüldüğü gibi, AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin Nyquist eğrisinde yüksek ve orta frekans bölgelerinin diğerlerine göre önemli derecede değişmesi, eşdeğer seri direncinin artacağının ve özellikle sabit faz elemanının kapasitans değerinin

önemli ölçüde azalacağının bir göstergesidir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS verileri Şekil 4.8' de verilen BTO iletim hattı modeli ile belirlenmiştir. BTO eşdeğer devresinde R_S eşdeğer seri direncini (elektrot, elektrolit ve elektrik kontaklarının toplam direnci), Q elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitansı tanımlayan sabit faz elemanını, α elektrotun yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi, R_{ct} elektrot-elektrolit arayüzü için yük transfer direncini temsil etmektedir. BTO iletim hattı modeline ait devre elemanlarını ve parametrelerini gösteren L, r_m, r_k, Y_m ve α_m sırası ile nanoçubuklardan kaynaklı iletim hattının boyutsuz uzunluğunu, aktif arayüzün elektrolit direncini, aktif arayüzün yük transfer direncini, aktif arayüzün kapasitif etkisini tanımlayan sabit faz elemanını ve aktif arayüzdeki nanoçubukların yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi göstermektedir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri Çizelge 4.12' de verilmektedir. Çizelge 4.12 incelendiğinde, beklenildiği gibi, ZnO-HT-4K, ZnO-HT-HD-4K ve AZO-HT-4K nanoçubuk dizileri ile birbirine yakın R_{ct} yük transfer direnç değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte AZO-HT-4K filminin nispeten daha küçük yük transfer direnci, elektrot-elektrolit arayüzünde yük geçişlerinin nispeten daha hızlı gerçekleştiğini ve rekombinasyon olaylarını baskılamak açısından daha etkili olacağını göstermektedir. En yüksek yük transfer direnç değeri veren AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin ise DSSC aygıt performansını olumsuz yönde etkileyeceği söylenebilir. Ayrıca, AZO-HT-4K nanoyapılı filmin yüksek Q değeri, elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitif etkinin arttığını işaret etmektedir. Bu durumun Al elementinin yük geçişlerini hızlandırılmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. AZO-HT-4K filminin yüksek α değerine sahip olması da daha pürüzsüz bir yüzeyi olduğunun göstergesidir. AZO-HT-4K nanoçubuk dizisinin AFM ile belirlenen ortalama pürüzlülük değerinin de düşük olması bu durumu desteklemektedir. Ayrıca AZO-HT-4K filmi en düşük r_k değeri ile de öne çıkmaktadır. Bu durum Al elementinin etkisi ile nanoçubukların arasında elektrolitle temas sonucu oluşan aktif yüzeyde yük geçişlerinin hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum aynı zamanda AZO-HT-4K nanoyapılı film ile daha pürüzsüz bir aktif malzeme üretildiğini işaret etmektedir ve α_m değerinin yüksek olması da bunu desteklemektedir. Tüm açıklamalar doğrultusunda, AZO-HT-4K nanoyapılı filmin DSSC aygıtının performansını iyileştirmek açısından en uygun fotoanot adayı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.7. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri.



Şekil 4.8. BTO modelinin eşdeğer devresi.

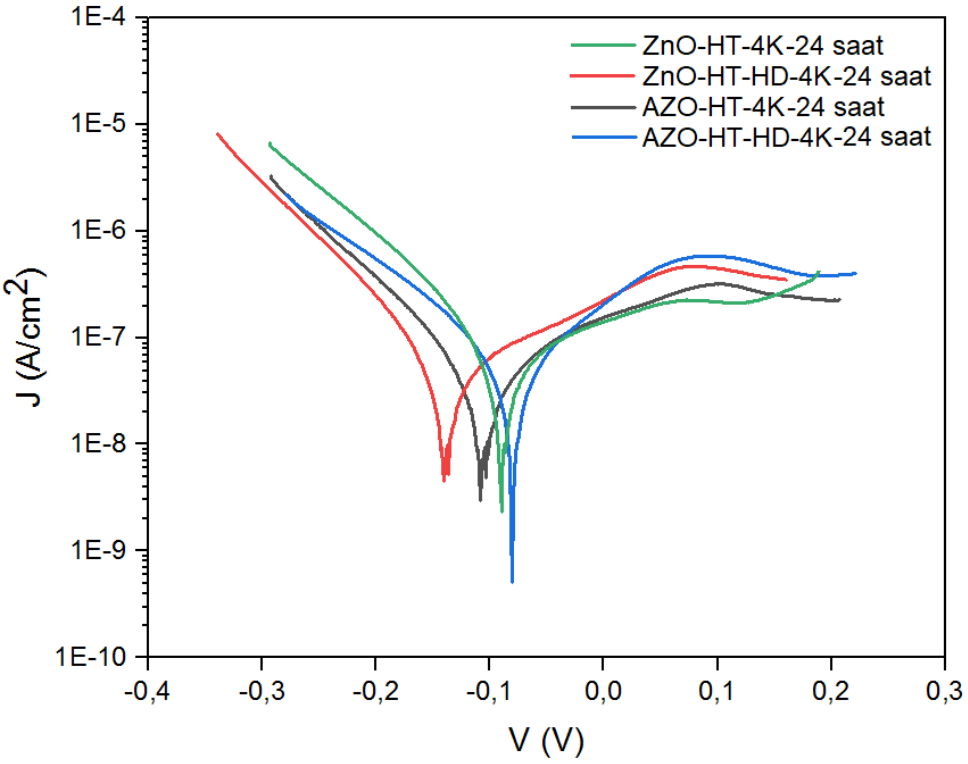
Çizelge 4.12. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri.

PARAMETRE	ZnO-HT-4K	ZnO-HT-HD-4K	AZO-HT-4K	AZO-HT-HD-4K
R_s (Ω)	6,338	6,146	5,247	7,929
$Q \times 10^{-6}$ (S*s^ α)	126,300	135,200	160,100	64,140
α	0,970	0,939	0,985	0,905
R_{ct} (kΩ)	200,500	180,200	160,200	300,500
$L \times 10^{-3}$	10,880	11,070	12,894	17,230
r_m (Ω)	24,330	20,410	24,250	46,630
r_k (kΩ)	8,217	3,397	1,106	8,100
$Y_m \times 10^{-3}$ (S*s^α_m)	5,693	2,727	2,234	1,014
α_m	0,862	0,971	0,983	0,956

4.2.5. 4-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Korozyon ve Boya Yükleme Testleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin korozyon performansları potansiyodinamik polarizasyon (Tafel eğrileri) ve EIS yöntemleri ile test edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde anodik bölgelerden filmlerin yüzeyinde pasif tabaka veya çözünme alanı oluşumu ve katodik bölgelerden ise olası elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu H_2 gazı oluşumu gibi katodik reaksiyonlar hakkında bilgiye ulaşılmıştır. ZnO nanoçubuk dizilerinin korozyon potansiyellerinden ve Tafel eğrilerinde aşırı potansiyel altında belirlenen katodik ve anodik kolların eğimlerinden, negatif ve pozitif dc gerilimlerin etkisi ile malzemeyi korozyona uğratan katodik ve anodik reaksiyonların baskılanıp baskılanmadığı yani katodik ve anodik korumanın sağlanıp sağlanmadığı hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca korozyon sonrası alınan EIS ölçümleri ile ZnO nanoçubuk dizilerinin yük transfer kinetikleri ve difüzyon mekanizmaları incelenmiştir.

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin 24 saat daldırma süresinde alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.9' da verilmektedir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için anodik ve katodik akım yoğunluklarının birbirine eşit olduğu durumda ölçülen açık devre potansiyelleri "korozyon potansiyellerini (V_{kor})" ve bu potansiyellere karşılık gelen akım yoğunlukları ise "korozyon akım yoğunluklarını (J_{kor})" vermektedir. Tafel fitlemesi ile elde edilen korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik Tafel eğimi (β_a), katodik Tafel eğimi (β_c) ve korozyon hızı (V_{kh}) değerleri Çizelge 4.13' te verilmektedir.



Şekil 4.9. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 4.13. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik Tafel eğimi (β_a), katodik Tafel eğimi (β_c) ve korozyon hızı (V_{kh}) değerleri.

Korozyon Parametre	**ZnO-HT-4K**	**ZnO-HT-HD-4K**	**AZO-HT-4K**	**AZO-HT-HD-4K**
V_{oc} (mV)	-45,37	-91,61	-46,51	-27,65
J_{kor} (nA/cm^2)	89,20	56,90	62,90	67,40
V_{kor} (mV)	-89	-140	-108	-80
β_A (mV/On yıl)$^{-1}$	0,00467	0,00375	0,00409	0,00652
β_C (mV/On yıl)$^{-1}$	0,010650	0,009757	0,010903	0,008467
V_{kh} (mm/yıl)×10^{-3}	1,172	0,747	0,826	0,885

Şekil 4.9 ve Çizelge 4.13' e göre, ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri negatif korozyon potansiyel değerlerine sahiptir. Negatif işaret tüm filmlerin korozyona karşı katodik koruma sağladıklarını göstermektedir. Aşırı potansiyel altında katodik süreçte dış devreden malzemeye gelen elektronlar ile elektrot (ZnO veya AZO)/elektrolit ara yüzeyinde Reaksiyon 4.1 ve 4.2 ile verilen katodik reaksiyonlar gerçekleşebilir. Reaksiyon 4.2, katodik bölgede gerçekleşen "korozyon reaksiyonu" olarak bilinir ve suyun indirgenmesiyle H_2 gazı üretilir (Long vd., 2013; Fan vd., 2013; Jain vd., 2021). Çizelge 4.13' e göre, AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi en düşük β_c değerine sahiptir. Buradan katodik korozyon reaksiyonlarının (H_2 gazı oluşumu) baskılanmasında en etkin yolun Al ve HMDA' nın birlikte kullanılması yaklaşımı olduğu sonucuna varılmıştır. Bilindiği gibi anodik veya katodik reaksiyonlardan bir tanesinin baskılanması, o malzemenin korozyona dayanıklı olmasını sağlar. Buradan AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin korozyona karşı dayanımının katodik reaksiyonların baskılanması ile iyileştirildiğini söyleyebiliriz.

$$ZnO + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 2OH^- \quad (4.1)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^- \quad (4.2)$$

Korozyon testlerinde bir malzemenin pasifleşme davranışını incelemek için o malzemenin potansiyeli, korozyon potansiyelinden başlanarak kademeli ve sabit hızla anodik yönde polarize edilir (Alkan 2019). Bir çok metal, ortam havasına veya sulu ortamlara maruz kaldığında yüzeyinde kendiliğinden oksit filmler oluşturur. Oksit film, korozyona karşı bir bariyer olarak davrandığında, metal korozyondan hızlı bir şekilde korunur. Bu özellikteki metal oksit tabakaları "pasif film" olarak adlandırılır. Pasif filmler genellikle birkaç nanometre kalınlığındadır ve metal elementlerin oksit veya hidroksitlerinden oluşur (Lanberg vd., 2019). ZnO gibi metal oksit malzemelerin yüzeyinde de anodik reaksiyonların etkisi ile pasif ZnO tabakaları oluşabilir ve anodik bölgelerin eğimleri bu pasif tabakaların oluşumu hakkında bilgi içerir. Çizelge 4.13' te görüldüğü gibi, ZnO-HT-HD-4K filmi en düşük β_a değerine sahiptir. Küçük β_a değeri anodik reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisinin yüksek olduğunu gösterir. Buradan ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin anodik korumayı en iyi sağlayan malzeme olarak ön plana çıktığı söylenebilir. Anodik bölgede korozyona karşı dayanımın artması, malzeme yüzeyinde pasif bir ZnO film tabakasının oluşmasından kaynaklanabilir (Jain vd., 2021). Aşırı potansiyel altında anodik süreçte elektrot (ZnO) pozitif yüklenir ve Reaksiyon 4.3' te görüldüğü gibi elektrot-elektrolit ara yüzeyinde bir Zn atomu Zn^{2+}' ya yükseltgenir. Zn^{2+}, OH^- iyonu ile reaksiyona girerek ZnO yüzeyi yakınında çinko hidroksit ($Zn(OH)_2$) oluşturur (Reaksiyon 4.4) ve Reaksiyon 4.5' te görüldüğü gibi $Zn(OH)_2$' nin dehidrasyonu ile ZnO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde ince bir pasif ZnO tabakası oluşur (Jain vd., 2021; Yadav vd., 2005; Yang vd., 2016; Christopher vd., 2015). Buradan ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi için oluşan pasif film tabakasının ZnO filmleri için kalkan gibi davranarak anodik reaksiyonları baskıladığını ve böylece filmlerin korozif ortamda çözünmelerini engelleyerek malzemelerin korozyona karşı daha dirençli olmalarını sağladığını düşünmekteyiz (Alkan 2019).

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (4.3)$$

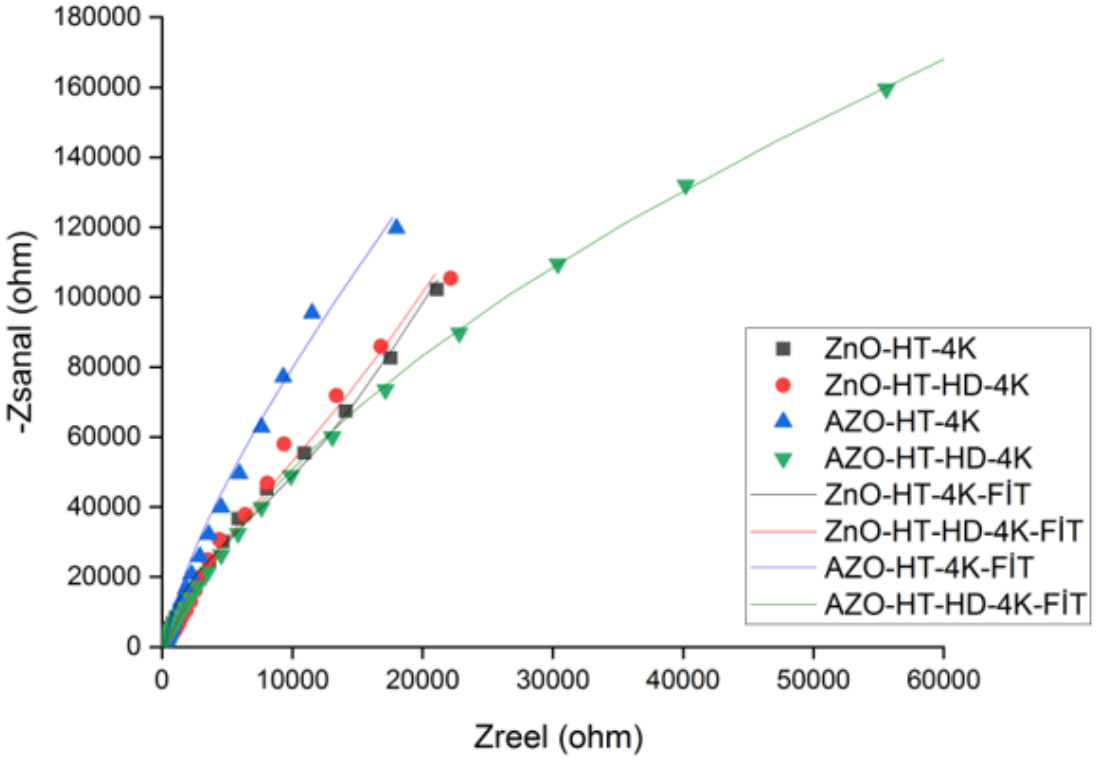
$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \quad (4.4)$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (4.5)$$

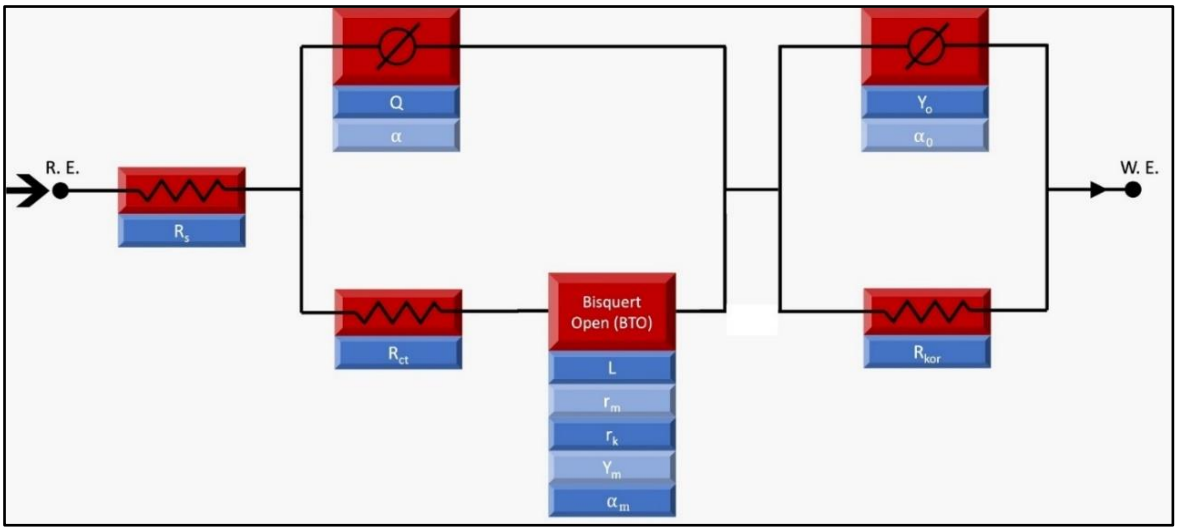
Ayrıca, Çizelge 4.13' de görüldüğü gibi, ZnO filmlerine Al elementinin eklenmesi (AZO-HT-4K) ya da HMDA destekleyici ligantın kullanılması (ZnO-HT-HD-4K) ya da Al ve HMDA' nın birlikte kullanılması (AZO-HT-HD-4K) ile korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı değerleri azalmaktadır. Özellikle ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi korozif ortamda en kararlı ve en dirençli malzeme olarak dikkat çekmektedir. Buradan HMTA ana ligantı yanında HMDA destekleyici ligantın kullanılması durumunda katodik korumaya ilave olarak korozyona karşı kalkan görevi üstlenen ZnO pasif tabakasının malzemeyi korozyondan daha hızlı koruma imkanı sağladığı söylenebilir.

Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yük transfer kinetiklerindeki değişimi belirlemek için oda sıcaklığında alınan EIS spektrumları Şekil 4.10' da verilmektedir. Daldırma öncesi Nyquist eğrileri (Şekil 4.7) ile kıyaslandığında, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin Nyquist eğrilerinde korozyona bağlı olarak yarım daire geometrisinde değişmeler olduğu görülmektedir. AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi için en geniş Nyquist eğrisi vermiştir. R_{ct} yük transfer direncinin büyük olacağını işaret eden bu durum aynı zamanda malzemenin korozif ortama karşı direnç kazandığının da bir göstergesidir. Bir malzemenin korozyona karşı dayanıklı olduğu; yüksek yük transfer direnci ve düşük eşdeğer seri direnç ile belli olur. Buradan yola çıkarak en büyük çaplı Nyquist eğrisi veren AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin 24 saatlik daldırma işleminde korozif ortamda en kararlı kalan malzeme olduğu söylenebilir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin (Şekil 4.9) analiz sonuçlarına göre, ZnO nanoyapılı filmlerin katodik korozyon reaksiyonlarını (H_2 gazı oluşumu) baskılayarak katodik koruma ve ZnO nanoyapılı filmlerin yüzeyinde oluşan ZnO pasif tabakalarının da anodik koruma sağladığı bilinmektedir. Bu yüzden korozyon parametreleri hakkında nicel verilere ulaşabilmek için BTO iletim hattı modeline korozyon direnci ve kapasitif etkiyi tanımlayan sabit faz elemanı eklenmiştir. Tarafımızdan modifiye edilen bu model "BTO-difüzyon iletim hattı modeli" olarak isimlendirilmiş ve eşdeğer devresi Şekil 4.11' de verilmektedir. Eşdeğer devrede R_S eşdeğer seri direncini (elektrot, elektrolit ve elektrik kontaklarının toplam direnci), Q elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitansı tanımlayan sabit faz elemanını, α elektrotun yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi, R_{ct} elektrot-elektrolit arayüzü için yük transfer direncini temsil etmektedir. BTO iletim hattı modeline ait devre elemanlarını ve parametrelerini gösteren L, r_m, r_k, Y_m ve

α_m sırası ile nanoçubuklardan kaynaklı iletim hattının boyutsuz uzunluğunu, aktif arayüzün elektrolit direncini, aktif arayüzün yük transfer direncini, aktif arayüzün kapasitif etkisini tanımlayan sabit faz elemanını ve aktif arayüzdeki nanoçubukların yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi göstermektedir. R_{kor} ve Y_0 ise korozyon hakkında bilgi içeren devre elemanlarıdır. R_{kor} korozyon direnci olup, ZnO ve AZO nanoçubukların yüzeyinde oluşan pasif ZnO tabakasının direncini temsil etmektedir. Y_0 ise korozyona uğrayan elektot yüzeyi ile elektrolit arasında oluşan ara yüzün kapasitansını temsil eden sabit faz elemanıdır. α_0 ise belirtilen ara yüzde korozyona uğrayan bölgenin pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimdir. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin BTO-korozyon iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri Çizelge 4.14' de verilmektedir. Beklenildiği gibi, AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi en yüksek R_{ct} yük transfer direnci ile öne çıkmıştır. AZO-HT-HD-4K nanoyapılı filmde pasif ZnO tabakasının etkisi ile anodik korumanın daha iyi gerçekleştiğini ve R_{kor} korozyon direncinin yüksek olmasından dolayı korozif ortama karşı daha dirençli olduğu söylenebilir. Ayrıca AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi en küçük R_s eşdeğer seri direncine sahiptir. Bu durum AZO-HT-HD-4K nanoyapılı filmin korozyondan daha iyi korunduğunu ve buna bağlı olarak daha az oluşan korozyon ürünlerinden dolayı elektrolitin daha temiz kaldığını işaret etmektedir. Ayrıca Çizelge 4.14' te AZO-HT-HD-4K filminin en yüksek α_0 değerine sahip olduğu dikkat çekmektedir. Elektrot yüzeyinde korozyona uğrayan bölgenin pürüzlülüğü hakkında bilgi veren α_0 değerinin 1' e yakın olması, daha pürüzsüz bir ZnO pasif tabakasının oluştuğunun bir göstergesidir. Çizelge 4.14' te görüldüğü gibi, AZO-HT-HD-4K nanoyapılı filmin en küçük Q değerine sahip olması, korozyona karşı malzemeyi koruyan pasif tabakanın etkisi ile elektrot-elektrolit ara yüzünde yük geçişlerinin yavaşlamasına bağlı olarak kapasitif etkinin azaldığını göstermektedir. Bununla birlikte AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi ile en küçük r_k değerine ulaşılması, nanoçubuk dizilerinin arasında elektrolit ile temas sonucu oluşan ara yüzde yük geçişlerinin hızlı gerçekleştiğinin bir işaretidir. Sonuç olarak AZO-HT-HD-4K nanoyapılı filmin korozif ortamda daha kararlı olduğu ve pasif ZnO tabakasının etkisi ile hem anodik korumanın hem de nanoçubukların arasında gerçekleşen yük transfer kinetiklerinin iyileştirilebileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.10. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri.



Şekil 4.11. BTO-korozyon modelinin eşdeğer devresi.

