

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATKILI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN ELEKTRONİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI**

**Alper KARA**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Murat TOMAKİN**

**2. Danışman:**

**Yrd. Doç. Dr. Rasim Volga OVALI**

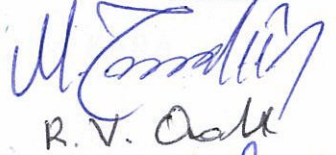




**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**


**RİZE 2014**

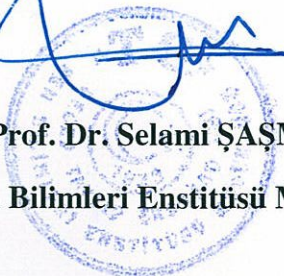
T.C.  
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKILI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN ELEKTRONİK  
ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI**

Bu çalışma, 08/12/2014 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, Soyadı	İmzası
Tez Danışmanı :	Doç. Dr. Murat TOMAKİN	
2. Danışman :	Yrd. Doç. Dr. Rasim Volga OVALI	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Hasan KARABULUT	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN	
Jüri Üyesi :	Yrd. Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU	

  
Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## ÖNSÖZ

Üniversite öğrenimim süresince, bilimsel katkılarıyla bana yardımcı olan, diğer birçok konuda beni teşvik ederek önümü aydınlatan ve hayatta gerek çalışmalarıyla, gerek kişiliğiyle örnek aldığım insanlardan biri olan değerli hocam Doç. Dr. Fedai İNANIR'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans dönemim boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen ikinci danışmanım Yrd. Doç. Dr. Rasim Volga OVALI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi tüm Fizik Bölümü hocalarına teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak her türlü desteği veren aileme en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım. Hayatta beni destekleyen tüm arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu yüksek lisans tezi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 112T771 nolu proje tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Saygılarımla

Alper KARA

## ÖZET

### KATKILI BOYA DUYARLI GÜNEŞ PİLLERİNİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

Boya duyarlı güneş pilleri, metal-oksit tabakasına boya molekülü tutuşturulması ile oluşan yapılardır. Bu tezin amacı, boya-duyarlı güneş pillerinde metal-oksit tabakasına yabancı atomlar katkılayarak pil verimliliğini arttıracak sistemler geliştirmektir. Boya duyarlı güneş pillerinin verimini etkileyen başlıca faktörler şunlardır: Boya molekülünün ışık absorpsiyonu yaptığı dalga boyu aralığı (Görünür bölge 400 – 800 nm),  $\text{TiO}_2$ , boya molekülü ve elektrolitin HOMO-LUMO seviyeleri ve yasak enerji aralıkları, boya molekülünün metal-oksit yüzeyine tutunma enerjisi, elektron enjeksiyon süreleri vb. Bu çalışmada, metal oksit tabakası bu tür pillerde genellikle kullanılan  $\text{TiO}_2$  malzemesi olarak ele alındı. Öncelikle,  $\text{TiO}_2$ 'in kararlı fazları olan anataz ve rutil yapılarının 3-boyutlu yığın hesapları gerçekleştirildi. Anataz fazı için yasak band enerjisi 2.0 eV, rutil fazı için 1.85 eV olarak hesaplandı. İkinci olarak bu fazların belirli yüzeylerinin yüzey geometrileri iyonik rahatlama metodları kullanılarak optimize edildi. Optimize edilen yüzeylerde kimyasal olarak aktif noktalardan başlanarak boya molekülü ilişitirildi ve benzer iyonik rahatlama metodları kullanılarak boya molekülünün en uygun bağlanma noktası belirlendi. Hesaplamalarda Boya molekülü olarak Boradiazaindacenes (BODIPY) tipi boyalardan belirli bir molekül kullanıldı. Bağlanma geometrilerinin literatürdeki benzer çalışmalarla uygun olduğu görüldü. Denge geometrilerini hesapladığımız bu yapıların  $\text{TiO}_2$  katmanına N, B, Nb, Al ve Zn gibi yabancı atom katkılanmasının güneş pili verimliliğine etkileri incelendi. Bu yabancı atom katkılanmalarının güneş pili verimine etkilerini görmek amacıyla elektron enjeksiyon süreleri hesaplandı (Anataz-boya molekülü sistemi bağlanma modlarına göre elektron enjeksiyon süreleri 4.7 fs, 5.1 fs, 5.9 fs ve 1.5 fs). Her bir katkılandırılmış yapı için sistemin durum yoğunluğu grafikleri çizildi. Bu grafikler üzerinden electron enjeksiyon ihtimalleri değerlendirildi. Tez kapsamında yapılan çalışmaların ülkemizde boya duyarlı güneş pilleri üzerinde çalışan deneysel gruplara ve şirketlere üretim aşamasından önce çok önemli öngörüler sağlayacağı düşünülmektedir. Bu proje TÜBİTAK 112T771nolu proje ile desteklenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{TiO}_2$ , Anataz, Rutil, DFT ve Boya Molekülü

## SUMMARY

### CALCULATION OF ELECTRONIC PROPERTIES OF DOPED DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Dye-sensitized solar cells are structures which consist of dye molecules are held to metal-oxides layer. The purpose of this study is to develop structures which will enhance the efficiency of solar cell by doping foreign atoms on metal-oxide layer in dye-sensitized solar cells. The main ones are these effecting efficiency of dye-sensitized solar cells: Wave length range that dye molecule absorb photon (Visible region 400-800nm), HOMO-LUMO levels of  $\text{TiO}_2$ , dye molecule and electrolyte and forgive band gaps, holding energy to metal-oxide layer surface of dye molecule, electron injection times etc. In this study the metal oxide layer was taken as the  $\text{TiO}_2$  (Titania) material which is generally used in these cells. First of all, three-dimension bulk calculations of  $\text{TiO}_2$ 's anatase and rutile phases were performed. Bonding energies were calculated for anatase phase 2.0 eV and rutile phase 1.85 eV. Secondly, the surface geometries of these phases were optimized using ionic relaxation methods. We determined the most energetically favourable structure of the system by embedding the dye molecules to certain chemically active points on optimized anatase or rutile surfaces. We used a specific type of molecule in Boradiazaindacenes (BODIPY) dye family as a dye in our calculations. The final geometries are in good agreement with the literature. Finally, we discussed the effect of doping of foreign atoms such as N, B, Al, Zn and Nb on the efficiency of dye-sensitized solar cells. Electron injection times were performed on the purpose of doping's effects of these foreign atoms to dye-sensitized solar cell efficiency can be seen. (Electron injection times for anatase-dye molecules system bonding modes 4.7 fs, 5.1 fs, 5.9 fs ve 1.5 fs). The density of states figures were plotted for each doped structures. Electron injection times were examined by way of these figures. We expect that the study will provide an important insight to the scientific groups and companies working experimentally on dye-sensitized solar cells before production level in our country. This thesis was supported by TUBITAK project number: 112T771.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , Anatase, Rutile, DFT and Dye Molecules

## İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLolar DİZİNİ.....	IX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri.....	1
1.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri.....	4
1.3. TiO <sub>2</sub> ve Özellikleri.....	7
1.4. Anataz ve Rutile Yüzeyleri.....	9
1.5. Boya Molekülü Tutunması ve Yüzey Özellikleri.....	11
1.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerine Yabancı Atom Katkılanması.....	17
1.7. BODIPY Boyaları.....	20
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	22
2.1. Yöntem(Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi-DFT).....	22
2.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	26
2.3. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	26
2.4. Pseudopotansiyel Metod.....	27
2.5. Bloch Teoremi ve K- noktaları Örgüsü.....	28
2.6. Düzlem Dalga (PW) Metodu.....	29
2.7. PAW metodu (Projector Augmented Wave Method) ve Hibrid Fonksiyoneller.....	30
2.8. Hibrit fonksiyoneller.....	31
2.8.1. B3LYP.....	31
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
3.1. Anataz Rutil ve Boya Molekülü İçin Temel Hesaplamalar.....	33
3.2. Anataz Fazı İçin Bağlanma Geometripleri.....	37
3.3. Sisteme Yabancı Atom Katkılamaları.....	42
3.3.1. Anataz Fazının Farklı Geometripleri için Azot Atomu Katkısı.....	42
3.3.2. Anataz Fazının Farklı Geometripleri için Boron Katkısı.....	44
3.3.3. Anataz Fazının Farklı Geometripleri için Alüminyum, Çinko Ve Niyobyum Katkılaması.....	46