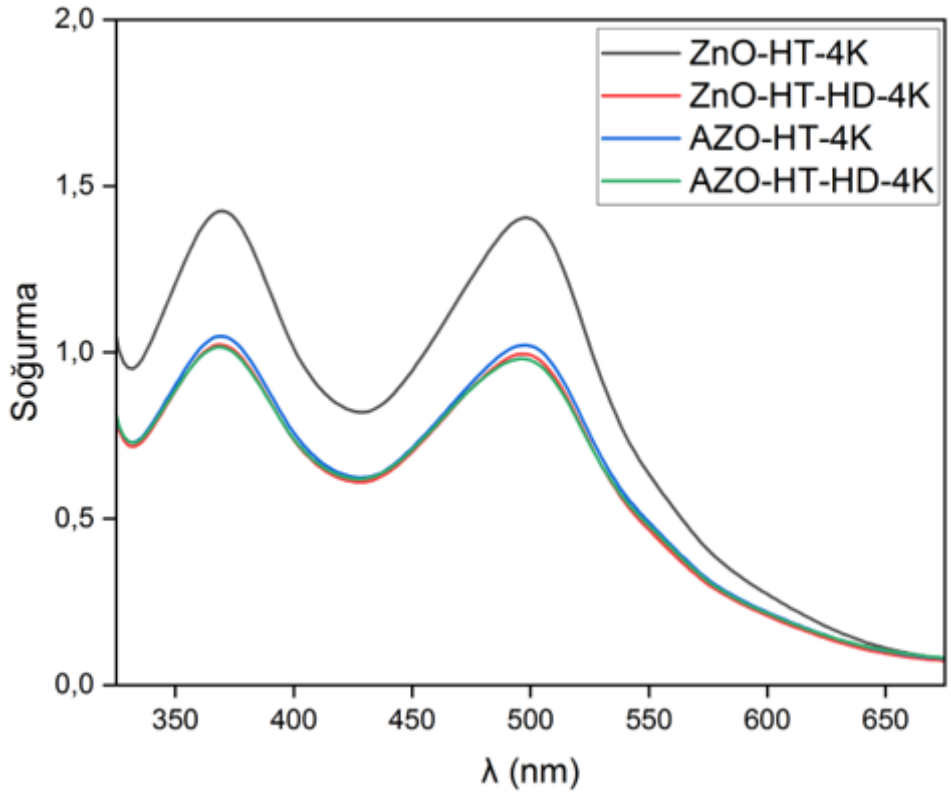
Çizelge 4.14. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO-korozyon iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri.

PARAMETRE	ZnO-HT-4K 24 Saat	ZnO-HT-HD-4K 24 Saat	AZO-HT-4K 24 Saat	AZO-HT-HD-4K 24 Saat
R_s (Ω)	6,189	6,208	6,425	4,158
Q × 10^{-6} (S*s^ α)	105,200	100,780	118,050	60,000
α	0,998	0,969	0,989	0,924
R_{ct} (kΩ)	170,400	180,400	150,400	260,400
L × 10^{-3}	1,030	10,500	2,804	2,300
r_m (Ω)	27,800	30,300	38,500	48,420
r_k (kΩ)	1,609	1,590	2,100	1,200
Y_m× 10^{-3} (S*s^α_m)	55,800	113,000	25,310	2,020
α_m	0,989	0,850	0,816	0,988
Y_0 × 10^{-6} (S*s^α_0)	195,200	30,020	8,530	80,450
α_0	0,409	0,861	0,520	0,989
R_{kor} × 10^2 (Ω)	3,957	4,040	2,514	5,800

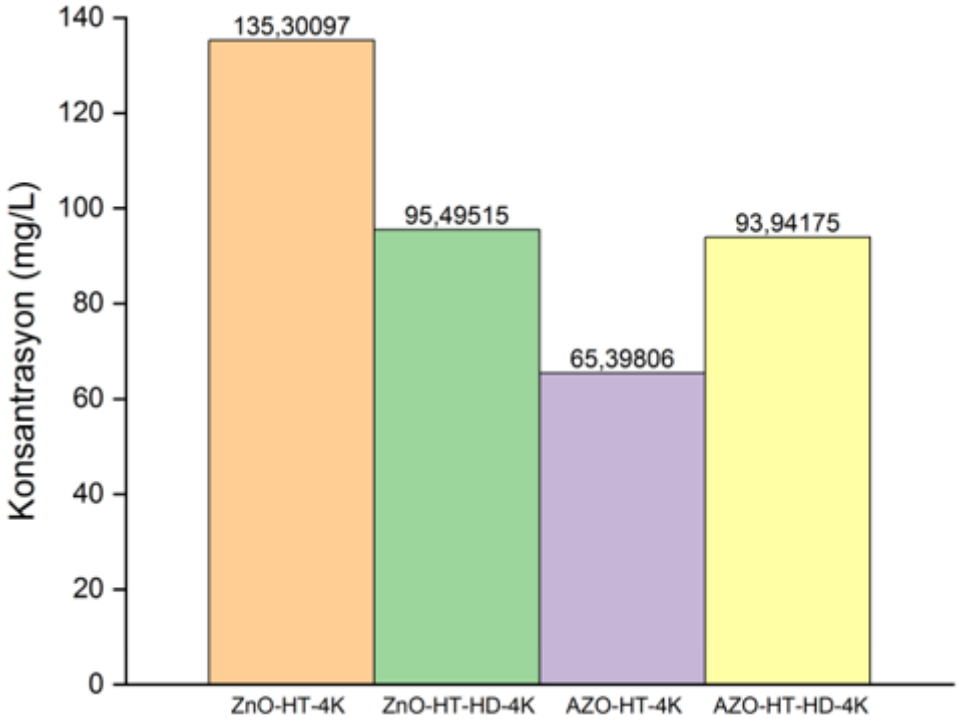
Farklı ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle büyütülen ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin N719 boya yükleme kapasiteleri boya adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. N719 çözeltisi içerisinde 24 saat karanlıkta bekletilerek boya yüklenmiş filmler NaOH sulu çözeltisine daldırılarak yüzeylerinde adsorplanan N719 boya moleküllerinin desorpsiyonu sağlanmıştır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerilerinden ayrılan (desorpsiyon) boya moleküllerinin 325-675 nm dalgaboyu aralığında alınan soğurma spektrumları Şekil 4.12' de verilmektedir. Ayrıca ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan N719 boyasının referans data eğrisinin lineer denkleminden hesaplanan konsantrasyon değerleri de Şekil 4.13' te verilmektedir. Soğurma spektrumlarında ~372 nm ve ~500 nm dalgaboylarında merkezlenmiş iki şiddetli pik, N719 boya moleküllerinin karakteristik soğurma bantlarından kaynaklanmaktadır (Zaine vd., 2020

2010; Joo, 2007). Şekil 4.12 ve Şekil 4.13' te, N719 boya moleküllerini yüzeyinde en iyi adsorplayan filmin HMTA ana ligantı kullanılarak büyütülen ZnO-HT-4K nanoçubuk dizisi olduğu görülmektedir. Katkısız ZnO nanoyapılı filmin üretiminde HMTA yanında HMDA destekleyici ligantın kullanılması, ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin boya yükleme kapasitesinde azalmaya neden olmuştur. HMTA ana ligantı kullanılarak büyütülen ZnO nanoyapılı filme Al elementinin katkılanması ile büyütülen AZO-HT-4K filmi en düşük boya adsorplama yeteneği sergilerken, AZO filmlerinin üretiminde HMDA destekleyici ligantının da kullanılması AZO-HT-HD-4K filminin boya yükleme kapasitesinde artış etkisi yaratmıştır. Buradan HMDA destekleyici ligantın ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin boya yükleme kapasiteleri üzerinde farklı etki yarattığı sonucu çıkarılabilir. Bu durumun filmlerin farklı yüzey morfolojilerine bağlı olarak değişen aktif yüzey alanlarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Çizelge 4.1' de verilen ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için boy/çap oranlarına göre, Al katkı elementinin etkisi ile AZO-HT-4K ve AZO-HT-HD-4K filmlerinin aktif yüzey alanları artmaktadır. Ancak bu olumlu etkiye rağmen bu iki filmin yüzeyinde boya moleküllerinin adsorplanmasında beklenen artış gözlenmemiştir. Bu durumun, Şekil 4.2' de verilen 15°' lik açıda alınan FESEM görüntülerine göre, Al elementinin etkisi ile uzunlukları artan nanoçubukların yüzeye dik olarak hizalanmaları yanında gelişigüzel yönlenmiş nanoçukların da oluşmasından kaynaklanabileceğini söyleyebiliriz. Buradan yola çıkarak nanoçubuk dizilerinin boya yükleme kapasitelerinin sadece aktif yüzey alanına değil nanoçubukların yüzeye hizalanmalarına da bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Daha küçük boy/çap oranına sahip ZnO-HT-4K filminin baskın olarak yüzeye dik hizalanmış nanoçubuk dizileri içeren yüzey dokusunun boya yükleme kapasitesini iyileştirmesi bu sonucu desteklemektedir. Ancak DDSC aygıt mimarisinde kullanılacak fotoanotların boya yükleme kapasitelerinin yüksek olması yanında korozif boya ortamında kararlı kalmaları da önemlidir. Bu yüzden aygıt performansı açısından bu iki faktörün birlikte değerlendirilmesi gerekir. Çizelge 4.13' te verilen korozyon test sonuçlarına göre, en iyi boya adsoplama kapasitesine sahip ZnO-HT-4K filmi, 24 saatlik daldırma süresinde korozyona karşı dayanımı en az olan malzemedir. Bu durum baskın olarak yüzeye dik hizalanmış nanoçubuk dizilerinin boya yükleme performansını iyileştirdiği, ancak korozyona karşı direncinin azalmasına neden olduğu söylenebilir. ZnO-HT-4K filmine göre daha az boya molekülü adsorplayan diğer nanoyapılı filmler korozyona karşı daha dirençli ve kararlıdır. ZnO-HT-HD-4K filmi için nanoçubuk çaplarındaki küçülmenin ve AZO filmleri için nanoçubukların uzunluklarındaki artış yanında

hizalanmalarının da korozif ortama karşı korunma sağlanmasında etkin rol oynadığını düşünmekteyiz. Sonuç olarak daha düşük korozyon akım yoğunluğuna ve korozyon hızına sahip ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin DSSC uygulamaları için daha uygun bir fotoanot malzeme olacağı kanaatindeyiz. Ayrıca AZO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin de özellikle artan nanoçubuk uzunlarından dolayı uyarılmış boya elektronlarının AZO filminin yüzeyine doğrudan iletimlerini kolaylaştıran hatlar oluşturarak aygıt performansını kısıtlayan yük birleşimlerinin azaltılmasına katkı sağlayacağını düşünmekteyiz.



Şekil 4.12. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerilerinden ayrılan boya moleküllerinin soğurma spektrumları.



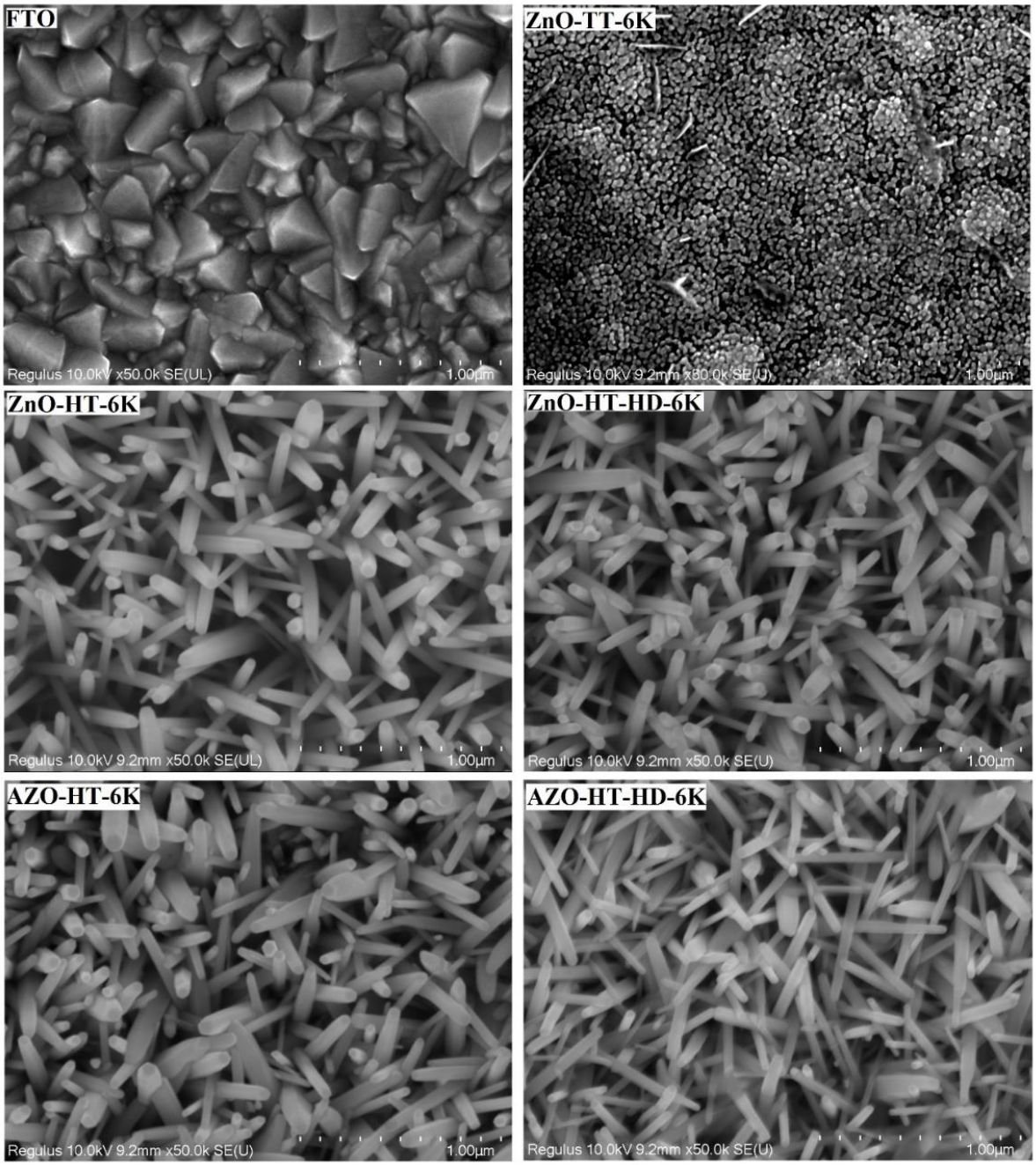
Şekil 4.13. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan boyanın konsantrasyon değerleri.

4.3. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Analizi

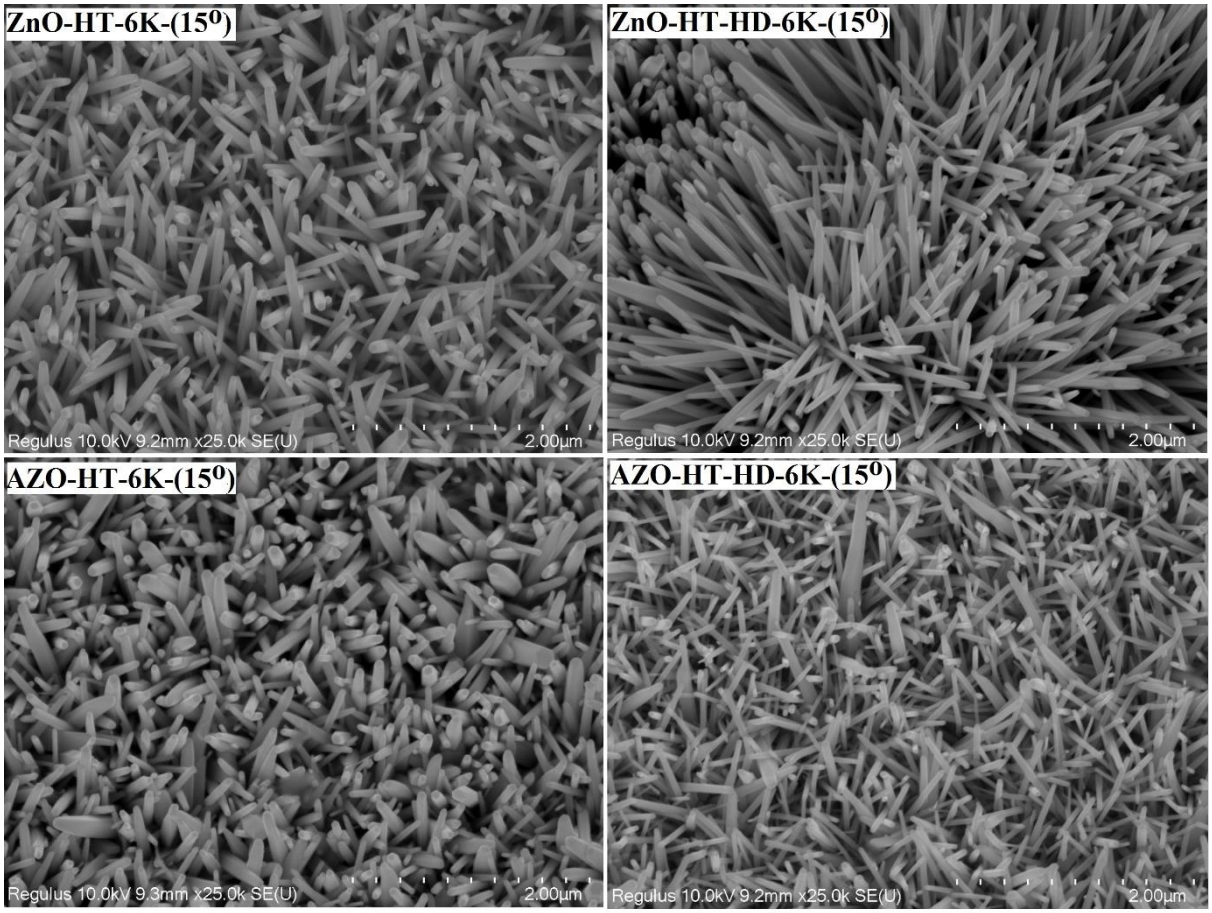
4.3.1. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yüzey Özellikleri

ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanım potansiyelleri yüzey morfolojilerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu tez çalışmasında 6-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine üretilen ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey özellikleri FESEM ve AFM görüntüleri alınarak incelenmiştir. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin FESEM görüntüleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' te ve nanoçubuk boyutları ise Çizelge 4.15' te verilmektedir. FESEM görüntülerinde, FTO alttaşın yüzeyindeki iri taneli üçgen-tipi yapılanmaların çekirdeklenme merkezleri olarak davranması sonucu üzerine kaplanan ZnO-

TT-6K tohum tabakasının küçük tanecikli yapılardan oluşan bir yüzey dokusuna sahip olduğu görülmektedir. 4 katlı ZnO tohum tabakasının FESEM görüntüsü (Şekil 4.1) ile kıyaslandığında 6 katın etkisi ile yüzeyde oluşan tanelerde boyut olarak küçülme olduğu tespit edilmiştir. Bu durum katman sayısı arttırıldığında daha sıkı ve yüzeye düzgün dağılmış nanoboyutlu taneli yapılanmaya sahip ZnO tohum tabakalarının üretildiğinin bir göstergesidir. Şekil 4.14' te görüldüğü gibi, ZnO-TT-6K tohum tabakasının yüzeyinde oluşan nanoboyutlu taneciklerin hidrotermal süreçte büyüme merkezleri olarak davranması sonucu farklı morfolojilere sahip ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin büyümesi sağlanmıştır. Yapısal özelliklerin analizinde de ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin hegzagonal kristal sisteminde oluştukları doğrulanmıştır. ZnO-HT-6K filminin yüzeyinde genellikle gelişigüzel yönlerde hizalanmış hegzagonal-şekilli nanoçukların oluştuğu görülmektedir, ancak yüzeye dik hizalanmış nanoçubuklar da mevcuttur. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 birlikte değerlendirildiğinde, HMDA destekleyici ligantın etkisi ile ZnO-HT-HD-6K filminin yüzeyinde oluşan hegzagonal-şekilli nanoçubuk dizilerinin daha ince ve daha uzun oldukları belirlenmiştir. Çizelge 4.15' te görüldüğü gibi, uzun zincirli yapıya sahip HMDA ligantı, ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin boylarını uzatma ve çaplarını küçültme etkisi yaratmıştır. ZnO nanoyapılı filmlere Al elementinin eklenmesi ile AZO-HT-6K filminin yüzeyinde baskın olarak yüzeye dik hizalanmış nanoçubukların oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu tip hizalanmalar, Çizelge 4.15' te görüldüğü gibi, AZO-HT-6K filmlerinin sanki daha kısa nanoçubuklara sahipmiş gibi görünmelerine neden olduğunu düşünmekteyiz. Ayrıca HMDA ligantının aksine Al elementinin çapları büyütme etkisi yarattığı da söylenebilir. Ancak AZO filmlerinin üretiminde HMDA destekleyici ligantın kullanılması ile AZO-HT-HD-6K filminin yüzeyinde düzgün olarak dağılmış uzun ve küçük çaplı nanoçubuk dizilerinin oluştuğu belirlenmiştir. Çizelge 4.15' te açıkça görüldüğü gibi, HMDA ligantının etkisi ile nanoçubukların boyutlarındaki bu değişim AZO-HT-HD-6K filminin en yüksek boy/en oranına sahip olmasına yol açmıştır. Bilindiği gibi, DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanılacak malzemelerin aktif yüzey alanlarının büyük olması istenir. Çizelge 4.15 bu açıdan değerlendirildiğinde, en yüksek boy/en oranına sahip ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizilerinin daha büyük aktif yüzey alanlarından dolayı N719 boya yükleme kapasitelerinin yüksek olacağını söyleyebiliriz. Tüm değerlendirmeler ışığında, HMDA destekleyici ligantın hem ZnO hem de AZO nanoyapılı filmlerin yüzeyinde oluşan nanoçubukların uzunlukları, çapları ve yönelimleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.14. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin FESEM görüntüleri.



Şekil 4.15. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin 15°’ de alınan FESEM görüntüleri.

Çizelge 4.15. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin görünen nanoçubuk uzunlukları ve çapları.

Malzeme	**Görünen Ortalama Nanoçubuk Uzunluğu (nm)**	**Ortalama Nanoçubuk Çapı (nm)**	**Boy/Çap**
ZnO-HT-6K	782	61	13
ZnO-HT-HD-6K	986	53	19
AZO-HT-6K	480	63	8
AZO-HT-HD-6K	810	41	20

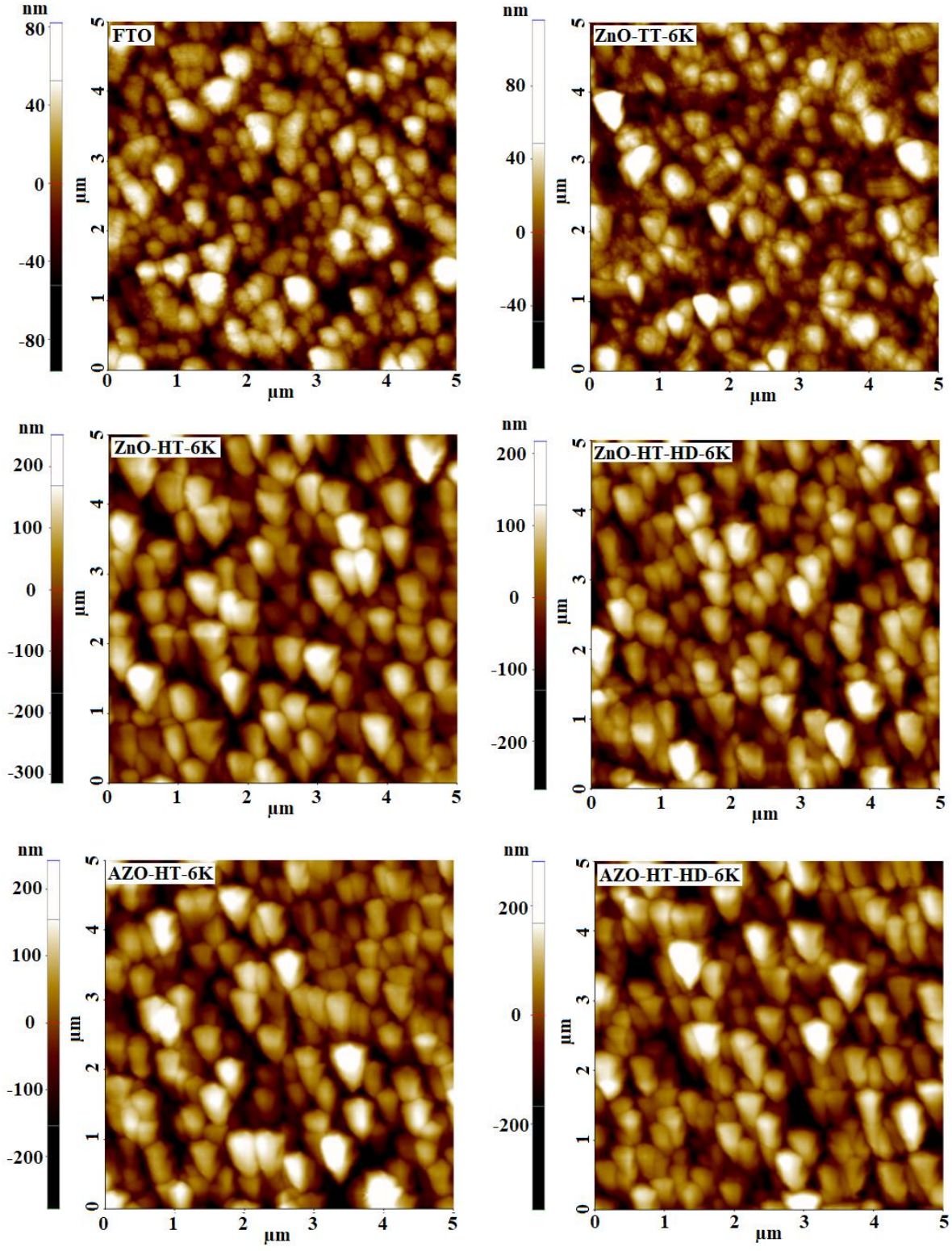
ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin kimyasal bileşimi hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla element analizleri EDS ile yapılmıştır. Tüm filmler için Zn, O ve Al elementlerinin atomik yüzdeleri ile Zn/O ve (Zn+Al)/O atomik oranları Çizelge 4.16' da verilmektedir. ZnO tohum tabakası da dahil tüm nanoyapılı filmlerde oluşan oksijen eksikliği ve Zn fazlalığı nedeniyle stokiyometriden sapma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum yapıda Zn_i, V_O ve Al_{Zn} gibi nokta kusurlarının varlığına bir kanıttır. ZnO nanoyapılı filmlere Al elementinin eklenmesi ya da HMDA destekleyici ligantın kullanılması ile nokta kusurların yoğunluklarının az da olsa değiştiği söylenebilir.

Çizelge 4.16. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EDS analizleri.

MALZEME	Zn (at. %)	O (at. %)	Al (at. %)	ZnO için Zn/O AZO için (Zn+Al)/O
ZnO-TT-6K	63,5	36,5	-	1,74
ZnO-HT-6K	61,7	38,3	-	1,61
ZnO-HT-HD-6K	61,2	38,8	-	1,57
AZO-HT-6K	60,2	39,2	0,6	1,55
AZO-HT-HD-6K	57,6	41,7	0,7	1,39

ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin AFM görüntüleri Şekil 4.16' da ve R_{pv}, R_q ve R_a pürüzlülük değerleri ise Çizelge 4.17' de verilmektedir. FESEM görüntülerinin de desteklediği gibi, FTO alttaşın yüzeyindeki büyük yapıların ZnO-TT-6K tohum tabakasının büyümesinde çekirdeklenme merkezleri olarak davranış sergilediği söylenebilir. ZnO tohum tabakası üzerine büyütülen ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin AFM görüntüleri

incelendiğinde ise, tüm nanoyapılı filmlerin yüzey morfolojilerinin benzer olduğu ve AZO-HT-HD-6K filminin yüzeyinde yükseklik olarak nispeten daha büyük yapıların oluştuğu belirlenmiştir. Bu durum FESEM görüntülerinin de desteklediği gibi, Al ve HMDA destekleyici ligantın AZO nanoçubukların uznluklarını arttırma etkisinden kaynaklanabilir. Çizelge 4.17' de verilen pürüzlülük değerlerine göre, ZnO-TT-6K tohum tabakasının düşük olan pürüzlülük değerleri ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin büyümesine bağlı olarak önemli derecede artmıştır. Bu durum aslında ZnO-tohum tabakaları üzerine ZnO nanoçubuk dizilerinin sentezlenebildiğinin bir işaretidir. Ayrıca, en yüksek R_{PV}, R_q ve R_a pürüzlülük değerlerine sahip olan filmin AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi olduğu görülmektedir. FESEM analizlerinde de belirtildiği gibi, HMDA ligantının etkisi ile AZO nanoçubuklarının boylarının artması böyle bir etkiye neden olabilir. Bilindiği gibi, DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanılacak nanoçubuk dizilerinin boylarının uzun olması, elektrot/elektrolit arayüzeyinde yük transferini hızlandırmak için doğrudan iletim yolları sağlamak açısından önemlidir. Bu açıdan bir değerlendirme yapıldığında, AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin yük transfer kinetiğini hızlandırma, rekombinasyon olaylarını azaltma ve böylece aygıt performansını arttırma etkisi yaratabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.16. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin AFM görüntüleri.

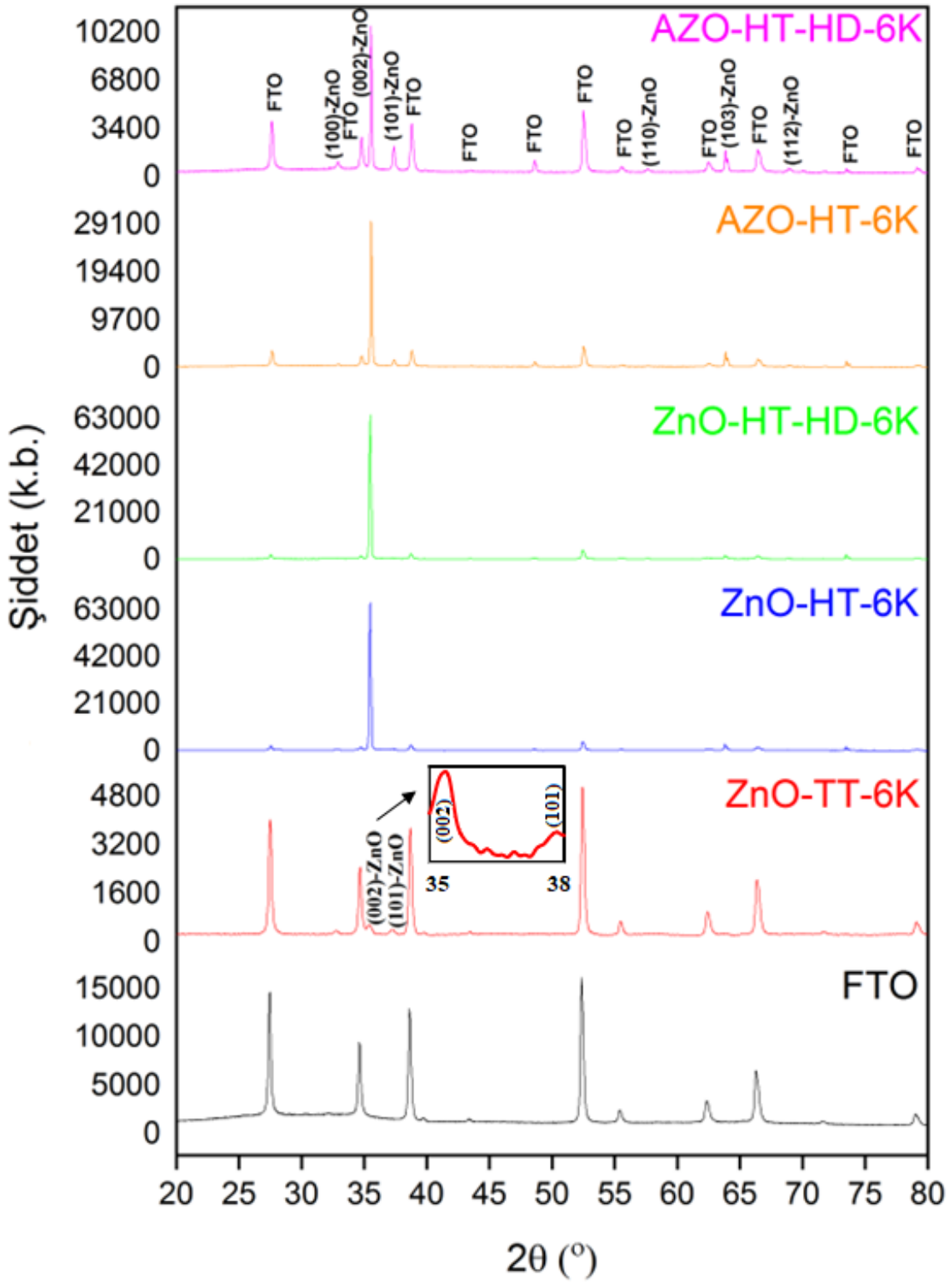
Çizelge 4.17. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.

MALZEME	Tarama Alanı	R_{PV} (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)
ZnO-TT-6K	$5\times 5\mu m^2$	190	25	20
ZnO-HT-6K		565	86	69
ZnO-HT-HD-6K		484	66	53
AZO-HT-6K		521	79	63
AZO-HT-HD-6K		638	86	65

4.3.2. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Yapısal Özellikleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin XRD desenleri Şekil 4.17' de ve desenler üzerinde gözlenen pikler için kırınım açıları (2θ), düzlemler arası uzaklıkları (d), bağıl şiddetleri (I/I_0), miller indisleri (hkl) ve kristal sistemleri ise Çizelge 4.18-4.22' de verilmektedir. Monoklinik kirstal sistemine (PDF Kart No:01-089-1727) sahip FTO alltaş üzerine büyütülen ZnO-tohum tabakasının kristalleşme seviyesi kötü olmasına rağmen, hegzagonal kristal sistemine sahip olduğu belirlenmiştir (PDF Kart No:01-070-8070). Katkısız ZnO-HT-6K nanoyapılı filmin kristalleşme seviyesi yüksektir ve özellikle (002) pikinin şiddetinin büyük olduğu görülmektedir. Ancak katkısız ZnO filminin üretiminde kullanılan HMDA destekleyici ligantın ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin kristalleşme seviyesinde önemli bir değişim yaratmadığı söylenebilir. Öte yandan ZnO filmlerine Al elementinin eklenmesi ile AZO-HT-6K filminin kristalleşme seviyesinin az da olsa

bozulduğu saptanmıştır. Bu durumun kaynağı Al^{3+} iyonlarının Zn^{2+} iyonlarının örgü noktalarına yerleşmesi (Kurtaran vd., 2017; Karthikeyan ve Santhanam, 2017) olabilir. Ayrıca, örgüde daha fazla çinko boşluğu (V_{Zn}) ve Al_{Zn} yerdeğiştirme nokta kusurlarının oluşması da böyle bir etkiye neden olabilir (Chitra vd., 2013). Bununla birlikte AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi için pik şiddetlerinin daha da düşmesi kristalleşme seviyesinin daha fazla bozulduğunu işaret etmektedir. Bu durumun yapıya giren Al elementinin AZO nanoyapılı filmlerin üretilmesinde kullanılan HMDA destekleyici ligantın kristalizasyonun ilerlemesine katkı sağlama rolünü sınırlandırmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, kristalleşme seviyesi açısından ZnO-HT-6K ve ZnO-HT-HD-6K nanoyapılı filmlerin öne çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.17' ye göre, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin (002) düzlemi boyunca tercihli büyüme sergiledikleri ve yüksek derecede c-eksen yönünde büyüdükleri söylenebilir. Nanoçubuk dizilerinin hizalanmasında ortaya çıkan bu olumlu durum, DSSC aygıtının perfomansını iyileştirme etkisi yaratabilir. Ayrıca ZnO-HT-6K ve ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizilerinin yüksek kristalleşme seviyelerine bağlı olarak rekombinasyon merkezleri olarak davranabilecek daha az sayıda kristal kusuru içerdikleri söylenebilir. Bu durum da ZnO-HT-6K ve ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizilerine diğer nanoyapılı filmlere göre görünür ışıktan daha fazla yararlanma fırsatı sunabilir.



Şekil 4.17. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin XRD desenleri.

Çizelge 4.18. ZnO-TT-6K tohum tabakasının XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl) Sistem
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	
ZnO-TT-6K	32,713	2,7376	2,5	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,435	2,5333	7,0	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,2695	2,4127	3,8	36,265	2,4751	100	(101)-H

Çizelge 4.19. ZnO-HT-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl) Sistem
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	
ZnO-HT-6K	32,804	2,7302	0,4	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,465	2,5312	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,265	2,4130	1,2	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,528	1,8760	1,1	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	62,3757	1,48751	0,9	62,880	1,47678	27,5	(103)-H

Çizelge 4.20. ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			**PDF Kart No:01-070-8070**			**(hkl)**
	2θ (°)	**d (Å)**	**I/I$_0$**	**2θ (°)**	**d$_0$ (Å)**	**I/I$_0$**	**Sistem**
ZnO-HT-HD-6K	32,809	2,7298	0,4	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,469	2,5309	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,322	2,4094	0,9	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,520	1,8763	0,7	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	63,964	1,4580	1,8	62,880	1,4768	27,5	(103)-H

Çizelge 4.21. AZO-HT-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	Sistem
AZO-HT-6K	32,899	2,7226	1,2	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,547	2,5255	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,368	2,4066	4,5	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,600	1,8734	3,4	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	57,595	1,5991	0,4	56,613	1,6245	31,2	(110)-H
	63,849	1,4567	10,8	62,880	1,4768	27,5	(103)-H
	68,889	1,3619	0,9	69,110	1,3581	10,9	(201)-H
	71,786	1,3139	0,3	72,596	1,3012	1,70	(004)-H

Çizelge 4.22.. AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin XRD desenine ait pik verileri.

	Ölçülen			PDF Kart No:01-070-8070			(hkl)
	2θ (°)	d (Å)	I/I_0	2θ (°)	d_0 (Å)	I/I_0	Sistem
AZO-HT-HD-6K	32,908	2,7218	5,7	31,778	2,8136	56,4	(100)-H
	35,541	2,5259	100	34,434	2,6024	41,4	(002)-H
	37,373	2,4062	17,6	36,265	2,4751	100	(101)-H
	48,602	1,8733	8,5	47,556	1,9105	21,6	(102)-H
	57,633	1,5981	2,1	56,613	1,6245	31,2	(110)-H
	62,446	1,4860	6,3	62,880	1,4768	27,5	(103)-H
	68,888	1,3619	3,1	69,110	1,3581	10,9	(201)-H
	71,749	1,3145	0,7	72,596	1,3012	1,70	(004)-H

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin (002) yönelimleri için Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutu değerleri Çizelge 4.23' te verilmiştir. ZnO-TT-6K tohum tabakasının boyut olarak daha küçük taneler içermesi, ZnO ve AZO nanoyapılı filmlere göre kristalleşme seviyesinin kötü olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, ZnO nanoyapılı filmlerin kristalleşme seviyelerindeki iyileşme tane boyutu değerlerinin önemli derecede artmasına yol açmıştır. Diğer nanoçubuk dizilerine göre daha yüksek

kristalizasyona sahip ZnO-HT-6K ve ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizilerinde beklenildiği gibi çap olarak daha büyük taneler oluşmuştur. Bu durum yüzey kusuru olarak davranan tane sınırlarının azaldığının bir göstergesidir. AZO-HT-6K ve AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizileri için tane boyutlarındaki küçülme, XRD desenleri ile de desteklendiği gibi, Al ve HMDA destekleyici ligantın etkisi ile ZnO nanoçubuk dizilerine göre kristalleşme seviyelerinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yapıda oluşan ve çizgisel kusur olarak davranan makrogerilme kusurları (<*e*>) da kristal yapı hakkında önemli bilgiler içerir. XRD desenlerindeki piklerin pozisyonlarında meydana gelen kaymalar makrogerilme kusurlarının oluşmasına neden olur ve küçük makrogerilme değerleri kristalde deformasyonun az olduğunu gösterir. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin (002) yönelimleri için hesaplanan makrogerilme değerleri Çizelge 4.23' te verilmektedir. Negatif makrogerilme değerleri düzlemlerin hatalı dizilimlerine bağlı olarak sıkışma meydana geldiğini işaret etmektedir. Bu durum Çizelge 4.24' te verilen örgü sabitlerinin ve birim hücre hacimlerinin küçülmesi ile de desteklenmektedir.

Çizelge 4.23. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin tane boyutu (*D*) ve makro gerilme (<*e*>) değerleri.

Malzeme	**(002)-H**	
	D (nm)	**<e> × 10^{-2}**
ZnO-TT-6K	14	-2,7
ZnO-HT-6K	63	-2,77
ZnO-HT-HD-6K	63	-2,77
AZO-HT-6K	60	-3,01
AZO-HT-HD-6K	52	-2,9

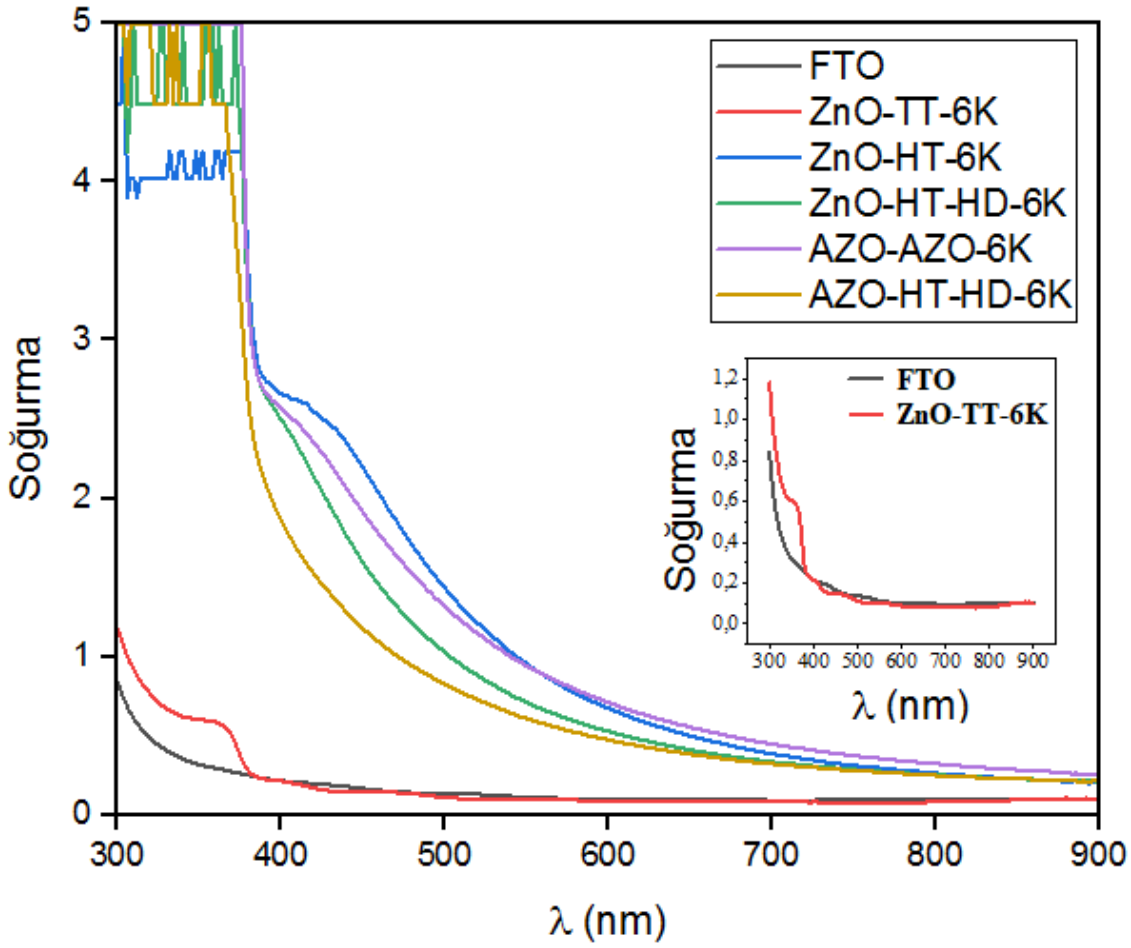
Çizelge 4.24. ZnO nanoyapılı filmlerin örgü sabitleri ve birim hücre hacim değerleri.