3.3.4.	Rutil Fazı için Farklı Bağlanma geometrileri.....	51
3.3.5.	Rutil Fazının Farklı Geometrileri İçin Azot Atomu Katkısı .....	54
3.3.6.	Rutil Fazının Farklı Geometrileri İçin Alüminyum, Çinko ve Niyobyum Katkılması.....	57
3.3.7.	Rutil Fazının Farklı Geometrileri İçin Boron katkılması .....	61
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	63
4.1.	Genel yapı için sonuçlar .....	63
4.2.	Anataz-Boya Molekülü Sistemi İçin Sonuçlar.....	63
4.3.	Rutil-Boya Molekülü Sistemi İçin Sonuçlar .....	64
4.4.	Öneriler .....	65
5.	KAYNAKLAR.....	67
	ÖZGEÇMİŞ .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1.** Birim alan birim zamanda yeryüzüne düşen ışığın foton sayısının dalgaboyuna göre değişimi. 780nm civarındaki soğrulma  $O_2$ , 950 nm civarındaki soğrulma  $H_2O$  kaynaklıdır. Güneş enerjisinin büyük kısmı görünür ışık bölgesindedir. Noktalı çizim gelen tüm fotonların elektrik akımına dönüşmesi durumunda (kısa devre durumu) toplam fotoakımı göstermektedir. ....2
- Şekil 2.** Güneş pili tasarımlarının yıllara göre verimlilikleri (Nrel, 2013).....4
- Şekil 3.** Boya duyarlı güneş pillerinin tasarımı. Işığa duyarlı boya molekülleri gözenekli metal-oksit nanoparçacıklarına tutunmuş halde bulunurlar. İki elektrot arasında yük transferini sağlamak amacıyla elektrolit çözeltisi bulunur.....5
- Şekil 4.** Boya duyarlı güneş pillerinin enerji şeması. Şekilde uyarılmış elektronun izlediği yol 0, 1, 2, 3 ve 4 nolu prosesler ile, kayıp mekanizmaları ise 5, 6 ve 7 nolu prosesler ile gösterilmiştir. ....6
- Şekil 5.** Anataz ve rutile fazları ve örgü parametreleri .....9
- Şekil 6.** Anataz 101 yüzeyi ve yüzeydeki atomların koordinasyon numaraları ..... 10
- Şekil 7.** Rutile fazı (110) yüzeyi rahatlatma sonrası ilk duruma göre atom hareketleri. Gri küreler Ti atomları, içi boş daireler O atomlarını göstermektedir..... 11
- Şekil 8.** Anataz (101) yüzeyine bağlanan formik asit geometrisi. 2 ile gösterilen Oksijen atomu yüzeye tek-bağ yaparken, 1 ile gösterilen Oksijen ve yüzeydeki Oksijen arasında Hidrojen köprü yapıyor. Şekilde bağ uzunlukları da verilmiştir (Vittadini vd., 2000)..... 14
- Şekil 9.** Ana BODIPY molekülü ve bu tezde kullanılan işlevsel hale getirilmiş hali ....21
- Şekil 10.** Pseudopotansiyel ve pseudodalga fonksiyonu.....28
- Şekil 11.** Anataz fazı durum yoğunluğu. İletim bandı minimumu Ti 3d orbitallerinden, değerlik bandı maksimumu ise O 2p orbitallerinden oluşmaktadır. ....34
- Şekil 12.** Rutile fazının kısmi ve toplam durum yoğunlukları .....34
- Şekil 13.** a) İyonik rahatlatma sonrası ilüştirilmiş BODIPY molekülü b-c) İliştirilmiş molekülün HOMO-LUMO orbitalleri.....35
- Şekil 14.** İyonik rahatlatma sonrası a) anataz 101 ve b) rutile 110 yüzeyleri.....36
- Şekil 15.** Anataz (101) yüzeyine boya molekülü olası tutunma geometrileri. a) tek-dişli köprü modu b) çift-dişli H-ayrık mod c) tek-dişli kısaç H-ayrık modu d) tek-dişli H-ayrık modu.....38
- Şekil 16.** Anataz (101) yüzeyine çeşitli geometrilerde bağlanan modların Toplam durum yoğunluğu (siyah),  $TiO_2$  yarıiletken tabakanın durum yoğunluğu (kırmızı) ve boya molekülünün durum yoğunluğu (mavi) gösterilmektedir. A) En kararlı