MALZEME	Örgü Sabitleri				Örgü Sabitleri (Standart Kart)	Birim hücre hacmi V (Å^3)	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	a (Å) b (Å) c (Å) c/a	V	$V_{S. Kart}$
ZnO-TT-6K	3,1610	3,1610	5,0665	1,603	3,2489 3,2489 5,2049 1,602	43,84	47,58
ZnO-HT-6K	3,1525	3,1525	5,0624	1,606		43,57	
ZnO-HT-HD-6K	3,1520	3,1520	5,0618	1,606		43,55	
AZO-HT-6K	3,1437	3,1437	5,0510	1,607		43,23	
AZO-HT-HD-6K	3,1428	3,1428	5,0518	1,607		43,21	

4.3.3. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumları Şekil 4.18' de verilmektedir. Beklenildiği gibi, görünür bölgede yüksek derecede şeffaf olan ZnO tohum tabakasının temel soğurma bölgesi ~360-390 nm dalgaboyu aralığında etkisini göstermiştir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumlarında da UV bölgede soğurma değerlerinde keskin artışın olduğu bölgeler, ZnO optik bant aralığının değeri ile ilişkili temel soğurma bölgelerini temsil etmektedir. Ayrıca Şekil 4.18' de ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin kısa dalgaboylarında yüksek soğurma değerlerine sahip olduğu ve uzun

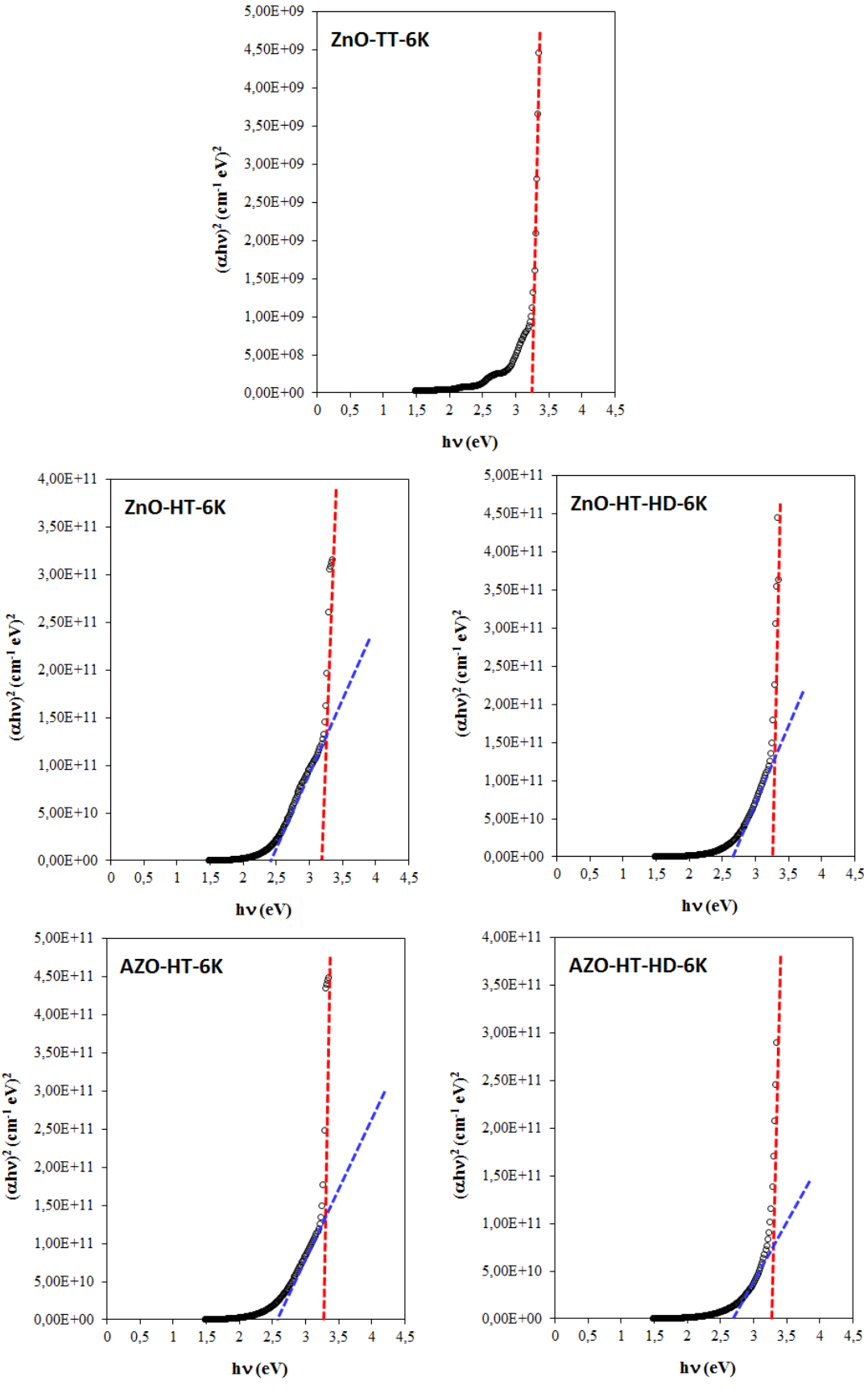
dalgaboylarında özellikle de görünür bölgede fotonları soğurma yeteneği kazandıkları dikkat çekmektedir. ZnO-HT-6K nanoçubuk dizisinin tüm spektral aralıkta özellikle de görünür bölgede soğurma değerlerinin yüksek olması ile öne çıktığı görülmektedir. HMDA destekleyici ligantı ZnO-HT-HD-6K nanoyapılı filmin görünür bölgede fotonları soğurma kapasitesini düşürmesine rağmen, kısa dalgaboylu fotonları soğurma özelliğinde iyileştirme etkisi yarattığı söylenebilir. Bu durum HMDA destekleyici ligantının etkisi ile malzemede derinlik başına daha fazla yoğun aktif malzeme oluştuğunu işaret etmektedir. Bununla birlikte Şekil 4.18' de görüldüğü gibi, yapıya giren Al elementinin AZO-HT-6K filminin görünür ve özellikle UV bölgede soğurma özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Ayrıca AZO filmlerinin üretiminde kullanılan HMDA destekleyici ligantın, AZO-HT-HD-6K nanoyapılı filmin katkısız ZnO (ZnO-HT-6K) filmine göre özellikle görünür bölgede soğurma değerlerinin önemli derecede azalmasına neden olduğu dikkat çekmektedir. Al elementi ve HMDA ligantının etkisi ile ZnO nanoçubuk dizilerinin kristalleşme seviyelerindeki bozulmalar ve AZO nanoçubukların boyutlarının ve hizalanmalarının değişmesi böyle bir etkiye neden olabilir. Ayrıca Al elementinin yüksek ışık saçılmasına veya nanoçubuklar arasında ışığın daha fazla dağınık yansımasına yol açması da soğurma değerlerinde azalma etkisi yaratabilir (Yu vd., 2021; Zhou vd., 2022). Soğurma spektrumlarının incelenmesi sonucunda, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin UV ışınları soğurabilme yetenekleri dışında görünür ışıktan da yararlanma fırsatı sundukları saptanmıştır. Özellikle görünür ışınları yüksek derecede soğurabilen ZnO-HT-6K ve AZO-HT-6K filmlerinin DSSC uygulamaları için daha uygun adaylar olduklarını ve N719 boya molekülleri tarafından soğurulamayan görünür ışınlardan da yararlanma imkanı sağladıklarını düşünmekteyiz.



Şekil 4.18. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin soğurma spektrumları.

ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC uygulamalarında fotoanot olarak kullanım potansiyelleri optik bant aralıklarına da güçlü bir şekilde bağlıdır. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin optik bant aralığı değerleri Şekil 4.19' da verilen $(\alpha h\upsilon)^2 \sim h\upsilon$ grafikleri kullanılarak optik metot ile hesaplanmıştır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin optik bant aralığı değerleri Çizelge 4.25' te verilmektedir. ZnO tohum tabakasının optik bant aralığı 3,243 eV olup, literatürle de uyumludur. ZnO-HT-4K nanoçubuk dizisinin optik bant aralığı değerinin düşük (3,185 eV) olduğu ve HMDA veya Al elementi veya HMDA ve Al elementi birlikte yapıya sokulduğunda değerlerde nispeten artış olduğu görülmektedir. Ağırlıklı olarak rastgele hizalanmış hegzagonal-şekilli ZnO nanoçubuk dizilerinin boyutlarındaki değişimler optik bant aralığı değerlerinin artmasına neden olabilir. Şekil 4.19 incelendiğinde, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin görünür ışınları soğurabilme özelliklerinin, enerji değeri görünür bölgeye düşen tuzak seviyelerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. ZnO ve AZO

nanoçubuk dizileri için hesaplanan tuzak enerji (E_t) değerleri Çizelge 4.25' te verilmektedir. 2,40 eV' luk tuzak enerji seviyesine sahip ZnO-HT-6K filminin V_O nokta kusurlarına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Lyu vd. (2002), ZnO nanotel dizileri için alınan fotolüminesans spektrumlarından ~2,5 eV enerjili emisyonların V_O kusurlarından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Çizelge 4.25' te görüldüğü gibi, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-HD-6K filmleri ise sırası ile 2,69 eV ve 2,71 eV enerjili tuzak seviyelerine sahiptir. Buradan Al elementinin ve HMDA destekleyici ligantın tuzak enerji seviyelerinin yasak bölgedeki dağılımlarını değiştirme etkisi yarattığını düşünmekteyiz. İlave olarak yapıda bulunan V_O nokta kusurlarının belirtilen tuzak seviyesinin oluşmasına neden olduğunu söyleyebiliriz. Literatürde de ZnO nanoçubuk dizilerinin fotolüminesans spektrumlarında V_O nokta kusur seviyelerinden valans bandına olan geçişlerden kaynaklanan ~464 nm (~2,67 eV) dalgaboylu ışınların emisyon piki gözlenmiştir (Gultepe vd., 2023; Li vd., 2017). AZO-HT-6K filmi ise yapıdaki Zn_i kusurlarından kaynaklanabilecek 2,61 eV' luk tuzak enerji seviyesine sahiptir. Mousavi vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, ZnO nanotellerin fotolüminesans spektrumlarında gözlenen 2,57 eV' luk emisyon pikinin Zn_i kusurlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca, Çizelge 4.25 incelendiğinde, optik bant aralığı değerlerinde olduğu gibi, HMDA veya Al elementi veya HMDA ve Al elementi birlikte yapıya sokulduğunda E_t değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum belirtilen etkiler ile tuzak seviyelerinin yasak bölgedeki dağılımlarının değiştiğinin bir göstergesidir. Özellikle AZO-HT-HD-6K filminde daha yüksek enerjiye sahip tuzak seviyelerinin oluşması, Al ve HMDA ligantının etkisi ile boyları uzayan ve çapları önemli ölçüde küçülen nanoçubuklardan kaynaklanabilir. Ayrıca AZO-HT-HD-6K filminin görünür bölgede soğurma değerlerinin diğer nanoçubuk dizilerine göre düşük kalması, tuzak seviyelerinin yüksek enerjiye sahip olmasına bağlanabilir. Yapılan tüm değerlendirmeler doğrultusunda dalgaboyları görünür bölgeye giren fotonları yüksek derecede soğurabilen ZnO-HT-6K ve AZO-HT-6K nanoçubuk dizilerinin DSSC uygulamalarında gün ışığından daha fazla yararlanma imkanı sağlama açısından daha uygun fotoanot malzemeleri olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 4.19. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin $(\alpha h\upsilon)^2 \sim h\upsilon$ grafikleri.

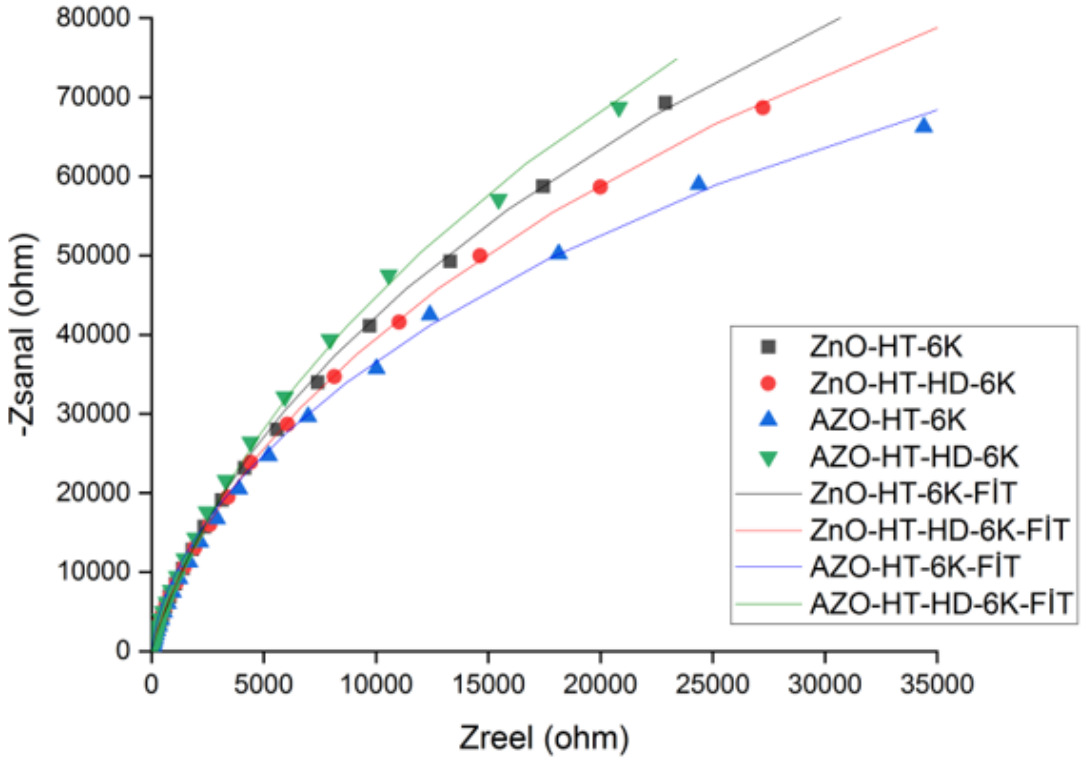
Çizelge 4.25 ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin optik bant aralığı ve tuzak enerji değerleri.

MALZEME	E_g (eV)	E_t (eV)
ZnO-TT-6K	3,24	-
ZnO-HT-6K	3,19	2,40
ZnO-HT-HD-6K	3,27	2,69
AZO-HT-6K	3,27	2,61
AZO-HT-HD-6K	3,29	2,71

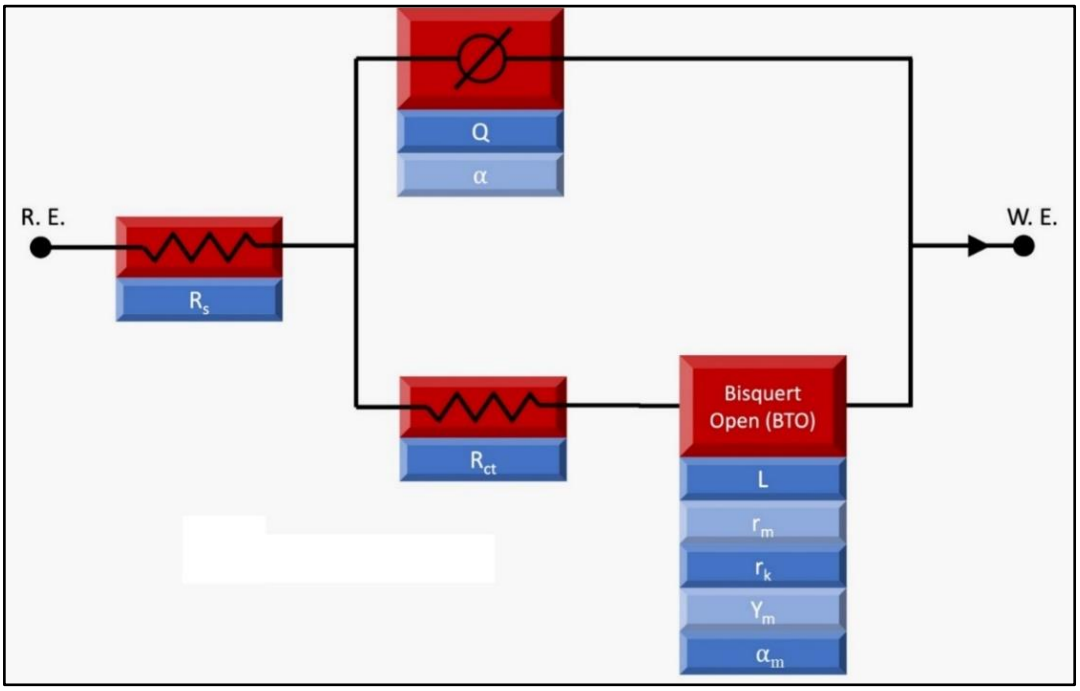
4.3.4. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin EIS Analizleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin oda sıcaklığında alınan EIS eğrileri Şekil 4.20' de verilmektedir. Nyquist eğrilerinin çapları küçükten büyüğe doğru sıralandığında AZO-HT-HD-6K< ZnO-HT-6K< ZnO-HT-HD-6K< AZO-HT-6K ilişkisi ortaya çıkmaktadır. AZO nanoyapılı filmin üretiminde kullanılan HMTA-HMDA ligant karışımı Nyquist eğrisinin çapının küçülmesine neden olurken, ZnO filmine Al elementinin katkılanması ve ZnO nanoçubuk dizilerinin üretiminde HMTA-HMDA ligant karışımının kullanılması eğrilerin genişlemesine yol açmıştır. Bu durum AZO-HT-HD-6K nanoyapılı filmin elektrot-elektrolit arayüzünde yük transfer kinetiğini hızlandırdığını işaret etmektedir. Aynı zamanda en küçük R_{ct} yük transfer direncine de sahip olacağı söylenebilir. Şekil 4.20' de dikkat çeken diğer bir durum, ZnO ve AZO nanoçubukların Nyquist eğrisinde özellikle orta frekans bölgelerindeki değişimlerdir. Bu durum ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için sabit faz elemanının kapasitans değerinin HMDA destekleyici ligantın etkisi ile değişeceğini işaret etmektedir. Bu etkileri daha iyi görebilmek için nicel verilere ihtiyaç vardır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS verileri Şekil 4.21' de verilen BTO iletim hattı modeli ile belirlenmiştir. BTO eşdeğer devresinde R_S eşdeğer seri direncini (elektrot, elektrolit ve

elektrik kontaklarının toplam direnci), Q elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitansı tanımlayan sabit faz elemanını, α elektrotun yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi, R_{ct} elektrot-elektrolit arayüzü için yük transfer direncini temsil etmektedir. BTO iletim hattı modeline ait devre elemanlarını ve parametrelerini gösteren L, r_m, r_k, Y_m ve α_m sırası ile nanoçubuklardan kaynaklı iletim hattının boyutsuz uzunluğunu, aktif arayüzün elektrolit direncini, aktif arayüzün yük transfer direncini, aktif arayüzün kapasitif etkisini tanımlayan sabit faz elemanını ve aktif arayüzdeki nanoçubukların yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi göstermektedir (Moralı ve Erol, 2020). ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri Çizelde 4.26' da verilmektedir. Nyquist eğrilerinin de işaret ettiği gibi, ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için R_{ct} yük transfer direnç değerlerinin sıralaması AZO-HT-HD-6K< ZnO-HT-6K< ZnO-HT-HD-6K< AZO-HT-6K şeklindedir. Bu sıralama elektrot-elektrolit arayüzünde yük geçişlerinin AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi ile hızlandırıldığını ve buna bağlı olarak rekombinasyonların daha fazla minimize edildiğini göstermektedir. Buradan yola çıkarak AZO-HT-HD-6K nanoyapılı elektrotun DSSC aygıt performansını iyileştirme etkisi yaratabileceği söylenebilir. Bununla birlikte AZO-HT-HD-6K filminin en büyük Q değerine sahip olması, elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitif etkinin de arttığını göstermektedir. AZO nanoçubuk dizilerinin üretiminde kullanılan HMTA-HMDA ligant karışımının yük transfer kinetiğini iyileştirmesi böyle bir etkinin kaynağı olabilir. Aynı zamanda AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi en yüksek α değeri ile de dikkat çekmektedir. Bu değerin 1' e daha yakın olması, elektrotun daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu işaret etmektedir (Moralı ve Erol, 2020). Bununla birlikte AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi en düşük r_k değerine ulaşılmasını sağlamıştır. AZO nanoçubuk dizilerinin üretiminde kullanılan HMTA-HMDA ligant karışımı, nanoçubuk dizilerinin arasında elektrolit teması ile oluşan aktif yüzeyde daha verimli yük geçişi sağlanmasına yani yük transfer kinetiğinin iyileşmesine neden olarak r_k değerinde artış etkisi yaratabilir. Ayrıca HMTA-HMDA ligant karışımı AZO nanoçubuk dizisinin α_m değerinin yüksek olmasına da neden olmuştur. Bu durum AZO-HT-HD-6K nanoyapılı filmin yüzey dokusu ile alakalı olup, daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunun göstergesidir. Yapılan değerlendirmeler ışığında, AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi ile daha yüksek güç dönüşüm verimliliğine sahip DSSC aygıtlarının tasarlanabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.20. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri.



Şekil 4.21. BTO modelinin eşdeğer devresi.

Çizelge 4.26. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri.

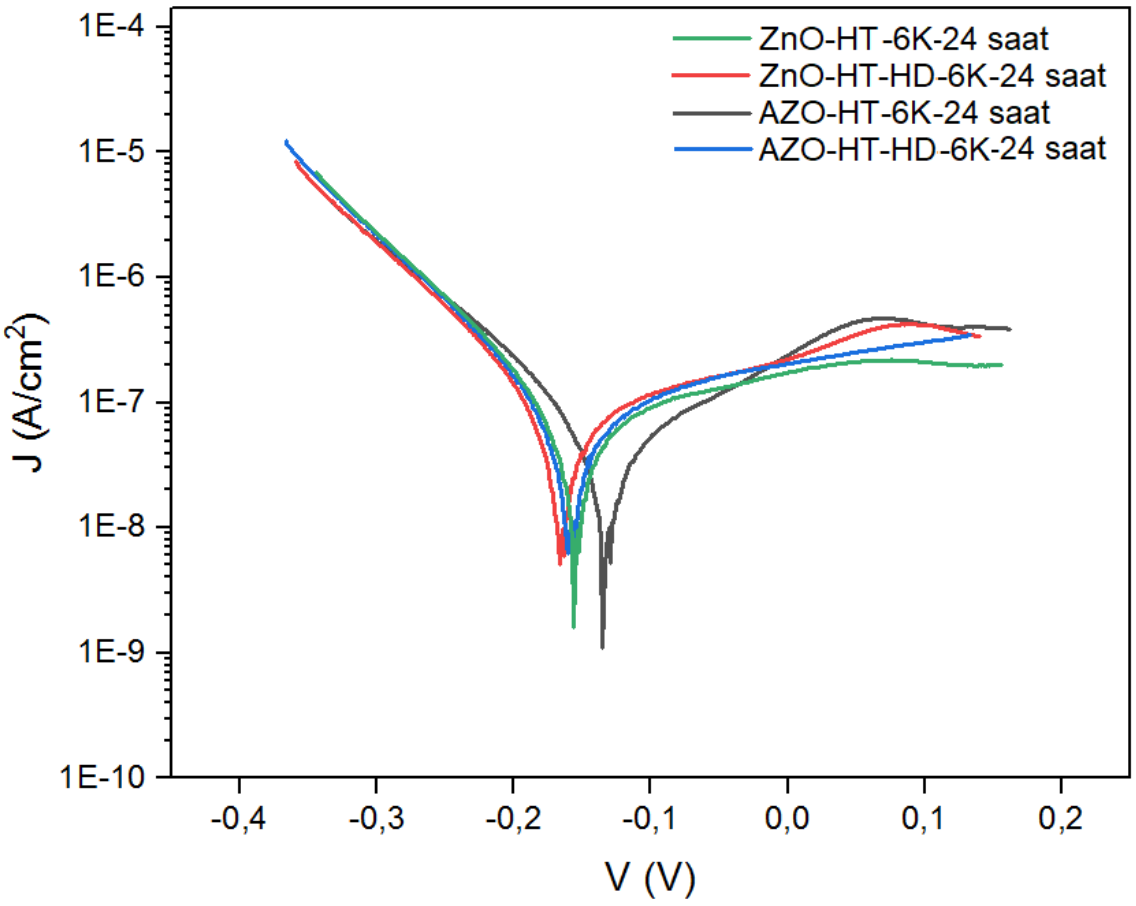
PARAMETRE	ZnO-HT-6K	ZnO-HT-HD-6K	AZO-HT-6K	AZO-HT-HD-6K
R_s (Ω)	4,876	4,620	3,929	4,409
$Q \times 10^{-6}$ (S*s^α)	141,300	130,200	116,000	159,300
α	0,940	0,948	0,972	0,985
R_{ct} (kΩ)	140,300	150,300	180,300	130,500
$L \times 10^{-3}$	7,343	12,454	25,166	4,231
r_m (Ω)	16,100	40,031	42,950	37,290
r_k (kΩ)	1,035	1,642	1,030	1,012
$Y_m \times 10^{-3}$ (S*s^α_m)	1,050	1,360	5,683	4,033
α_m	0,940	0,769	0,951	0,962

4.3.5. 6-Katlı ZnO Tohum Tabakaları Üzerine Hidrotermal Yöntem İle Sentezlenen Katkısız ve Al Katkılı ZnO Nanoyapılı Filmlerin Korozyon ve Boya Yükleme Testleri

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin 24 saat daldırma süresinde alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.22' de ve korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik Tafel eğimi (β_a), katodik Tafel eğimi (β_c) ve korozyon hızı (V_{kh}) değerleri Çizelge 4.27' de verilmektedir. Şekil 4.22 ve Çizelge 4.27' de görüldüğü gibi, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin korozyon potansiyellerinin negatif olması ve anodik kollarda J-V değişimlerinin yayvan olması, tüm filmlerin hem katodik hem de anodik koruma sağladıklarını işaret etmektedir (Jain vd., 2021). Ancak negatif korozyon

potansiyellerinden dolayı tüm nanoçubuk dizileri için korozyonun önlenmesinde ağırlıklı olarak katodik korumanın gerçekleştiği ve katodik reaksiyonların baskılanması ile malzemenin korozif ortama karşı direnç kazandığı söylenebilir. Katodik reaksiyonlar, aşırı potansiyel altında dış devreden malzemeye gelen elektronların elektrot (ZnO veya AZO)/elektrolit ara yüzeyinde nötr Zn atomları oluşturmasına (Reaksiyon 4.1) veya korozyon reaksiyonu olarak bilinen suyun indirgenmesiyle H_2 gazının üretilmesine (Reaksiyon 4.2) neden olabilir (Long vd., 2013; Fan vd., 2013; Jain vd., 2021). ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için korozyon potansiyelinin negatif değerde olması suyun indirgenme reaksiyonlarının baskılandığını göstermektedir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin anodik koruma sağlamaları ise, elektrot (ZnO veya AZO)/elektrolit ara yüzeyinde korozif ortama karşı kalkan görevi gören pasif bir ZnO tabakasının oluşmasından kaynaklanabilir. Aşırı potansiyel altında anodik süreçte elektrot-elektrolit ara yüzeyinde bir Zn atomu Zn^{2+}' ya yükseltgenir (Reaksiyon 4.3). Zn^{2+} iyonunun OH^- iyonu ile reaksiyona girmesi sonucu ZnO yüzeyi yakınında oluşan $Zn(OH)_2$ (Reaksiyon 4.4) bileşiğinin dehidrasyonu ile ZnO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde ince bir pasif ZnO tabakası oluşur (Reaksiyon 4.5) (Jain vd., 2021; Yadav vd., 2005; ve Yang vd., 2016; Christopher vd., 2015). Bu bilgiler ışığında ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin H_2 gazı oluşum reaksiyonlarını baskılamada ve pasif ZnO tabakasının oluşumunda güçlü bir etki yarattığı söylenebilir. Çizelge 4.27' de görüldüğü gibi, en düşük korozyon akım yoğunluğuna (44,10 nA/cm^2) ve en düşük korozyon hızına ($0{,}579\times10^{-3}$ mm/yıl) sahip AZO-HT-6K nanoçubuk dizisinin korozif ortamda en kararlı ve en dirençli malzeme olduğu söylenebilir. Çizelge 4.27' de verilen β_a ve β_c değerlerine göre, AZO-HT-6K filminin daha iyi katodik koruma sağlamasına bağlı olarak en düşük korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı değerlerine ulaşıldığını düşünmekteyiz. Ayrıca Al elementi ya da HMDA destekleyici ligantın, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerini korozyondan koruyan ZnO pasif tabakalarının oluşumu üzerinde önemli bir etki yarattığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.27' de verilen β_a değerleri kıyaslandığında, en küçük β_a değerine sahip filmin ZnO-HT-6K olması, yüzeyinde daha hızlı koruma sağlayan daha etkin bir ZnO pasif tabaka kalkanına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak ZnO-HT-HD-6K filminin daha yüksek β_a değerinden dolayı, HMTA-HMDA ikili ligant karışımının, katkısız ZnO nanoyapılı filmin yüzeyinde ZnO pasif tabaka oluşumunu nispeten sınırlandırdığı söylenebilir. Bununla birlikte AZO filmlerinin β_a değeri kıyaslandığında, AZO-HT-6K filminin yüksek olan β_a değerinin HMDA destekleyici ligantının (AZO-HT-HD-6K) da kullanılması ile önemle derecede düşürüldüğü tespit edilmiştir. Buradan HMDA destekleyici ligantın AZO filminin

korozif ortamda kararlı kalmasına imkan sağlayan ZnO pasif tabakasının daha etkin bir şekilde oluşmasını sağladığını söyleyebiliriz.



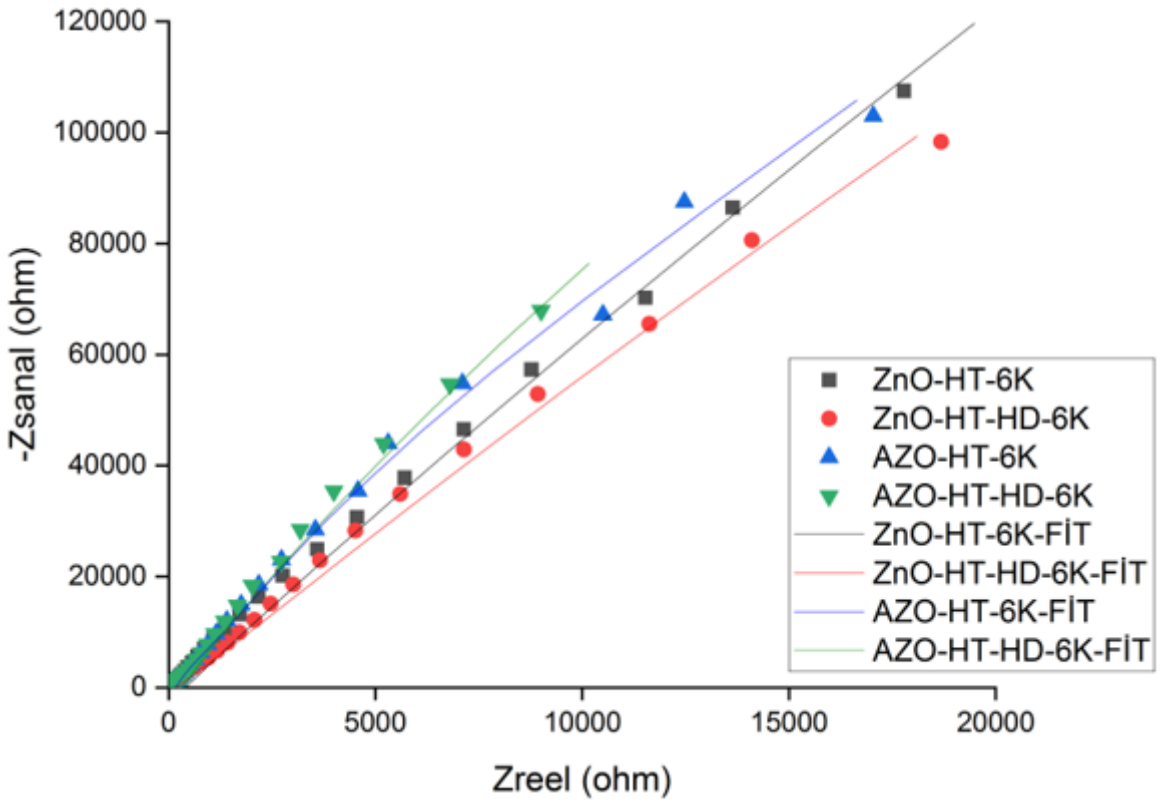
Şekil 4.22. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 4.27. ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için korozyon potansiyeli (V_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (J_{kor}), anodik Tafel eğimi (β_a), katodik Tafel eğimi (β_c), korozyon hızı (V_{kh}) değerleri.

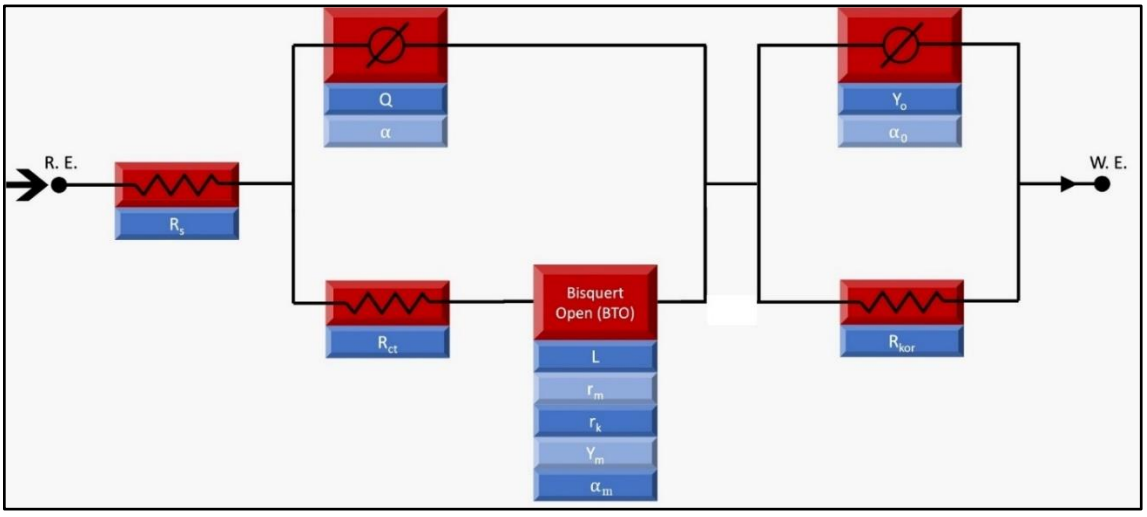
Korozyon Parametre	**ZnO-HT-6K**	**ZnO-HT-HD-6K**	**AZO-HT-6K**	**AZO-HT-HD-6K**
V_{oc} (mV)	-95,79	-111,83	-46,51	-117,24
J_{kor} (nA/cm^2)	91,60	97,50	44,10	97,70
V_{kor} (mV)	-155	-166	-134	-160
β_A (mV/On yıl)$^{-1}$	0,00177	0,00208	0,00545	0,00207
β_C (mV/On yıl)$^{-1}$	0,01059	0,01096	0,00654	0,01004
V_{kh} (mm/yıl)×10^{-3}	1,203	1,281	0,579	1,283

Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yük transfer kinetiklerindeki değişimi belirlemek için oda sıcaklığında alınan EIS spektrumları Şekil 4.23' te verilmektedir. Korozyon öncesi EIS spektrumları ile kıyaslandığında (Şekil 4.20) ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin Nyquist eğrilerinde yarım daire geometrisinde meydana gelen değişimler, filmlerin korozyona uğradığının bir işaretidir. ZnO-HT-6K, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-6K nanoyapılı filmlerin Nyquist eğrilerinin çapları biribirine yakın iken, AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisi en dar Nyquist eğrisinin oluşmasına neden olmuştur. Bu durum AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin en fazla korozyona uğrayan malzeme olduğunu göstermektedir. Ancak ZnO filmlerine Al katkılanması veya ZnO nanoçubuk dizilerinin üretiminde HMDA destekleyici ligantın kullanılması ZnO nanoçubuk dizilerinin korozyon performanslarında dikkate değer bir değişim yaratmamıştır. Bu durum belirtilen üç nanoyapılı filmin R_{ct} yük transfer dirençlerinin birbirine yakın olacağını işaret etmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin analizlerinde de belirtildiği gibi, ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri katodik ve anodik koruma ile korozif ortama karşı direnç kazanmıştır. Bu

yüzden EIS verilerinin elde edilmesinde Şekil 4.24' te verilen BTO-difüzyon iletim hattı modeli kullanılarak anodik koruma sağlayan ZnO pasif tabakalarının etkisine odaklanılmıştır. Eşdeğer devrede R_S eşdeğer seri direncini (elektrot, elektrolit ve elektrik kontaklarının toplam direnci), Q elektrot-elektrolit arayüzeyinde kapasitansı tanımlayan sabit faz elemanını, α elektrotun yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi, R_{ct} elektrot-elektrolit arayüzü için yük transfer direncini temsil etmektedir. BTO iletim hattı modeline ait devre elemanlarını ve parametrelerini gösteren L, r_m, r_k, Y_m ve α_m sırası ile nanoçubuklardan kaynaklı iletim hattının boyutsuz uzunluğunu, aktif arayüzün elektrolit direncini, aktif arayüzün yük transfer direncini, aktif arayüzün kapasitif etkisini tanımlayan sabit faz elemanını ve aktif arayüzdeki nanoçubukların yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimi göstermektedir. R_{kor} ve Y_0 ise korozyon hakkında bilgi içeren devre elemanlarıdır. R_{kor} korozyon direnci olup, ZnO ve AZO nanoçubukların yüzeyinde oluşan pasif ZnO tabakasının direncini temsil etmektedir. Y_0 ise korozyona uğrayan elektot yüzeyi ile elektrolit arasında oluşan ara yüzün kapasitansını temsil eden sabit faz elemanıdır. α_0 ise belirtilen ara yüzde korozyona uğrayan bölgenin pürüzlülüğü hakkında bilgi içeren terimdir. ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin BTO-korozyon iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri Çizelge 4.28' de verilmektedir. Nyquist eğrilerinin de işaret ettiği gibi, ZnO-HT-6K, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-6K nanoyapılı filmlerinin R_{ct} yük transfer dirençleri yüksek olup, biribirine yakındır. Bu durum her üç filmin de korozyona karşı iyi anodik koruma sağladıklarını ve yüzeylerinde etkin bir ZnO pasif tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Çizelge 4.28' de görüldüğü gibi, belirtilen filmlerin R_{kor} korozyon dirençlerinin yüksek olması da bu sonucu doğrulamaktadır. Ayrıca belirtilen üç nanoçubuk dizisi için R_s eşdeğer seri dirençlerinin küçük olması da korozyona karşı dirençli olduklarının ve daha az oluşan korozyon ürününden dolayı elektrolitin daha temiz kaldığının göstergesidir. Çizelge 4.28' de görüldüğü gibi, ZnO-HT-6K, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-6K nanoyapılı filmlerin Q değeri de AZO-HT-HD-6K fimininkine göre düşüktür. Bu durum korozyona karşı malzemeyi koruyan pasif tabakanın etkisi ile elektrot-elektrolit ara yüzünde yük geçişlerinin yavaşlamasından dolayı kapasitif etkinin azaldığının bir göstergesidir. Ayrıca ZnO-HT-6K, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-6K nanoçubuk dizileri daha küçük r_k değerine sahiptir. Buradan belirtilen filmlerde nanoçubuk dizilerinin oluşan ara yüzde yük geçişlerinin daha hızlı olduğu söylenebilir. Tüm değerlendirmeler doğrultusunda, ZnO-HT-6K, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-6K nanoyapılı filmlerin korozif ortamda daha kararlı oldukları ve daha iyi anodik koruma sağladıkları sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.23. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin EIS eğrileri.



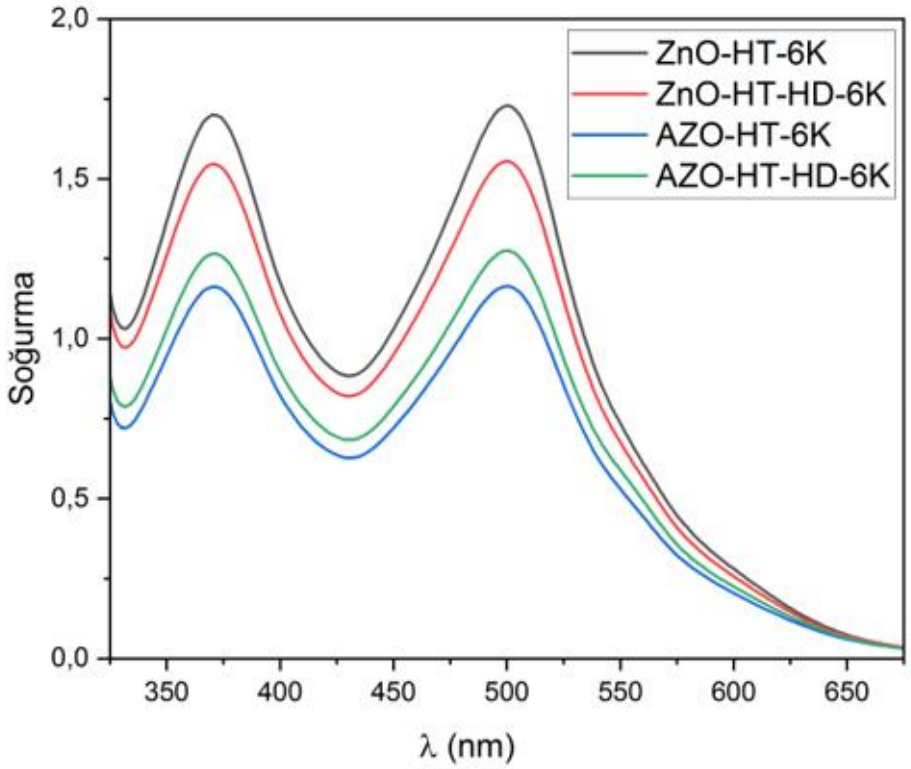
Şekil 4.24. BTO-korozyon modelinin eşdeğer devresi.

Çizelge 4.28. Korozyon sonrası ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri için BTO-korozyon iletim hattı modeli ile belirlenen EIS verileri.

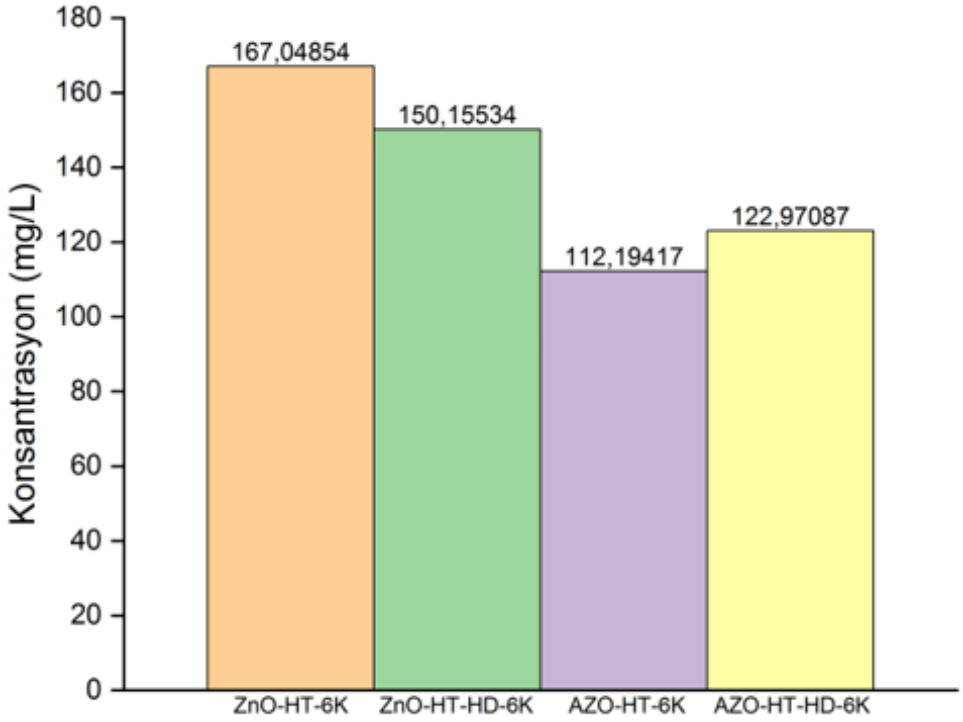
PARAMETRE	ZnO-HT-6K 24 Saat	ZnO-HT-HD-6K 24 Saat	AZO-HT-6K 24 Saat	AZO-HT-HD-6K 24 Saat
R_s (Ω)	4,284	4,014	4,104	5,124
$Q \times 10^{-6}$ (S*s^α)	114,400	108,900	118,800	162,600
α	0,913	0,897	0,951	0,959
R_{ct} (kΩ)	197,400	200,400	195,400	140,400
$L \times 10^{-3}$	4,550	1,400	7,660	16,320
r_m (Ω)	89,810	4,538	6,881	18,990
r_k (kΩ)	2,624	2,490	2,890	10,574
$Y_m \times 10^{-3}$ (S*s^α_m)	2,470	2,917	1,900	2,100
α_m	0,840	0,869	0,957	0,853
$Y_0 \times 10^{-6}$ (S*s^α_0)	1,080	68,980	38,260	15,380
α_0	0,459	0,809	0,999	0,661
$R_{kor} \times 10^{2}$ (Ω)	3,950	4,120	3,872	2,013

ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin N719 boya yükleme kapasiteleri boya adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiştir. N719 çözeltisi içerisinde 24 saat karanlıkta bekletilerek boya yüklenmiş filmler NaOH sulu çözeltisine daldırılmış ve yüzeylerinde adsorplanan N719 boya moleküllerinin desorpsiyonu sağlanmıştır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerilerinden ayrılan (desorpsiyon) boya moleküllerinin 325-675 nm dalgaboyu aralığında alınan soğurma spektrumları Şekil 4.25' te verilmektedir. Soğurma spktrumlarında ~372 nm ve ~500 nm dalgaboylarında gözlenen pikler, N719 boya moleküllerinin karakteristik soğurma bantlarına aittir (Zaine vd., 2020; Joo, 2007). ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan N719 boyasının referans data eğrisinin lineer denkleminden hesaplanan konsantrasyon değerleri Şekil 4.26' da verilmektedir. Şekil

4.25 ve Şekil 4.26’ ya göre, ZnO-HT-6K nanoçubuk dizisi en iyi boya yükleme kapasitesine sahiptir. Bu durum, ZnO nanoçubuk dizilerinin üretiminde sadece HMTA ana ligantının kullanılması ile boya moleküllerinin daha iyi adsorplanmasına imkan sağlayan bir yüzey dokusunun oluştuğunu göstermektedir. Katkısız ZnO nanoyapılı filmlerin üretiminde HMDA destekleyici ligantının da kullanılması durumunda ise, ZnO-HT-HD-6K filminin boya adsorplama yeteneğinin iyi olduğu, ancak ZnO-HT-6K filmininkine göre nispeten azaldığı belirlenmiştir. AZO filmlerinin boya yükleme kapasiteleri incelendiğinde ise, Al elementinin AZO-HT-6K filminin N719 boya moleküllerini adsorplama yeteneğini azaltma etkisi yarattığı, ancak AZO filmlerinin üretiminde kullanılan HMDA destekleyici ligantının etkisi ile AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin boya yükleme kapasitesinde iyileşme gerçekleştiği saptanmıştır. Bu durum HMDA destekleyici ligantın ZnO ve AZO filmlerinin yüzeyinde adsoplanan boya miktarı üzerinde farklı etkiler yarattığını göstermektedir. Üretilen nanoyapılı filmlerin farklı morfolojileri ve aktif yüzey alanları nanoçubuk dizilerinin boya yükleme kapasitelerinde bu tarz değişimlere neden olabilir. Çizelge 4.15’ te verilen ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin boyutlarına göre, daha uzun ve daha küçük çaplı nanoçubuklar içeren ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-HD-6K filmlerinin aktif yüzey alanları daha büyük olmasına rağmen, nanoçubukların gelişigüzel yönlenerek yüzeyde hizalanmaları (Şekil 4.15) boya yükleme kapasitelerinin ZnO-HT-6K filmininkine göre düşük kalmasına neden olabilir. Ayrıca Çizelge 4.28’ de verilen korozyon parametrelerine göre, bu tarz bir yüzey dokusu, ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-HD-6K filmlerinin korozif ortama karşı dirençlerinin azalmasının da kaynağı olabilir. En yüksek boya yükleme kapasitesi sergileyen ZnO-HT-6K filminin yüzeyinde ise baskın olarak rastgele yönlerde hizalanmış nanonoçubuk dizilerinin oluşması (Şekil 4.15), korozif ortamda kimyasal olarak daha kararsız olmalarına neden olabilir. Şekil 4.15’ de görüldüğü gibi, AZO-HT-6K filminin yüzeyinde ise baskın olarak hegzagonal şekilli nanoçubukların yüzeye dik hizalanması, korozyona karşı en dirençli malzeme olmalarına yol açabilir. Buradan yola çıkarak, Çizelge 4.28’ de görüldüğü gibi, 24 saatlik daldırma süresinde korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı en düşük olan AZO-HT-6K nanoçubuk dizisinin DSSC aygıtlarının performansını iyileştirme açısından en uygun fotoanot malzeme olduğunu söyleyebiliriz. İlave olarak en yüksek boy/çap uzunluğuna sahip ZnO-HT-HD-6K ve AZO-HT-HD-6K filmleri için artan nanoçubuk uzunlarına bağlı olarak doğrudan etkin iletim yollarının sağlanabileceğini ve böylece yük transfer kinetiği iyileştirilerek aygıt performansının arttırılabileceğini düşünmekteyiz.



Şekil 4.25. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerilerinden ayrılan boya moleküllerinin soğurma spektrumları.