yapı olan tek-dişli köprü modu b) çift-dişli H-ayrık mod c) tek-dişli kısaç H-ayrık modu d) tek-dişli H-ayrık mod.....	41
<b>Şekil 17.</b> TiO <sub>2</sub> matrisine katılanan N atomları pozisyonları.....	42
<b>Şekil 18.</b> En kararlı boya molekülü tutunma konfigürasyonunda, bağ yapan Titanyum atomunun çevresindeki O atomları ile N yerdeğişirmesi sonucunda oluşan 5 yapının durum yoğunlukları.....	44
<b>Şekil 19.</b> Boron katkısı sağlamak için yabancı atomların oksijen atomları ile yerdeğiştirildiği pozisyonlar. ....	46
<b>Şekil 20.</b> Katkısız ve B katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C, D ve E ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 3.11 deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. ....	48
<b>Şekil 21.</b> Alüminyum, Çinko ve Niyobyum atomlarının yerleştirildiği pozisyonlar.....	48
<b>Şekil 22.</b> Katkısız ve Al katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 21'deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.....	49
<b>Şekil 23.</b> Katkısız ve Zn katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 21 deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.....	50
<b>Şekil 24.</b> Katkısız ve Nb katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 21'deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.....	51
<b>Şekil 25.</b> Rutile 110 yüzeyine boya molekülü tutunma modları a) Çift-dişli H-ayrık mod b) Tek-dişli kısaç H-ayrık mod c) Tek dişli H-ayrık mod.....	53
<b>Şekil 26.</b> Rutile 110 yüzeyine olası Boya molekülü tutunma konfigürasyonları için kısmi ve Toplam durum yoğunlukları a) Çift-dişli H-ayrık mod b) Tek-dişli kısaç H-ayrık mod c) Tek dişli H-ayrık mod.....	54
<b>Şekil 27.</b> Rutile 110 fazına katılanan N atomu pozisyonları.....	55
<b>Şekil 28.</b> Rutile 110 fazına katılanan N atomunun 8 farklı geometri için kısmi ve toplam durum yoğunlukları.....	56
<b>Şekil 29.</b> Rutil-boya sistemine katılanan Alüminyum, Çinko ve Niyobyum atomlarının yerleştirildiği pozisyonlar .....	57
<b>Şekil 30.</b> Katkısız ve Al katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B ve C ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 29'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.....	59

- Şekil 31.** Katkısız ve Zn katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B ve C ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 29'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.....60
- Şekil 32.** Katkısız ve Nb katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B ve C ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 3.19'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.....60
- Şekil 33.** Rutil-boya sistemine B atomu katkılanan pozisyonlar. A ve B noktaları boya molekülünün yüzeyle bağlandığı noktalar, C ve D noktaları ise bunlara komşu O atomlarının olduğu noktalar olarak seçilmiştir. ....61
- Şekil 34.** Katkısız ve B katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 33'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir. A ve B grafikleri Ti ile yerdeğiştirme, C ve D grafikleri ise O ile yerdeğiştirme durumlarına aittir.....62

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> İkinci nesil pillerde ulaşılan en yüksek verimlikler (NREL tarafından onaylanan).....	3
<b>Tablo 2.</b> Hesaplanmış yüzey oluşum enerjilerinin kıyaslanması( $J/m^2$ ).....	10
<b>Tablo 3.</b> Anataz-boya kararlı konfigürasyonlarının tutunma enerjileri.....	40
<b>Tablo 4.</b> Rutile 110 yüzeyine boya moleküllerinin iyonik rahatlama sonrası kararlı tutunma geometrileri için tutunma enerjileri. ....	53
<b>Tablo 5.</b> Rutile 110 fazına katılan N atomları sonucunda oluşan konfigürasyonların O-Ti bağ uzunlukları .....	55