Şekil 4.26. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan boyanın konsantrasyon değerleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu tez çalışmasında farklı morfolojilerde üretilen ZnO tohum tabakaları üzerine büyütülen ZnO nanoçubuk dizilerinin özellikleri sabit oranda Al elementi katkılanarak ve HMTA-HMDA ligant karışımı kullanılarak iyileştirilmiştir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin detaylı bir karakterizasyonu yapılarak ZnO temelli DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyeleri araştırılmış ve tez önerisinde ortaya konulan amaç ve hedeflere ulaşılmıştır.

ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri iki aşamalı bir süreçle ve düşük maliyetle büyütülmüştür. İlk olarak sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile FTO alttaşlar üzerine ZnO tohum tabakaları üretilmiş ve daha sonra kontrollü nanoyapı üretme imkânı sağlayan hidrotermal yöntem ile tohum tabakaları üzerine ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. Sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile film üretiminde önemli rol oynayan katman sayısı değiştirilerek üretilen farklı yapısal özelliklere ve morfolojilere sahip ZnO tohum tabakalarının ZnO ve AZO nanoyapıları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Katkısız ve Al katkılı ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanım potansiyellerini araştırmak için standart analizlerin (XRD, UV/Vis Spektrofotometri, AFM görüntüleri, FESEM görüntüleri ve element analiz) yanında N719 boya yükleme testleri, korozyon direnç değerleri, yük transfer kinetikleri ve difüzyon mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Tez kapsamında ilk olarak sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile FTO alttaşlar üzerine ZnO tohum tabakalarının üretimlerinde kullanılacak deney parametleri optimize edilmiştir. Daha aynı özellikdeki sol kullanılarak ve katman sayısı (4 ve 6 kat) değiştirilerek ZnO tohum tabakalarının üretimleri gerçekleştirilmiştir. ZnO tohum tabakalarının yapısal, optik ve yüzey özellikleri incelenerek hedeflendiği gibi farklı kristalografik yönelimlere ve farklı yüzey morfolojilerine sahip ZnO tohum tabakalarının üretildiği belirlenmiştir.

Tez kapsamında 1. seri olarak 4-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle HMTA ve HMTA-HMDA ligant karışımı kullanılarak ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri büyütülmüştür. FESEM ve AFM görüntülerinden, ZnO ve AZO nanoçubukların büyütülmesinde HMTA yanında HMDA destekleyici ligantın kullanılması yaklaşımının; özellikle nanoçubukların uzunluk, yüzeye dağılım ve yönelimlerinin kontrollü olarak değiştirilebilmesi açısından etkin bir yol olduğu saptanmıştır. XRD desenlerinin incelenmesi ile, HMTA ligantı kullanılarak büyütülen ZnO-HT-4K nanoyapılı filmin yüksek kristalleşme seviyesine sahip olduğu, HMTA-HMDA ligant karışımı ile ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin en iyi kristalleşme seviyesine sahip olacak şekilde üretildiği, Al elementinin etkisi ile kristalleşme seviyelerinin bir miktar bozulduğu ve tüm filmlerin (002) düzlemi boyunca tercihli büyüme sergilediği belirlenmiştir. Optik özelliklerin incelenmesi sonucunda, HMTA-HMDA ligant karışımının ZnO nanoçubuk dizilerinin hizalanmasını kontrol ederek UV ve görünür ışıktan yararlanma imkanı sağladığı ve en yüksek kristallenme seviyesine sahip ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisi ile yüksek ışık toplama yeteneğine sahip DSSC aygıtlarının geliştirilebileceği saptanmıştır. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin korozyon testlerinden, katkısız ZnO-HT-4K nanoçubuk dizisinin korozyona karşı en kararsız film olduğu belirlenmiştir. ZnO filmlerine Al elementinin eklenmesi ya da HMDA destekleyici ligantın kullanılması ya da Al ve HMDA' nın birlikte kullanılması ile korozyon hızı değerlerinin azaldığı ve ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin korozif ortamda en kararlı malzeme olduğu saptanmıştır. HMTA ana ligantı yanında HMDA destekleyici ligantın kullanılması ile korozyona karşı kalkan görevi üstlenen ZnO pasif tabakasının malzemeyi korozyondan daha hızlı koruduğu ve katodik korozyon reaksiyonlarının (H_2 gazı oluşumu) baskılanmasında da en etkin yolun Al ve HMDA' nın birlikte kullanılması yaklaşımı olduğu sonucuna varılmıştır. Boya yükleme test sonuçlarından, N719 boya moleküllerini yüzeyinde en iyi adsorplayan filmin HMTA ana ligantı kullanılarak büyütülen ZnO-HT-4K nanoçubuk dizisi olduğu, HMDA ligantın etkisi ile ZnO-HT-HD-4K filminin boya yükleme kapasitesinin azaldığı, AZO-HT-4K filminin en düşük boya adsorplama yeteneğine sahip olduğu ve AZO filmlerinin üretiminde HMDA destekleyici ligantının da kullanılması ile AZO-HT-HD-4K filminin boya yükleme kapasitesinin arttığı saptanmıştır. Ayrıca, ZnO-HT-4K filmine göre daha az boya molekülü adsorplayan diğer nanoyapılı filmlerin korozyona karşı daha dirençli oldukları tespit edilmiştir. Bu yüzden daha düşük korozyon hızına sahip ZnO-HT-HD-4K nanoçubuk dizisinin DSSC uygulamaları için daha uygun bir fotoanot malzemesi olacağı sonucuna varılmıştır.

Tez kapsamında 2. seri olarak 6-katlı ZnO tohum tabakaları üzerine hidrotermal yöntemle HMDA destekleyici ligantı kullanılarak ZnO ve AZO nanoçubuk dizileri büyütülmüştür. FESEM ve AFM görüntülerinden, HMTA ana ligantı ile üretilen ZnO-HT-6K filminin yüzeyinde genellikle gelişigüzel yönlerde hizalanmış hegzagonal-şekilli nanoçukların oluştuğu, HMDA destekleyici ligantın hegzagonal-şekilli nanoçubuk dizilerinin daha ince ve daha uzun olmalarına neden olduğu, Al elementinin etkisi ile AZO-HT-6K filminin yüzeyinde baskın olarak yüzeye dik hizalanmış nanoçubukların oluştuğu ve AZO filmlerinin üretiminde HMDA destekleyici ligantın kullanılması ile de yüzeye düzgün dağılmış uzun ve küçük çaplı nanoçubuk dizilerinin hizalandığı tespit edilmiştir. HMDA destekleyici ligantın hem ZnO hem de AZO nanoyapılı filmlerin yüzeyinde oluşan nanoçubukların uzunlukları, çapları ve yönlimleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. XRD desenlerinden, katkısız ZnO-HT-6K nanoyapılı filmin kristalleşme seviyesinin yüksek olduğu, HMDA destekleyici ligantın ZnO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin kristalleşme seviyesinde önemli bir değişim yaratmadığı ve ZnO filmlerine Al elementinin ve HMDA ligantının eklenmesi ile AZO-HT-6K ve özellikle AZO-HT-HD-6K filmlerinin kristalleşme seviyelerinde bozulmalar meydana geldiği saptanmıştır. Kristalleşme seviyesi açısından ZnO-HT-6K ve ZnO-HT-HD-6K nanoyapılı filmlerin öne çıktığı ve tüm nanoyapılı filmlerin (002) düzlemi boyunca tercihli büyüme sergileyerek yüksek derecede c-eksen yönünde büyüdükleri tespit edilmiştir. Yapıya giren Al elementinin AZO nanoyapılı filmlerin üretilmesinde kullanılan HMDA destekleyici ligantın kristalizasyonun ilerlemesine katkı sağlama rolünü sınırlandırdığı sonucuna varılmıştır. Optik özelliklerden, ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin kısa dalgaboylarında yüksek soğurma değerlerine sahip olduğu ve uzun dalgaboylarında özellikle de görünür bölgede fotonları soğurma yeteneği kazandıkları belirlenmiştir. Katkısız ZnO-HT-6K nanoçubuk dizisinin tüm spektral aralıkta özellikle de görünür bölgede soğurma değerlerinin yüksek olması ile öne çıktığı, HMDA destekleyici ligantın ZnO-HT-HD-6K nanoyapılı filmin görünür bölgede fotonları soğurma kapasitesini düşürdüğü, yapıya giren Al elementinin AZO-HT-6K filminin görünür ve özellikle UV bölgede soğurma özelliklerini iyileştirdiği ve AZO filmlerinin üretiminde kullanılan HMDA destekleyici ligantın AZO-HT-HD-6K nanoyapılı filmin katkısız ZnO filmine göre özellikle görünür bölgede soğurma değerlerinin önemli derecede azalmasına neden olduğu saptanmıştır. Görünür ışınları yüksek derecede soğurabilen ZnO-HT-6K ve AZO-HT-6K nanoçubuk dizilerinin DSSC uygulamaları için daha uygun adaylar oldukları ve N719 boya molekülleri tarafından

soğurulamayan görünür ışınlardan da yararlanma imkanı sağladıkları sonucuna varılmıştır. Korozyon testlerinden, en düşük korozyon akım yoğunluğuna ve en düşük korozyon hızına sahip AZO-HT-6K nanoçubuk dizisinin korozif ortamda en kararlı ve en dirençli malzeme olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca HMDA destekleyici ligantın AZO filminin korozif ortamda kararlı kalmasına imkan sağlayan ZnO pasif tabakasının daha etkin bir şekilde oluşmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Boya yükleme testlerinden, ZnO-HT-6K nanoçubuk dizisinin en iyi boya yükleme kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır. HMDA destekleyici ligantı ve Al elementi ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin N719 boya moleküllerini adsorplama yeteneğini azaltma etkisi yaratırken, AZO filmlerinin üretiminde kullanılan HMDA destekleyici ligantın AZO-HT-HD-6K nanoçubuk dizisinin boya yükleme kapasitesinde iyileşme etkisi yarattığı belirlenmiştir. Korozyon ve boya yükleme testleri birlikte değerlendirilerek, 24 saatlik daldırma süresinde korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı en düşük olan AZO-HT-6K nanoçubuk dizisinin DSSC aygıtlarının performansını iyileştirme açısından en uygun fotoanot malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışması, ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanım potansiyellerini sınırlayan faktörlerin mimimize edilmesine yöneliktir. Bu faktörler arasında en önemlileri ZnO fotoanotların asidik boya çözeltisinde kararsızlığı (korozyon), Zn^{+2}-boya ligant kompleks oluşumları, elektron kaybı kinetikleri, düşük enjeksiyon verimi, fotoanodun içinde veya yüzeyinde meydana gelen hızlı yük birleşmeleri, düşük ışık toplama kapasitesi, yüksek özdirenç ve düşük mobilitedir. Belirtilen bu dezavantajlar ZnO temelli güneş hücrelerinin verim değerlerinin düşük olmasının en önemli kaynaklarıdır. ZnO temelli DSSC aygıtlarının yaygın kullanımlarını arttırmak için ZnO fotoanotların bu uygulamanın gözdesi olan TiO_2 ile rekabet güçlerinin arttırılması ve belirtilen sorunlarına çözüm getirecek stratejilerin uygulanması gerekmektedir. Bu kısımda tez çalışmasında uygulanan stratejilerin öne çıkan sonuçları verilmiştir.

ZnO temelli DSSC güneş hücrelerinin güç dönüşüm verim değerlerini arttırmanın etkin yollarından biri elektron taşınması için doğrudan iletim yolları sağlayan tek-boyutlu ZnO nanoçubuk dizilerinin özelliklerinin iyileştirilmesidir. Bu tez çalışmasında ZnO

nanoçubuk dizilerinin kontrollü bir şekilde büyütülmesi, tip ve boyutlarının ayarlanması ve iletken alttaşa dik olarak yoğun bir şekilde dizilimlerinin sağlanması için i) farklı özelliklerde üretilen ZnO tohum tabakalarının alttaş olarak kullanılması, ii) farklı ligantlar içeren hidrotermal öncül çözeltisinin hazırlanması ve iii) sabit oranda Al elementinin eklenmesi stratejileri uygulanmıştır. Şüphesiz ki oluşacak nanoyapıların tipi ve özellikleri kullanılacak ZnO tohum tabakasının özellikle yapısal ve yüzey özelliklerinin yanısıra ZnO nanoyapılarının büyütülmesinde kullanılan farklı ligantlara ve Al safsızlık atomlarına da güçlü derecede bağlıdır. Bununla birlikte, literatürde farklı ligantların ZnO nanoyapıların özellikleri üzerine etkisi tam olarak aydınlatılamamış bir eksiklik olarak dikkat çekmektedir. Bu tez çalışmasında ZnO tohum tabakalarının sol-jel döndürerek kaplama tekniği ile üretimlerinde aynı sol kullanılarak farklı katman sayılarında üretilen ZnO tohum tabakaları alttaş olarak kullanılmış ve bu tohum tabakaları üzerine HMTA'yı destekleyen HMDA yardımcı ligantı ile ZnO nanoyapıları üretilmiştir. Bu strateji ile literatürde sıklıkla kullanılan HMTA ligantının yanında destekleyici ligant ve sabit oranda Al katkı elementi kullanılarak ZnO nanoçubuk dizilerinin boyut ve yüzeye hizalanmalarının kontrollü bir şekilde değiştirilebileceği gösterilmiş ve gelişmiş özelliklere sahip tek-boyutlu nanoyapıların üretimi için yenilikçi bir yaklaşım literatüre kazandırılmıştır.

ZnO nanoyapılı fotoanotların DSSC güneş hücrelerinde kullanım potansiyellerini artırmak için etkin yollardan biri ZnO nanoyapılarına katkılama işlemi uygulamaktır. Bu tez çalışmasında ZnO nanoçubuk dizilerinin iletkenliğini iyileştirmek, aktif yüzey alanını arttırmak, Zn^{2+}/boya kompleks oluşumunu bastırmak ve yük birleşmelerini azaltmak için ZnO filmleri içerisine sabit oranda Al elementi katkılanmıştır. Literatürde Al katkılı ZnO nanoyapı temelli DSSC hücreleri geliştirilmiştir. Ancak bu çalışmalarda genellikle ZnO tohum tabakası üzerine farklı oranlarda Al katkılı ZnO nanoyapıları büyütülerek aygıtın güç dönüşüm verimi üzerine Al katkı oranının etkisi araştırılmıştır. Sabit oranda Al elementi katkılanmış çalışmalarda ise farklı Al kaynak çözeltilerinin aygıt performansı üzerindeki etkisi aydınlatılmıştır. Literatürde ayrıca Al katkılı ZnO tohum tabakaları üzerine katkısız ZnO nanoyapıları da üretilmiştir. Bu tez çalışmasında ise sabit oranda Al katkılı ZnO nanoyapıların özellikleri üzerine HMTA-HMDA ligant karışımının etkisi aydınlatılmıştır. Mevcut literatürde özellikle DSSC güneş hücresi mimarisinde kullanılabilecek sabit oranda Al katkılı ZnO nanoyapılı fotoanotlar üzerine yapılmış bu tip bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Ayrıca bu tez çalışması ile bildiğimiz kadarı ile literatürde ilk kez AZO nanoçubuk dizilerinin hidrotermal yöntemle üretimlerinde HMTA ana ligantı yanında HMDA destekleyici ligantı da kullanılarak gelişmiş özelliklere sahip AZO nanoçubuk dizilerinin üretimi ve ayrıntılı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

DSSC güneş hücrelerinin yaygın kullanımlarını kısıtlayan diğer önemli faktörler fotoanot/elektrolit arayüzünde meydana gelen yeniden birleşme olayları ve asidik boya ortamında ZnO fotoanodunun kısmi çözünmesinden dolayı Zn^{2+}-boya komplekslerinin yalıtkan bir tabaka oluşturarak yüzeyde yığılmasıdır. Zn^{2+}-boya komplekslerinin oluşumu ZnO nanoyapılı filmlerin asidik boyaya karşı korozyon dirençlerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Belirtilen bu faktörler, boyanın yüklendiği ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yük transfer kinetiklerine, difüzyon mekanizmalarına ve boya ile etkileşimlerine (korozyon direncine) önemli derecede bağlıdır. Bu yüzden boya yüklenerek fotoanot tasarımı tamamlanmadan önce DSSC' ler için üretilen ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin elektrokimyasal pil düzeneği ile EIS analizlerini yaparak; yük transfer kinetiklerini, difüzyon mekanizmalarını ve korozyon dirençlerini incelemek önemlidir. Bu tez çalışmasında boya yüklenerek fotoanot tasarımı tamamlanmadan önce ZnO ve AZO nanoyapılı filmlerin yük transfer kinetikleri, difüzyon mekanizmaları ve korozyon dirençleri EIS ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin yüzeyinde adsorplanan N719 boya yükleme miktarı, boya adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiş, Al katkılama işleminin ve HMDA destekleyici ligantın filmlerin boya yükleme kapasiteleri üzerinde güçlü bir etki yarattığı gösterilmiştir. Korozyon ve boya yükleme testleri birlikte değerlendirilerek, aynı özelliklerde ZnO tohum tabakaları üzerine büyütülen ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin DSSC aygıtlarında fotoanot olarak kullanım potansiyelleri aydınlatılmıştır.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında amaç ve hedeflere uygun olarak katkısız ZnO nanoyapılı filmlerin DSSC güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanım potansiyellerini sınırlayan faktörler sabit oranda Al elementi katkılanarak ve HMTA-HMDA ligant karışımı

kullanılarak minimize edilmiştir. Ayrıca literatürde sıklıkla kullanılan HMTA yerine HMTA-HMDA destekleyici ligant karışımı kullanılarak sabit oranda Al katkılı ZnO nanoyapıları ilk kez üretilmiş ve literatüre belirtilen sorunlara alternatif bir çözüm yolu sunulmuştur. Özetle ZnO veya AZO temelli DSSC aygıtlarının performansının arttırılabilmesi için HMTA-HMDA ligant karışımının kullanılması yeni fotoanotlar tasarlamak açısından yeni fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi için umut verici bir stratejidir. Ayrıca, Al elementi katkılama ya da HMTA-HMDA ligant karışımı kullanma yaklaşımları, ZnO nanoyapılı filmlere görünür ışığı yüksek derecede soğurabilme yeteneği kazandırma ve böylece DSSC aygıtlarının gün ışığından daha fazla yararlanabilemesine imkan sağlama açısından da araştırmacılara ışık tutabilecek niteliktedir. Ancak DSSC uygulamaları için daha etkin ZnO ve AZO fotoanotların geliştirilmesi için Ar-Ge çalışmalarının devam etmesi önemlidir. ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin fotoanot olarak kullanım potansiyellerini arttırmak için araştırmacılara farklı oranlarda Al katkılama, farklı oranlarda HMDA destekleyici ligant ekleme, hegzilamin veya etanolamin gibi farklı destekleyici ligantlar kullanma ve farklı özelliklerde üretilecek ZnO tohum tabakalarını farklı gaz atmosferlerinde ısıl tavlama yaklaşımlarının uygulanabileceğini önermekteyiz. Ayrıca AZO nanoçubuk dizilerinin büyütülmesinde çekirdeklenme merkezleri olarak Al katkılı ZnO tohum tabakalarının kullanılması ile de gelişmiş özelliklere sahip AZO fotoanotlarının tasarlanabileceğini düşünmekteyiz. Son olarak tohum tabakalarının üretiminde kullanılan sol-jel döndürerek kaplama tekniğinin ve nanoçubuk dizilerinin üretiminde kullanılan hidrotermal yöntemin sentez parametrelerini değiştirme yolu ile de ZnO ve AZO nanoçubuk dizilerinin boyutlarının ve yüzeye dik olarak hizalanmalarının kontrol edilebileceğini önermekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdulla H, Omar A, Yarmo MA, Shaari S, Taha MR. (2013). Structural and morphological studies of zinc oxide incorporating single-walled carbon nanotubes as a nanocomposite thin film. J Mater Sci- Mater Electron 24(9):3603–10.

Abrari, M., Ahmadi, M., Ghanaatshoar, M., Moazami, H. R., & Davarani, S. S. H. (2019). Fabrication of dye-sensitized solar cells based on SnO2/ZnO composite nanostructures: a new facile method using dual anodic dissolution. Journal of Alloys and Compounds, 784, 1036-1046.

Akhtar MS, Khan MA, Jeon MS, Yang O-B. (2008). Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells. Electro Acta; 53:7869-74.

Albaihaki Y., Abdi R., Syahputra R. F., A. (2020). Iwantono, Performances of DSSC ZnO Based With Boron Layering: Role Of Time Immersion, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 15 (5), 591-596.

Alkan, S., (2019). Nitrür esaslı seramik ince film kaplamaların deniz suyu ortamındaki tribokorozyon davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi, 208 s.

Allami S., (2018). ZnO nanowires growth direction and parameters affecting their surface morphology. In (Ed.), Nanowires - Synthesis, Properties and Applications. IntechOpen..

Al Farsi, B., Souier, T. M., Al Marzouqi, F., Al Maashani, M., Bououdina, M., Widatallah, H. M., & Al Abri, M. (2021). Structural and optical properties of visible active photocatalytic Al doped ZnO nanostructured thin films prepared by dip coating. Optical Materials, 113, 110868.

Amjad, M., Khan, M. I., Alwadai, N., Irfan, M., Albalawi, H., Almuqrin, A. H., Iqbal, M. (2022). Photovoltaic Properties of ZnO Films Co-Doped with Mn and La to Enhance Solar Cell Efficiency. Nanomaterials, 12(7), 1057.

Ameen S, Akhtar MS, Seo H-K, Kim YS, Shin HS. (2012). Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells. Chem Eng J 187:351–6.

Anta J.A., Guillén E., Tena-Zaera R., (2012). ZnO-based dye-sensitized solar cells, J. Phys. Chem. C 116 (21) 11413_11425.

Archana, P. S., Jose, R., Vijila, C., & Ramakrishna, S. (2009). Improved electron diffusion coefficient in electrospun TiO2 nanowires. The Journal of Physical Chemistry C, 113(52), 21538-21542.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Asemi, M., Ahmadi, M., & Ghanaatshoar, M. (2018). Preparation of highly conducting Al-doped ZnO target by vacuum heat-treatment for thin film solar cell applications. Ceramics International, 44(11), 12862-12868.

Assi A. A., 2014, Conductive Polymer Dye Sensitive Solar Cell (DSSC) for Improving the Efficiency, Master Thesis, University of Baghdad, 110 p.

Ayana, D. G. (2017). Synthesis and characterization of Sol-Gel derived ZnO thin Films for memristive Applications, Trento Ingegneria industriale, Degree of Doctor of Philosophy, 145p.

Bagnall D. M., Boreland M. (2008). Photovoltaic Technologies, Energy Policy, 36 (12), 4390-4396.

Bai, S., Guo, T., Zhao, Y., Luo, R., Li, D., Chen, A., & Liu, C. C. (2013). Mechanism enhancing gas sensing and first-principle calculations of Al-doped ZnO nanostructures. Journal of Materials Chemistry A, 1(37), 11335-11342.

Baxter JB, Walker AM, van Ommering K, Aydil ES. (2006). Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells. Nanotechnology 17(11):S304–S312.

Bazargan, A. M., Sharif, F., Mazinani, S., & Naderi, N. (2017). High-performance transparent ultraviolet photodetector based on thermally reduced graphene oxide and ZnO thin films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (15), 11108-11113.

Benkstein K. D., Kopidakis N., Lagemaat J. V. D., and Frank A. J., (2003), Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells, J. Phys. Chem. B,107, 7759-7767.

Bhattacharyya, S. R., Mallick, Z., & Gayen, R. N. (2020). Vertically aligned Al-doped ZnO nanowire arrays as efficient photoanode for dye-sensitized solar cells. Journal of Electronic Materials, 49(6), 3860-3868.

Bhuiyan, M. R. A., Alam, M. M., Momin, M. A., & Mamur, H. (2017). Characterization of Al doped ZnO nanostructures via an electrochemical route. International Journal of Energy Applications and Technologies, 4(1), 28-33.

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope, Physical Review Letters, 56 (9), 930-934.

Bisquert, J. (2000). Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes. Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 4185-4192.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Bisquert, J. (2002). Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer. J. Phys. Chem. B, 106, 325-333.

Blanco, E., Domínguez, M., González-Leal, J. M., Márquez, E., Outón, J., & Ramírez-del-Solar, M. (2018). Insights into the annealing process of sol-gel TiO2 films leading to anatase development: The interrelationship between microstructure and optical properties. Applied Surface Science, 439, 736-748.

Bonnell, D. A. (2001). Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York, p.637.

Borgwardt M., Wilke M., Kampen T., Mähl S., Xiao M., Spiccia L., et al., (2016). Charge transfer dynamics at dye-sensitized ZnO and TiO2 interfaces studied by ultrafast XUV photoelectron spectroscopy, Sci. Rep. 6 1_7.

Bouznit, Y., & Henni, A. (2020). Enhanced photoelectrochemical performance of Al-doped ZnO thin films prepared by co-spray technique. Materials Science in Semiconductor Processing, 118, 105208.

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.

Brinker C.J., G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Boston, (1990) 462p. ISBN-13:978-0-12-134970-7.

Butalid, R. J. B., Cristobal, A. P. S., Montallana, A. D. S., & Vasquez Jr, M. R. (2020). Stability of TiO_2-coated ZnO photocatalytic thin films for photodegradation of methylene blue, Journal of Vacuum Science and Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 38 (6), 062205.

Chatterjee, S., Kar, A. K. (2021). Precursor concentration induced nanostructural evolution of electrodeposited ZnO thin films and its effect on their optical and photocatalytic properties, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1-17, Published Online: 09 October 2021.

Chava RK, Kang M. (2017). Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping. J Alloy Compd 692:67–76.

Chen, L., Li, X., Qu, L., Gao, C., Wang, Y., Teng, F., Zhang, Z., Pan, X., Xie, E. (2014). Facile and fast one-pot synthesis of ultra-long porous ZnO nanowire arrays for efficient dye-sensitized solar cells, Journal of Alloys and Compounds, 586, 766-772.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Chen, J. T., Wang, J., Zhuo, R. F., Yan, D., Feng, J. J., Zhang, F., & Yan, P. X. (2009). The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process. Applied Surface Science, 255(7), 3959-3964.

Chen, W., Zhang, H., Hsing, I. M., Yang, S. (2009). A new photoanode architecture of dye sensitized solar cell based on ZnO nanotetrapods with no need for calcination, Electrochemistry Communications, 11 (5), 1057-1060.

Cheng, K., Liu, J., Jin, R., Liu, J., Liu, X., Lu, Z., Liu, Y., Liu, X., Du, Z. (2017). Surface microstructure evolution of highly transparent and conductive Al-doped ZnO thin films and its application in CIGS solar cells, Applied Surface Science, 409, 124-131.

Chitra, M., Uthayarani, K., Rajasekaran, N., & Girija, E. K. (2013). Preparation and characterisation of Al doped ZnO nanopowders. Physics Procedia, 49, 177-182.

Cho, S., Jang, J. W., Jung, S. H., Lee, B. R., Oh, E., Lee, K. H. (2009). Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation, Langmuir, 25 (6), 3825-3831.

Chou, J. C., Ko, C. C., Chang, J. X., Lai, C. H., Nien, Y. H., Kuo, P. Y., ... & Hu, G. M. (2019). Dye-sensitized solar cells using aluminum-doped zinc oxide/titanium dioxide photoanodes in parallel. Energies, 12(18), 3469.

Christopher, G., Anbu Kulandainathan, M., & Harichandran, G. (2015). Highly dispersive waterborne polyurethane/ZnO nanocomposites for corrosion protection. Journal of Coatings Technology and Research, 12, 657-667.

Chu, H. O., Wang, Q., Shi, Y., Song, S., Liu, W., Zhou, S., Gibson, D., Alajlani, Y., Li, C. (2020). Structural, optical properties and optical modelling of hydrothermal chemical growth derived ZnO nanowires, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 30 (1), 191-199.

Chu L., Su J., Ahmad W., Liu N., Li L., Gao Y., (2015), Facile, rapid and in-situ synthesis of ZnO nanoparticle films on Zn wires for fiber dye-sensitized solar cells, Materials Research Bulletin, 66:244-248.

Cittadini, M., Sturaro, M., Guglielmi, M., Resmini, A., Tredici, I. G., Anselmi-Tamburini, U., Koshy, P., Sorrell, C. C., Martucci, A. (2015). ZnO nanorods grown on ZnO sol–gel seed films: characteristics and optical gas-sensing properties, Sensors and Actuators B: Chemical, 213, 493-500.

Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA, p.531.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Das, A., & Nair, R. G. (2021). Fabrication of In2O3 functionalized ZnO based nanoheterojunction photoanode for improved DSSC performance through effective interfacial charge carrier separation. Optical Materials, 122, 111784.

Demir, K. Ç. (2020). Elektrodepozisyon Yapılan ZnO İnce Filmlerinin Korozyon Davranışı. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 10(2), 355-365.

Denchitcharoen, S., Siriphongsapak, N., Limsuwan, P. (2017). Growth of ZnO nanosheets by hydrothermal method on ZnO seed layer coated by spin-coating technique, Materials Today: Proceedings, 4 (5), 6146-6152.

Devi, K. R., Selvan, G., Karunakaran, M., Raj, I., Abd El-Rehim, A. F., Zahran, H. Y., ... & AlFaify, S. (2020). Enhanced room temperature ammonia gas sensing properties of Al-doped ZnO nanostructured thin films. Optical and Quantum Electronics, 52(11), 1-19.

Dhamodharan, P., Manoharan, C., Bououdina, M., Venkadachalapathy, R., & Ramalingam, S. (2017). Al-doped ZnO thin films grown onto ITO substrates as photoanode in dye sensitized solar cell. Solar Energy, 141, 127-144.

Dou Y., Wu F., Fang L. et al., (2016). Enhanced performance of dye sensitized solar cell using Bi2Te3 nanotube/ZnO nanoparticle composite photoanode by the synergistic effect of photovoltaic and thermoelectric conversion, Journal of Power Sources, vol. 307, pp. 181–189.

Dou Y., Wu F., Mao C., Fang L., Guo S., Zhou M. (2015). Enhanced photovoltaic performance of ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cells by using Ga doped ZnO seed layer, Journal of Alloys and Compounds, 633, 408-414.

Dral, A. P., Johan, E. (2018). 2D metal oxide nanoflakes for sensing applications: Review and perspective, Sensors and Actuators B: Chemical, 272, 369-392.

Duan J., Xiong Q., Hu J., Wang H. (2015). Electric-Field-Assisted Growth of Ga-Doped ZnO Nanorods Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Power and Energy Engineering, 3, 11-18.

Duran, B. (2022). Potentiodynamic synthesis of poly (N-vinyl carbazole) films on stainless steel to enhance corrosion resistance in sulfuric acid solution. Polymer-Plastics Technology and Materials, 61 (16), 1833-1843.

Eaton, P., West, P. (2010). Atomic Force Microscopy, Oxford University Press, New York, p. 257.

Ekmekci, M., Çağatay, E. L. A., ELA, S. E., & YAVUZ, Ç. (2021). Synthesis Of Ag-Doped Zno Nanomaterials For Dye Sensitized Solar Cells And Investigation Of The Optimum Ag Doping Rate. Usak University Journal of Engineering Sciences, 4(2), 104-123.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ekmekci, M., Ela, C., & Erten-Ela, S. (2019). Morphological characterization of aluminum-doped zinc oxide nanomaterials (AZO) for dye-sensitized solar cells. International Journal of Applied Ceramic Technology, 16(2), 727-734.

El-Agez T.M., El Tayyan A.A., Al-Kahlout A.A., Taya S.S., Abdel-Latif M., (2012). Dye sensitized solar cells based on ZnO films and natural dyes, Int. J. Mater. Chem. 2 (3) 105_110.

Fan, X., Yang, Z., Long, W., Yang, B., Jing, J., & Wang, R. (2013). The preparation and electrochemical performances of the composite materials of CeO2 and ZnO as anode material for Ni–Zn secondary batteries. Electrochimica Acta, 108, 741-748.

Fang J., Fan H., Tian H., Dong G., (2015), Morphology control of ZnO nanostructures for high efficient dye-sensitized solar cells, Materials Characterization, 108:51–57.

Farhad, S. F. U., Tanvir, N. I., Bashar, M. S., Hossain, M. S., Sultana, M., Khatun, N. (2018). Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods, Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 53 (4), 233-244.

Fathima, N., Pradeep, N., Uma, V., Balakrishnan, J. (2019). Growth and characterization of ZnO nanocones on flexible substrate by hydrothermal method, Materials Today: Proceedings, 9, 247-255.

Fu M., Zhou J., Xiao Q., Li B., Zong R., Chen W and Zhang J., 2006, ZnO Nanosheets with Ordered Pore Periodicity via Colloidal Crystal Template Assisted Electrochemical Deposition, Advenced Materials, 18, 1001- 1004.

Furube A., Katoh R., Hara K., Murata S., Arakawa H., Tachiya M., (2003). Ultrafast stepwise electron injection from photoexcited Ru-complex into nanocrystalline ZnO film via intermediates at the surface, J. Phys. Chem. B 107 (17) 4162_4166.

Gamry (2023). Dye Sensitized Solar Cells. Erişim: https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dssc-dye-sensitized-solar-cells, Erişim Tarihi: 11.01.2024.

Gamry (2023). Use of Transmission Lines for Electrochemical Impedance Spectroscopy: https://www.gamry.com/application-notes/EIS/use-of-transmission-lines-for-eis, Erişim Tarihi: 11.01.2024.

Gaikwad M.A., Suryawanshib M.P., Nikama S.S., Bhosalea C.H., Kimb J.H.,. Moholkara A.V., (2016). Influence of Zn concentration and dye adsorption time on the photovoltaic performance of M-SILAR deposited ZnO-based dye sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 329:246–254.

Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu Z., Chen, X., Li, M. (2020). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials, 2020, 8917013, 1-3.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Gao, F., Zhang, D., Wang, J., Sun, H., Yin, Y., Sheng, Y., Yan, S., Yan, B., Sui, C., Zheng, Y., Shi, Y., Liu, J. (2016). Ultraviolet electroluminescence from Au-ZnO nanowire Schottky type light-emitting diodes, Applied Physics Letters, 108 (26), 261103.

Giovannelli, F., Chen, C., Díaz-Chao, P., Guilmeau, E., & Delorme, F. (2018). Thermal conductivity and stability of Al-doped ZnO nanostructured ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 38(15), 5015-5020.

Gonalves AS, Góes MS, Fabregat-Santiago F, Moehl T, Davolos MR, Bisquert J, et al. (2011). Doping saturation in dye-sensitized solar cells based on ZnO : Ga nanostructured photoanodes. Electro Acta 56(18):6503–9.

Gondoni, P., Ghidelli, M., Di Fonzo, F., Carminati, M., Russo, V., Bassi, A. L., & Casari, C. S. (2012). Structure-dependent optical and electrical transport properties of nanostructured Al-doped ZnO. Nanotechnology, 23(36), 365706.

Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R. (2001). Electron Microscopy and Analysis, Taylor and Francis e-Library, Third edition, p. 254.

Grätzel M., (2005). Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. http://doi.org/10.1021/IC0508371.

Gratzel M., (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology, 164, 3-14.

Gratzel M., (2001), Photoelectrochemical cells, Insight Review Articles, 414.

Gratzel M., (2000), Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar Cells, Prog. Photovolt. Res. Appl. 8, 171-185.

Guillén E, Azaceta E, Vega-Poot A, Idígoras J, Echeberría J, Anta JA, et al. (2013). ZnO/ ZnO core–shell nanowire array electrodes: blocking of recombination and impressive enhancement of photovoltage in dye-sensitized solar cells. J Phys Chem C 117(26):13365–73.

Gultepe, O., Atay, F., & Dikmen, Z. (2023). An effective approach for hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays activated under UV/Vis light: Different supporting ligands for hydrothermal precursor solutions. Materials Chemistry and Physics, 307, 128170.

Gultepe, O. ve Atay, F. (2022). Al and B co-doped ZnO samples as an alternative to ITO for transparent electronics applications, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 33, 15039–15053.

Guo L, Kerr LL. (2010). Growth of antimony doped zno fiber and its application in dye sensitized solar cells. Funct Mater Lett 3(4):279–83.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Guo, W., Liu, T., Zhang, H., Sun, R., Chen, Y., Zeng, W., Wang, Z. (2012). Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology, Sensors and Actuators B: Chemical, 166, 492-499.

Guo, W. (2017). "One-pot synthesis of urchin-like ZnO nanostructure and its enhanced acetone gas sensing properties", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (1), 963-972.

Guodong, Y., Minqiang, W., & Zhi, Y. (2015). ZnO/Ag nanowires composite film ultraviolet photoconductive detector, Journal of Semiconductors, 36 (8), 084006.

Gültekin D., Kayış F., Akbulut H., (2016). Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubuk Üretimi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3 (1) 2148-2330.

Haffad, S., Cicero, G., & Samah, M. (2011). Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study. Energy Procedia, 10, 128-137.

Hamidian, K., Sarani, M., Sheikhi, E., & Khatami, M. (2022). Cytotoxicity evaluation of green synthesized ZnO and Ag-doped ZnO nanoparticles on brain glioblastoma cells. Journal of Molecular Structure, 1251, 131962.

Han, B. S., Caliskan, S., Sohn, W., Kim, M., Lee, J. K., Jang, H. W. (2016). Room Temperature Deposition of Crystalline Nanoporous ZnO Nanostructures for Direct Use as Flexible DSSC Photoanode, Nanoscale Research Letters, 11, 221, 1-8.

Harith, Z., Irawati, N., Rafaie, H. A., Batumalay, M., Harun, S. W., Nor, R. M., & Ahmad, H. (2014). Tapered plastic optical fiber coated with Al-doped ZnO nanostructures for detecting relative humidity. IEEE Sensors Journal, 15(2), 845-849.

Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. Chemical reviews, 90(1), 33-72.

Hench, L. L., 1997, Sol-Gel Technology in Kirk-Othmer Encylopedia of Chemical Technology, vol: 22, 497-528.

Hirahara, N., Onwona-Agyeman, B., & Nakao, M. (2012). Preparation of Al-doped ZnO thin films as transparent conductive substrate in dye-sensitized solar cell. Thin Solid Films, 520(6), 2123-2127.

Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S., (2004). High efficiency of dye-sensitizedsolar cells based on metal-free indoline dyes, J. Am. Chem. Soc. 126 (39) 12218_12219.

Huang, J., Liang, H., Ye, J., Jiang, D., Sun, Y., Li, X., ... & Du, Y. (2021). Ultrasensitive formaldehyde gas sensor based on Au-loaded ZnO nanorod arrays at low temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, 346, 130568.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Jain, D., Pareek, S., Agarwala, A., Shrivastava, R., Sassi, W., Parida, S. K., & Behera, D. (2021). Effect of exposure time on corrosion behavior of zinc-alloy in simulated body fluid solution: Electrochemical and surface investigation. journal of materials research and technology, 10, 738-751.

Joo, S. (2007). "Electric Field-induced Charge Transfer of (Bu~ 4N)~ 2 [Ru (dcbpyH)~ 2-(NCS)~ 2] on Gold, Silver, and Copper Electrode Surfaces Investigated by Means of Surface-enhanced Raman Scattering". BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY, 28(8), 1405.

Jung M. H. (2017). High efficiency dye-sensitized solar cells based on the ZnO nanoparticle aggregation sphere, Materials Chemistry and Physics, 202, 234-244.

Kaidashev EM, Lorenz M, von Wenckstern H, Rahm A, Semmelhack HC, et al. (2003). High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on cc -plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. Appl Phys Lett 82(22):3901–3.

Kamış H., N. Duyar Karakuş, B. Haspulat Taymaz, Electrochemical Production of ZnO and ZnO@Ag Core-Shell Nanorods on ITO Substrate and Their Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance, Bilge Int. J. Sci. Technol. Res., 3 (2) (2019) 161-177.

Kanimozhi, G., Vinoth, S., Kumar, H., Srinadhu, E. S., & Satyanarayana, N. (2019). A novel electrospun cobalt-doped zinc oxide nanofibers as photoanode for dye-sensitized solar cell. Materials Research Express, 6(2), 025041.

Kant, R., Dwivedi, C., Pathak, S., & Dutta, V. (2018). Fabrication of ZnO nanostructures using Al doped ZnO (AZO) templates for application in photoelectrochemical water splitting. Applied Surface Science, 447, 200-212.

Kar S., Dev A and ChaudhuriS., 2006, Simple Solvothermal Route To Synthesize ZnO Nanosheets, Nanonails, and Well-Aligned Nanorod Arrays, J. Phys. Chem. B, 110:17848-17852.

Karam C., Nunez C. G., Habchi R., Herro Z., Abboud N., Khoury A., Tingrya S., Miele P., Utke I., Bechelany M., (2017). Urchin-inspired ZnO-TiO2 core-shell as building blocks for dye sensitized solar cells, Materials & Design, 126:314–321.

Karthik, K. V., Raghu, A. V., Reddy, K. R., Ravishankar, R., Sangeeta, M., Shetti, N. P., & Reddy, C. V. (2022). Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. Chemosphere, 287, 132081.

Karthikeyan, R. B., & Santhanam, A. (2017). Synthesis and characterization of ZnO and Al Doped ZnO thin films by Sol-Gel method and Its photocatalytic activity. Int J Current Res, 9(3), 47873-47876.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Kawade, A. N., Bhujbal, P. K., Supekar, A. T., Sonawane, K. M., Pathan, H. M., Shaikh, S. F., & Al-Kaitani, A. A. (2021). Comparative study of eosin-y and rose bengal sensitized SnO2-ZnO composite electrode for dye-sensitized solar cell. ES Energy & Environment, 14, 73-78.

Kim, K. H., Umakoshi, T., Abe, Y., Kawamura, M., & Kiba, T. (2016). Morphological properties of Al-doped ZnO nano/microstructures. Superlattices and Microstructures, 91, 188-192.

Kim, K. H., Utashiro, K., Abe, Y., & Kawamura, M. (2014). Structural properties of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells. Materials, 7(4), 2522-2533.

Kenanakis G., Vernardou D., Koudoumas E., Katsarakis N. (2009). Growth of c-axis oriented ZnO nanowires from aqueous solution: The decisive role of a seed layer for controlling the wires'diameter, Journal of Crystal Growth, 311 (23-24), 4799-4804.

Kumar V., Gupta R., Bansal A. (2021). Hydrothermal Growth of ZnO Nanorods for Use in Dye-Sensitized Solar Cells, ACS Appl. Nano Mater. 4, 6212−6222.

Kumar S., Kumar A., Kumar A., Krishnan V. (2020). Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation, Catalysis Reviews, 62 (3) 346–405.

Kumar R, Umar A, Kumar G, Nalwa H S, Kumar A, Akhtar. M S (2017). Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells, J Mater Sci (2017) 52:4743–4795.

Kumar, A., Singh, R., & Bahuguna, G. (2016). Thin film coating through sol-gel technique. Research Journal of Chemical Sciences, 6, 65.

Kuo, S. Y., Yang, J. F., Lai, F. I. (2014). Improved dye-sensitized solar cell with a ZnO nanotree photoanode by hydrothermal method, Nanoscale Research Letters, 9, 206, 1-6.

Kurtaran, S., Aldag, S., Ofofoglu, G., Akyuz, I., & Atay, F. (2017). On the role of Al in ultrasonically sprayed ZnO films. Materials Chemistry and Physics, 185, 137-142.

Långberg, M., Örnek, C., Zhang, F., Cheng, J., Liu, M., Grånäs, E., ... & Pan, J. (2019). Characterization of native oxide and passive film on Austenite/Ferrite phases of duplex stainless steel using synchrotron HAXPEEM. Journal of The Electrochemical Society, 166(11), C3336.

Law M, Greene LE, Radenovic A, Kuykendall T, Liphardt J, Yang P. (2006). ZnO−Al2O3 and ZnO−TiO2 core−shell nanowire dye-sensitized solar cells. J Phys Chem B 110(45):22652–63.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Lee C.P., Chen P.W., Li C.T., Huang Y.J., Li S.R., Chang L.Y. (2016)., ZnO double layer film with a novel organic sensitizer as an efficient photoelectrode for dyesensitized solar cells, J. Power Sources 325 209_219.

Lee, S. H., Han, S. H., Jung, H. S., Shin, H., Lee, J., Noh, J. H., ... & Shin, H. (2010). Al-doped ZnO thin film: a new transparent conducting layer for ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry C, 114(15), 7185-7189.

Leeuwenburgh S., Wolke, J., Schoonman J., Jansen J. (2002). Electrostatic spray deposition (ESD) of calcium phosphate Coatings, Wiley Periodicals, Inc., Laboratory for Inorganic Chemistry, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.

Li, W., Xu, H., Yu, H., Zhai, T., Xu, Q., Yang, X., Wang, J., Cao, B. (2017). Different morphologies of ZnO and their triethylamine sensing properties, Journal of Alloys and Compounds, 706, 461-469.

Li, J.T., Yang, D.Y., Zhu, X.H. (2017). Effects of aging time and annealing temperature on structural and optical properties of sol-gel ZnO thin films, AIP Adv., 7, 065213.

Li L, Shen Y, Wu Q, Cao M, Gu F, Zhang J. (2011). Influence of ion-doping on the photoelectric properties of mesoporous ZnO thin films. Proc SPIE – Int Soc Opt Eng 7995:79950M.

Lim, E. L., Yap, C. C., Yahaya, M., Salleh, M. M., & Jumali, M. H. H. (2015). ZnO nanorod arrays pre-coated with DCJTB dye for insertte type hybrid solar cells incorporating P3HT donor, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26 (2), 719-725.

Lin, C. Y., Lai, Y. H., Chen, H. W., Chen, J. G., Kung, C. W., Vittal, R., Ho, K. C. (2011). Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode, Energ Environ Sci, 4, 3448-3455.

Long, W., Yang, Z., Fan, X., Yang, B., Zhao, Z., & Jing, J. (2013). The effects of carbon coating on the electrochemical performances of ZnO in Ni–Zn secondary batteries. Electrochimica Acta, 105, 40-46.

Longyue Z., Songyuan D., Weiweir X., Kongji W. (2006). Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Films, Plasma Science and Technology, 8, 172-175.

Lu L, Li R, Peng T, Fan K, Dai K. (2011). Effects of rare earth ion modifications on the photoelectrochemical properties of ZnO-based dye-sensitized solar cells. Renew Energ 36(12):3386–93.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Luo, J., Ma, S. Y., Sun, A. M., Cheng, L., Yang, G. J., Wang, T., Li, W. Q., Li, X. B., Mao, Y.Z., Gz, D. J. (2014). Ethanol sensing enhancement by optimizing ZnO nanostructure: from 1D nanorods to 3D nanoflower, Materials Letters, 137, 17-20.

Luo L, Tao W, Hu X, Xiao T, Heng B, Huang W, et al. (2011). Mesoporous F-doped ZnO prism arrays with significantly enhanced photovoltaic performance for dyesensitized solar cells. J Power Sources 196(23):10518–25.

Lv, J., Shang, F., Pan, G., Wang, F., Zhou, Z., Liu, C., Gong, W., Zi, Z., Chen, X., He, G., Zhang, M., Song, X., Sun, Z., Liu, F. (2014). Effect of solution concentration on surface morphology and photocatalytic activity of ZnO thin films synthesized by hydrothermal methods, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25 (2), 882-887.