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri

Dünya nüfusunun ve ihtiyaçlarının artması hızlı bir endüstriyel yatırım artışına sebep olmuştur. Bu artış beraberinde oldukça yüksek enerji ihtiyacı doğurmuştur. 2000 yılı itibarıyla dünyanın ortalama enerji kullanımı 13 TW mertebesindedir. Kullanımın 2050 yılında 2-2,5 kat civarı artıp 28 TW seviyesine çıkması beklenmektedir (Hagfeldt vd., 2010). Bununla beraber fosil yakıtların öncelikle kullanımı küresel ısınma gibi çevresel sorunlara sebep olmuştur. Mevcut kullanım oranları dikkate alındığında dünya petrol rezervinin 50 yıl, doğalgaz rezervinin ise 60 yıl içinde tükeneceği öngörülmektedir. Fosil yakıtların hızla tükeniyor oluşu bilim ve teknoloji dünyasına alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Bu kaynakların yenilenebilir ve çevreye zararlarının asgari düzeyde olması aranan özellikleridir. Bu bağlamda güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrojen kaynaklı enerji üretimi gibi enerji kaynakları alternatif enerji kaynakları olarak karşımıza çıkmaktadır.

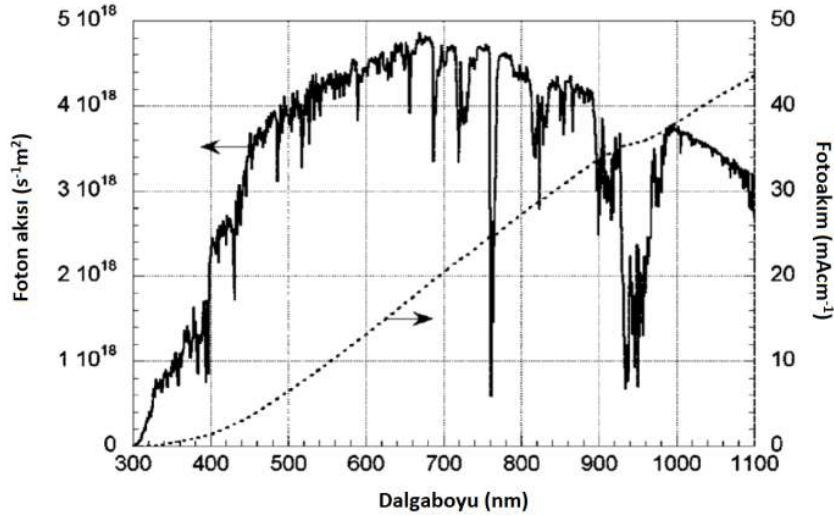
Güneş ürettiği toplam  $1,7 \times 10^5$  TW enerjinin dünyaya gelen kısmı 600 TW civarındadır. Işıma spektrumu 5800 Kelvin sıcaklığına sahip siyah cisim ışıması spektrumuna yakındır. X-dalgalarından radyo dalgalarına kadar geniş bir spektrumda dalga yarar. Yüksek enerjili morötesi ışınlarının büyük kısmı ozon tarafından emilir. Benzer şekilde havadaki su ve karbondioksit moleküllerinin soğurma frekanlarından dolayı güneş spektrumunun 900 nm, 1100 nm, 1400 nm, 1800 nm, 1900 nm ve 2600 nm dalga boylarında foton akısı oldukça düşüktür. Dünyada birim alana düşen toplam parlaklık ise  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  olarak hesaplanmaktadır. Spektrumdan da anlaşılacağı üzere bu enerjinin büyük kısmı görünür ışık kaynaklıdır. Görünür ışığın dalgaboyu 380 nm ile 780 nm arasında değişmektedir. Şekil 1 yeryüzüne düşen ışık için foton akısının dalgaboyuna göre dağılımını göstermektedir (Hagfeldt vd., 2010).

Güneş enerjisinden elektrik üreten cihazlara güneş pili adı verilmektedir. Güneş pili tasarımlarında verimlilik ve maliyet öncelikle optimize edilmesi gereken parametrelerdir. Güneş pili verimlilikleri foton – elektron salınımı verimliliği ya da güneş paneli verimliliği şeklinde tanımlanabilir. Örneğin, güneş enerji – elektrik enerjisi dönüştürme verimliliği şu şekilde tanımlanmıştır.