Lyu, S. C., Zhang, Y., Lee, C. J., Ruh, H., Lee, H. J. (2003). Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapor-deposition method. Chemistry of Materials, 15 (17), 3294-3299.

Lyu, S.C., Zhang, Y., Ruh, H., Lee, H. J., Shim, H.W., Suh, E.K., Lee, C.J. (2002). Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires. Chem. Phys. Lett., 363, 134–138.

Mahmood, K., Swain, B. S., & Jung, H. S. (2014). Controlling the surface nanostructure of ZnO and Al-doped ZnO thin films using electrostatic spraying for their application in 12% efficient perovskite solar cells. Nanoscale, 6(15), 9127-9138.

Mahmood K, Park SB. (2013). Highly efficient dye-sensitized solar cell with an electrostatic spray deposited upright-standing boron-doped ZnO (BZO) nanoporous nanosheet-based photoanode. J Mater Chem A 1(15):4826–35.

Marimuthu, T., Anandhan, N., Thangamuthu, R. (2018). Electrochemical synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures on ZnO seed layer for DSSC applications, Applied Surface Science, 428, 385-394.

Martinson, A. B. F., Elam, J. W., Hupp, J. T., Pellin, M. J. (2007). ZnO nanotube based dye-sensitized solar cells, Nano Letters, 7 (8), 2183-2187.

Mazilu, M., Tigau, N., & Musat, V. (2012). Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate. Optical Materials, 34(11), 1833-1838.

Moralı, U., Erol, S. (2020). Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 297-309.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Mousavi, S.H., Haratizadeh, H., Minaee, H. (2012). Comparison of structural and photoluminescence properties of zinc oxide nanowires grown by vapor-solid and vapor-liquid-solid methods. Thin Solid Films, 520, 4642–4645.

Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., Monteiro, R. C. C., & Vilarinho, P. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol–gel method. Surface and Coatings technology, 180, 659-662.

Nada, A., Selim, H., Bechelany, M., El-Sayed, M., Hegazey, R. M., Souaya, E., & Kotkata, M. (2018). A novel photoelectrode of NiO@ ZnO nanocomposite prepared by Pechini method coupled with PLD for efficiency enhancement in DSSCs. Materials Science-Poland, 36(2), 327-336.

Navale, S. C., Ravi, V., Mulla, I. S., Gosavi, S. W., & Kulkarni, S. K. (2007). Low temperature synthesis and NOx sensing properties of nanostructured Al-doped ZnO. Sensors and Actuators B: Chemical, 126(2), 382-386.

Nayeri, F. D., Soleimani, E. A., & Salehi, F. (2013). Synthesis and characterization of ZnO nanowires grown on different seed layers: the application for dye-sensitized solar cells. Renewable Energy, 60, 246-255.

Nazeeruddin M. K., Pechy P, Gratzel M. (1997). Efficient Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO_2 Films by a Black Dye Based on a Trithiocyanato–Ruthenium Complex, Chemmical Communication, 7, 03277C.

Nikhil S K, Abinash D, Mathan K P, Muthuraaman B, Ranjith G. N. (2021). Effect of aspect ratio of c-axis oriented ZnO nanorods on photoelectrochemical performance and photoconversion efficiency, Optical Materials 121 111551.

Nissfolk J., Fredin K., Hagfeldt A., Boschloo G. (2006). Recombination and Transport Processes in Dye-Sensitized Solar Cells Investigated under Working Conditions, J. Phys. Chem. B, 110 (36), 17715-17718.

Nonomura K., Yoshida T., Schlettwein D., Minoura H., (2003). One-step electrochemical synthesis of ZnO/Ru(dcbpy)2(NCS)2 hybrid thin films and their photoelectrochemical properties, Electrochimica Acta, 48:3071-3078Nrel (2023). Transforming Energy Erişim: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html., Erişim Tarihi: 09.01.2023.

Ohring, M. (1992). The Materials Science of Thin Films, Academic Press San Diego New York Boston London Sydney Tokyo Toronto, p. 147-193.

O'Regan B., Gratzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature, 353, 737-740.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ossai, A. N., Alabi, A. B., Ezike, S. C., Aina, A. O. (2020). Zinc oxide-based dye-sensitized solar cells using natural andsynthetic sensitizers, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 3, 100043, 1-6.

Ouedraogo, N. A. N., Odunmbaku, G. O., Ouyang, Y., Xiong, X., Guo, B., Chen, S., Sun, K. (2024). Eco-friendly processing of perovskite solar cells in ambient air. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 192, 114161.

Park, J. H., Kim, H. (2020). Zinc Oxide Nanostructured Thin Film as an Efficient Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation, Korean Journal of Materials Research, 30 (9), 441-446.

Qahtan, A. Y., Khudhair, M. M., Hassan, A. A. (2021). Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell based on ZnO nanoparticles and ZnO/graphene nanocomposites, Journal of the Chinese Chemical Society, 68 (9), 1637-1643.

Qi, K., Cheng, B., Yu, J., Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, Journal of Alloys and Compounds, 727, 792-820.

Qu, X., Wang, M., Sun, W., Yang, R. (2017). Hierarchical flower-like ZnO microstructures: preparation, formation mechanism and application in gas sensor, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (19), 14702-14710.

Parra, M. R., Pandey, P., Siddiqui, H., Sudhakar, V., Krishnamoorthy, K., & Haque, F. Z. (2019). Evolution of ZnO nanostructures as hexagonal disk: Implementation as photoanode material and efficiency enhancement in Al: ZnO based dye sensitized solar cells. Applied Surface Science, 470, 1130-1138.

Rahman M. U., Wei M., Xie F., M. (2019). Khan, Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Composed of Nanostructural ZnO Doped with Ti, Catalysts, 9, 273; doi:10.3390/catal9030273.

Rahman MYA, Roza L, Umar AA, Salleh MM. (2016). Effect of dimethyl borate composition on the performance of boron doped ZnO dye- sensitized solar cell (DSSC). J Mater Sci: Mater Electron 27:2228–34.

Raj C C, Prasanth R. (2016). A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells, Journal of Power Sources 317 120-132.

Raj CJ, Prabakar K, Karthick SN, Hemalatha KV, Son M-K, Kim H-J, et al. (2013). Banyan root structured Mg-doped ZnO photoanode dye-sensitized solar cells. J Phys Chem C 117(6): 2600–7.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Rajan Philip, M., Babu, R., Vasudevan, K., & Nguyen, H. P. T. (2019). Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Polyol-Synthesized Nickel–Zinc Oxide Composites. Journal of Electronic Materials, 48(1), 252-260.

Robinson, K., Kumara, G. R. A., Kumara, R. J. G. L. R., Jayaweera, E. N., & Rajapakse, R. M. G. (2018). SnO2/ZnO composite dye-sensitized solar cells with graphene-based counter electrodes. Organic Electronics, 56, 159-162.

Rouhi, J., Mamat, M. H., Ooi, C. R., Mahmud, S., & Mahmood, M. R. (2015). High-performance dye-sensitized solar cells based on morphology-controllable synthesis of ZnO–ZnS heterostructure nanocone photoanodes. PLoS One, 10(4), e0123433.

Safa, S., Azimirad, R., Mohammadi, K., Hejazi, R., & Khayatian, A. (2015). Investigation of ethanol vapor sensing properties of ZnO flower-like nanostructures, Measurement, 73, 588-595.

Safa, S., Khayatian, A., Rokhsat, E., & Najafi, M. (2015). Investigating structural, optical and photocatalytic properties of hydrothermally synthesized ZnO nanorod arrays with various aspect ratios, Journal of Advanced Materials and Processing, 3 (4), 49-60.

Sahay, R., Sundaramurthy, J., Kumar, P. S., Thavasi, V., Mhaisalkar, S. G., & Ramakrishna, S. (2012). Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation. Journal of Solid State Chemistry, 186, 261-267.

Sakuragi Y., Wang X.F., Miura H., Matsui M., Yoshida T., (2010). Aggregation of indoline dyes as sensitizers for ZnO solar cells, J. Photochem. Photobiol., A 216 (1) 1_7.

Saleem, M., Algahtani, A., Rehman, S. U., Javed, M. S., Irshad, K., Ali, H. M., ... & Islam, S. (2021). Solution Processed Zn1− x− y Sm x Cu y O Nanorod Arrays for Dye Sensitized Solar Cells. Nanomaterials, 11(7), 1710.

Sanchez-Herencia, A. J. (2007). Water based colloidal processing of ceramic laminates. Key Engineering Materials, 333, 39-48.

Saputrina, T. T., Iwantono, I., Awitdrus, A., & Umar, A. A. (2020). Performances of dye-sensitized solar cell (DSSC) with working electrode of aluminum-doped ZnO nanorods. Science, Technology & Communication Journal, 1(1), 1-7.

Sayılkan F., Nano-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, (2007) 123s.

Schroder, D. K. (2006). Semiconductor material and device characterization, Third Edition A Wiley-Interscience Publication by John Wiley&Sons, Inc IEEE Press, 579-581.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Selim, H., Nada, A., & Eid, M. (2018). The effect of ZnO and it's nanocomposite on the performance of dye-sensitized solar cell. Nanosci. Nanotechnol, 12, 122.

Sengupta, D., Mondal, B., & Mukherjee, K. (2017). Genesis of flake-like morphology and dye-sensitized solar cell performance of Al-doped ZnO particles: a study. Journal of Nanoparticle Research, 19(3), 1-13.

Sha, R., Basak, A., Maity, P. C., & Badhulika, S. (2022). ZnO nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications. Sensors and Actuators Reports, 100098.

Shaat, S. K. K., Musleh, H., Zayed, H., Asad, J., AlDahoudi, N. (2020). Structural parameters of hydrothermally synthesized ZnO nanostructure and their based solar cells, Nano-Structures and Nano-Objects, 23, 100515, 1-11.

Shelke, V., Bhole, M. P., & Patil, D. S. (2013). Effect of open air annealing on spin coated aluminum doped ZnO nanostructure. Materials Chemistry and Physics, 141(1), 81-88.

Shin YJ, Lee JH, Park JH, Park NG. (2007). Enhanced Photovoltaic Properties of SiO2-treated ZnO Nanocrystalline Electrode for Dye-sensitized Solar Cell. Chem Lett 36(12):1506–7.

Shin YJ, Kim KS, Park NG, Ryu KS, Chang SH. (2005). Enhancement of photovoltaic properties of Ti-modified nanocrystalline ZnO electrode for dye-sensitized solar cell. Bull Korean Chem Soc 26(12):1929–30.

Shingange, K., Tshabalala, Z. P., Dhonge, B. P., Ntwaeaborwa, O. M., Motaung, D. E., Mhlongo, G. H. (2017). "0D to 3D ZnO nanostructures and their luminescence, magnetic and sensing properties: Influence of pH and annealing", Materials Research Bulletin, 85, 52-63.

Singh, A., Sharma, A., Tomar, M., Gupta, V. (2018). Growth of highly porous ZnO nanostructures for carbon monoxide gas sensing, Surface and Coatings Technology, 343, 49-56.

Singh, A., Mohan, D., & Ahlawat, S. D. (2017). Performances of spin coated silver doped ZnO photoanode based dye sensitized solar cell. Processing and Application of Ceramics, 11(3), 213-219.

Singh, D. P. (2010). Synthesis and growth of ZnO nanowires, Science of Advanced Materials, 2 (3), 245-272.

Siriphongsapak, N., Denchitcharoen, S., & Limsuwan, P. (2020). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures using sodium hydroxide as a source of hydroxide ion. Materials Today: Proceedings, 23, 712-719.

Song, H., Jeong, H. H., Song, J. H., Shin, S. W., Chun, J., Park, S. J., Won, Y. S., Jung, G. Y. (2014). Fabrication of glass-free photoelectrodes for dye-sensitized solar cells (DSSCs) by transfer method using ZnO nanorods sacrificial layer, Materials Letters, 132, 27-30.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Song AJ-L., Wang X. (2016). Effect of incorporation of reduced graphene oxide on ZnO based dye-sensitized solar cells. Physica E;81:14–8.

Suvacı, E., Özel, E. (2021). Hydrothermal Synthesis, Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, 1, 59-68.

Tan, H. J., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H. N., Shafie, S., Tan, S. T., Tan, K. B., Bahrudin, N. N. (2021). Synthesis of high quality hydrothermally grown ZnO nanorods for photoelectrochemical cell electrode, Ceramics International, 47 (10), 14194-14207.

Tao, R., Tomita, T., Wong, R. A., & Waki, K. (2012). Electrochemical and structural analysis of Al-doped ZnO nanorod arrays in dye-sensitized solar cells. Journal of Power Sources, 214, 159-165.

Tributsch H, Calvin M. (1971). Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemicalreactions of chlorophylls. Photochem Photobio; 14(2):95–112.

Tseng, Y. T., Choudhury, A., Peng, K. C., Chen, J. H., Chou, C. T., & Lin, J. C. (2019). Concentration effect of aluminum nitrate on the Crystalline− Amorphous transition between Al-doped ZnO nanorods and nanostructures prepared by electrochemical deposition. Electrochimica Acta, 308, 350-362.

Tsubomura H, Matsumura M, Nomura Y, Amamiya T. (1976). Dye sensitised zinc oxide:aqueous electrolyte: platinum photocell. Nature;261(5559):402.

Tu, Y. C., Lin, J.F., Lin, W. C., Liu, C. P., Shyue, J. J., Su, W. F. (2012). Improving the electron mobility of TiO_2 nanorods for enhanced efficiency of a polymer–nanoparticle solar cell. Cryst. Eng. Comm., 14, 4772-4776.

Tyona, M. D., Jambure, S. B., Lokhande, C. D., Banpurkar, A. G., Osuji, R. U., & Ezema, F. I. (2018). Dye-sensitized solar cells based on Al-doped ZnO photoelectrodes sensitized with rhodamine. Materials Letters, 220, 281-284.

Upadhaya, D., Purkayastha, D. D. (2020). Enhanced wettability and photocatalytic activity of seed layer assisted one dimensional ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method, Ceramics International, 46 (10), 15831-15839.

Uthirakumar A.P. (2011). Fabrication of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells, Solar Cells-Dye-Sensitized Devices, Chapter, 435-456, DOI: 10.5772/19459, Source: InTech.

Vafaee M., Ghamsari M. S., 2007, Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol–gel route, Materials Letters, 61:3265-3268.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Van Khai, T., Thanh, V. M., Dai Lam, T. (2018). Structural, optical and gas sensing properties of vertically well-aligned ZnO nanowires grown on graphene/Si substrate by thermal evaporation method, Materials Characterization, 141, 296-317.

Vigil, O., Cruz, F., Acevedo, A.M., Puente, G.C., Vaillant, L. and Santana, G., 2001, Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis, Materials Chemistry anf Physics, 68: 249-252.

Virtudazo, R. V. R., Srinivasan, B., Guo, Q., Wu, R., Takei, T., Shimasaki, Y., Mori, T. (2020). Improvement in the thermoelectric properties of porous networked Al-doped ZnO nanostructured materials synthesized via an alternative interfacial reaction and low-pressure SPS processing. Inorganic Chemistry Frontiers, 7(21), 4118-4132.

Vittal, R., & Ho, K. C. (2017). Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. Renewable and Sustainable energy reviews, 70, 920-935.

Wang, L. Y., Shi, B. Y., Yao, C. B., Wang, Z. M., Wang, X., Jiang, C. H., ... & Song, Y. L. (2023). Size and Morphology Modulation in ZnO Nanostructures for Nonlinear Optical Applications: A Review. ACS Applied Nano Materials.

Wang J., Chen R., Xiang L., Komarneni S. (2018). Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review, Ceramics International 44 (2018) 7357–7377.

Wang, W., Ai, T., Yu, Q. (2017). Electrical and photocatalytic properties of boron-doped ZnO nanostructure grown on PET–ITO flexible substrates by hydrothermal method, Scientific reports, 7 (1), 1-11.

Wang, Y., Yang, J., Li, Y., Jiang, T., Chen, J., Wang, J. (2015). Controllable preparation of ZnO nanostructure using hydrothermal-electrodeposited method and its properties, Materials Chemistry and Physics, 153, 266-273.

Wang, J. L., Yang, P. Y., Hsieh, T. Y., Hwang, C. C., & Juang, M. H. (2013). pH-sensing characteristics of hydrothermal Al-doped ZnO nanostructures. Journal of Nanomaterials, 2013.

Wang H., Xie C., (2006). Controlled fabrication of nanostructured ZnO particles and porous thin films via a modified chemical bath deposition method, Journal of Crystal Growth, 291:187–195.

Wang, G. Z., Ma, N. G., Deng, C. J., Yu, P., To, C. Y., Hung, N. C., ... & Ng, D. H. (2004). Large-scale synthesis of aligned hexagonal ZnO nanorods using chemical vapor deposition. Materials Letters, 58(16), 2195-2198.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Wei, S., Zhao, J., Hu, B., Wu, K., Du, W., Zhou, M. (2017). Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of hexagonal and orthorhombic WO3 nanostructures, Ceramics International, 43 (2), 2579-2585.

Weintraub B., Zhou Z., Li Y., Deng Y., (2010). Solution synthesis of one-dimensional ZnO Nanomaterials and their applications. Nanoscale, 2 (9) 1573-1587.

Wu, H., Pan, W. (2006). Preparation of zinc oxide nanofibers by electrospinning, Journal of the American Ceramic Society, 89 (2), 699-701.

Wu, J., Xie, Z. T., Fu, H. Y., & Li, Q. (2021). Numerical investigations on the cascaded high harmonic and quasi-supercontinuum generations in epsilon-near-zero aluminum-doped zinc oxide nanolayers. Results in Physics, 24, 104086.

Xi Y. Y., Hsu Y. F., Djurisic A. B and Chan W. K., (2008). Electrochemical Synthesis of ZnO Nanoporous Films at Low Temperature and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of The Electrochemical Society, 155 (9) D595-D598.

Xia, Y., Wang, J., Chen, R., Zhou, D., Xiang, L. (2016). A review on the fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for photocatalysis application, Crystals, 6 (11), 148, 1-19.

Xu, L., Guo, Y., Liao, Q., Zhang, J., Xu, D. (2005). Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (28), 13519-13522.

Yadav, A. P., Nishikata, A., & Tsuru, T. (2005). Oxygen reduction mechanism on corroded zinc. Journal of Electroanalytical Chemistry, 585(1), 142-149.

Yan, J. ve Saunders, B. R. (2014). Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. Rsc Advances, 4(82), 43286-43314.

Yan, L. T., Wu, F. L., Peng, L., Zhang, L. J., Li, P. J., Dou, S. Y., Li, T. X. (2012). Photoanode of Dye-Sensitized Solar Cells Based on a ZnO/TiO2 Composite Film, International Journal of Photoenergy, 2012, 613969, 1-4.

Yang, J., Yim, C. D., & You, B. S. (2016). Effects of solute Zn on corrosion film of Mg–Sn–Zn alloy formed in NaCl solution. Journal of The Electrochemical Society, 163(14), C839.

Yang, G. Z., Song, H. W., Cui, H., Liu, Y. C., Wang, C. X. (2013). Ultrafast Li-ion battery anode with superlong life and excellent cycling stability from strongly coupled ZnO nanoparticle/conductive nanocarbon skeleton hybrid materials. Nano Energy, 2(5), 579-585.

Yang, J., Lin, Y., Meng, Y., Liu, Y. (2012). A two-step route to synthesize highly oriented ZnO nanotube arrays, Ceramics International, 38 (6), 4555-4559.

Yeoh M.E. and Chan K.Y. (2017). Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: a review, Int. J. Energy Res. 2017; 41:2446–2467.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Yildiz, A., Cansizoglu, H., Turkoz, M. U. S. T. A. F. A., Abdulrahman, R., Al-Hilo, A., Cansizoglu, M. F., Karabacak, T. (2015). Glancing angle deposited Al-doped ZnO nanostructures with different structural and optical properties. Thin solid films, 589, 764-769.

Yilmaz, M., Demir, K.C., Turgut, G. ve Aydogan, S., (2019). Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of ZnO Films: the Effect of Mg Doping. Philosophical Magazine Letters, 99, 243-252.

Young, S. K. (2002). Overview of sol-gel science and technology. Army Research Laboratory.

Yu F., Y. Li, Liu Z., Nan D., Wang B., He L., Zhang J., Tang X., Liu Y. (2021). Preparation and photocatalytic properties of ZnO nanorods/g-C_3N_4 composite, Appl. Phys. A, 127, 1-13.

Yu K., Chen J. (2009). Enhancing Solar Cell Efficiencies through 1-D Nanostructures, Nanoscale Res Lett, 4 (1), 1–10.

Yun, S., Lee, J., Chung, J., & Lim, S. (2010). Improvement of ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cell efficiency by Al-doping. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71(12), 1724-1731.

Zaine, S. N. A., Mohamed, N. M., Khatani, M., Samsudin, A. E., & Shahid, M. U. (2020). Trap state and charge recombination in nanocrystalline passivized conductive and photoelectrode interface of dye-sensitized solar cell. Coatings, 10(3), 284.

Zamiri, R., Singh, B., Belsley, M. S., & Ferreira, J. M. F. (2014). Structural and dielectric properties of Al-doped ZnO nanostructures. Ceramics International, 40(4), 6031-6036.

Zhang, Q., Ma, Q., Guo, J., Li, H., Wang, Y., & Wang, X. (2022). Surface oxygen vacancies modified ridge-like CeO2/ZnO nanobelts for enhancing photocatalytic activity. Chemical Physics Letters, 791, 139376.

Zhang, J., Li, L., Chen, J., He, N., Yu, K., & Liang, C. (2021). Controllable SnO2/ZnO@ PPy hollow nanotubes prepared by electrospinning technology used as anode for lithium ion battery. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 150, 109861.

Zhang L, Yang Y, Fan R, Chen H, Jia R, Wang Y, et al. (2012). The charge-transfer property and the performance of dye-sensitized solar cells of nitrogen doped zinc oxide. Mater Sci Eng B-Solid 177(12):956–61.

Zhang Q, Dandeneau CS, Candelaria S, Liu D, Garcia BB, Zhou X, et al. (2010). Effects of lithium ions on dye-sensitized ZnO aggregate solar cells. Chem Mater 22(8):2427–43.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Zhao, S., Shen, Y., Hao, F., Kang, C., Cui, B., Wei, D., & Meng, F. (2021). Pn junctions based on CuO-decorated ZnO nanowires for ethanol sensing application. Applied Surface Science, 538, 148140.

Zhao L., Wagner P., Barnsley J.E., Clarke T.M., Gordon K.C., Mori S., Mozer A.J. (2016). Enhancement of dye regeneration kinetics in dichromophoric porphyrin–carbazole triphenylamine dyes influenced by more exposed radical cation orbitals.Chem. Sci. 7, 3506–3516.

Zhao J-X, Zheng Y-Z, Lu X-H, Chen J-F, Tao X, Zhou W. (2013). Characterizing the role of iodine doping in improving photovoltaic performance of dye-sensitized hierarchically structured ZnO solar cells. ChemPhysChem;14(9):1977–84.

Zhou B., Hayashi T., Hachiya K., Sagawa T. (2022). Preparation of Sb_2S_3 nanorod arrays by hydrothermal method as light absorbing layer for Sb_2S_3-based solar cells, Thin Solid Films, 757, 139389.

Zhou, Q., Wen, J. Z., Zhao, P., Anderson, W. A. (2017). Synthesis of vertically-aligned zinc oxide nanowires and their application as a photocatalyst, Nanomaterials, 7 (1), 9, 1-13.

Zhu, L., Li, Y., Zeng, W. (2018). Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gassensing properties, Appl. Surf. Sci, 427 (3), 281-287.

Znaidi, L. (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B, 174 (1-3), 18-30.