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (1.1)$$

$J_{sc}$  kısa devre fotoakım yoğunluğu,  $V_{oc}$  açık-devre potansiyel farkı, FF hücrenin doldurma faktörü ve  $P_{in}$  gelen ışık şiddetidir. Doldurma faktörü 0 ile 1 arası değerde olup, güneş pilinin birim alanda ürettiği maksimum güç ile ilişkilendirilir.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.2)$$



**Şekil 1.** Birim alan birim zamanda yeryüzüne düşen ışığın foton sayısının dalgaboyuna göre değişimi. 780nm civarındaki soğrulma  $O_2$ , 950 nm civarındaki soğrulma  $H_2O$  kaynaklıdır. Güneş enerjisinin büyük kısmı görünür ışık bölgesindedir. Noktalı çizim gelen tüm fotonların elektrik akımına dönüşmesi durumunda(kısa devre durumu) toplam fotoakımı göstermektedir.

Diğer bir verimlilik tanımı ise dış kuvantum verimliliği olarak adlandırılır. Bu verimlilik, tek-renkli ışık altında foto akım yoğunluğunun foton akısına oranı şeklinde hesaplanır (IPCE = incident photon to current conversion efficiency).

$$IPCE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} \quad (1.3)$$

Güneş pili modellerini genel olarak üç nesile ayırabiliriz. Birinci nesil piller kristalize – silicon temelli pillerdir. Piyasada kullanılan panellerin birçoğunda malzeme olarak k-Si kullanılır. Laboratuvar verimlilikleri %14-24 arasındadır. İkinci nesil piller amorf-silicon (a-Si), bakır indiyum galyum diselenide (CIGS) ve kadmiyum tellur (CdTe)

temelli pillerdir. İnce film teknolojisine dayalı bu piller c-Si pillerden daha düşük verimliliğe sahip olsalar da çeşitli altlıklar ile kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. Rapor edilen ikinci nesil pillerin verimlilikleri Tablo 1. de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** İkinci nesil pillerde ulaşılan en yüksek verimlilikler (NREL tarafından onaylanan)

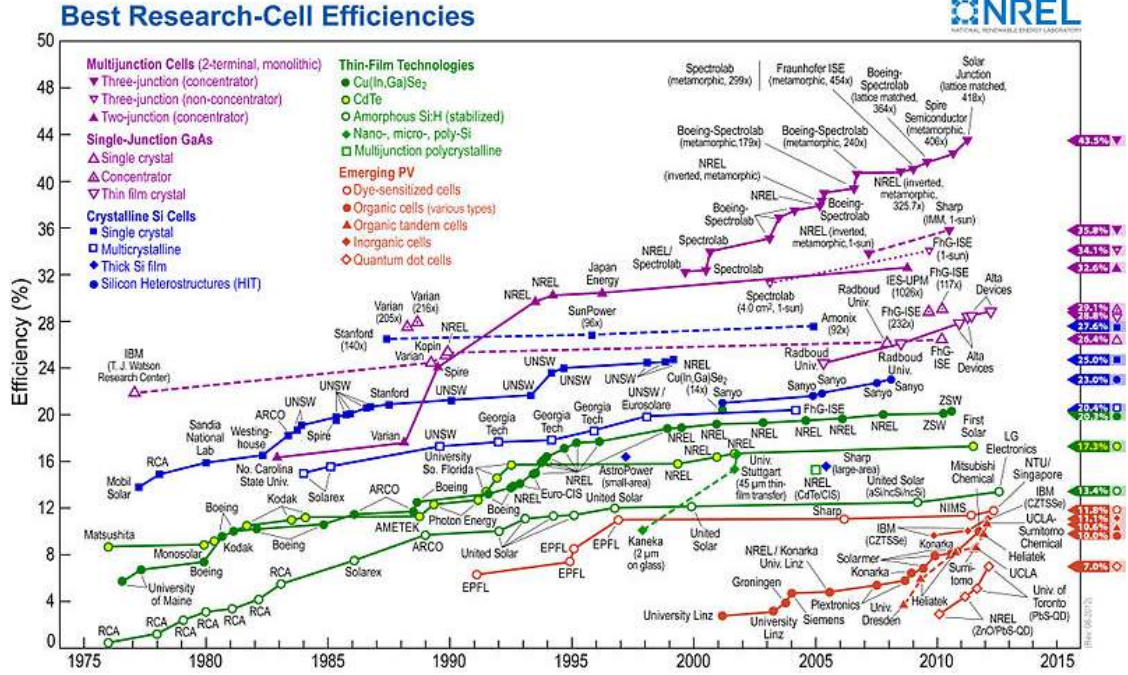
<b>Pil İçeriği</b>	<b>Laboratuvar Verimliliği %</b>	<b>Panel Verimliliği %</b>
a-Si (Wronski, 2000)	13,5	5-6
CdTe (First Solar Inc.)	20,4	17,0
CIGS (Zsv Lab, Bp Solar)	20,8	13

Birinci ve ikinci nesil piller tek – eklemli yapılara dayalı pillerdir. Bu nedenle foton etkileşimi sırasında tek elektron-deşik çifti oluşur. Foton enerjisinin yasak enerji aralığı enerjisinden fazla olan kısmı ısı enerjisine dönüşür. Bu durum birinci ve ikinci nesil pillerin verimliliğini sınırlar. Shockley-Queisser limitine göre güneş pili verimliliği maksimum %31 olabilmektedir (Shockley, 1961).

Üçüncü nesil güneş pilleri ise ikili ya da daha çok eklemli yapılardan oluşur. Laboratuvar ortamında bu tip piller ile %40'a varan verimlilikte fotovoltaiik malzeme üretimi başarmış olsa da bu piller çok-basamaklı sistemler olmaları nedeniyle maliyetleri oldukça yüksektir. Bu nedenle endüstriyel uygulamaları günümüzde yapılmamaktadır.

Şekil 2'de Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory – USA) tarafından yayımlanan güneş pili tasarımlarının verimlilikleri çeşide ve yıllara göre verilmektedir (Nrel, 2014).

Güneş pili tasarımlarının endüstriyel uygulamalarının gerçekleştirilebilmesi için düşük maliyette üretim, hafif panel üretimi, esneklik, güneş ışığına değişik açılardan alabilme, pil hammaddesinin bulunabilirliği, maliyetin kısa sürede geri dönebilmesi gibi özellikler geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Hagfeldt vd., 2010).



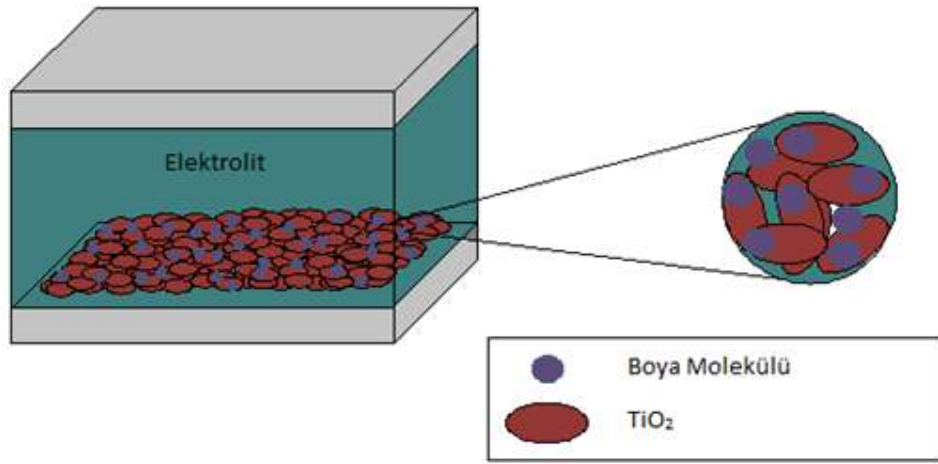
Şekil 2. Güneş pili tasarımlarının yıllara göre verimlilikleri (Nrel, 2013).

## 1.2. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) ise ikinci ve üçüncü nesil güneş pilleri arasında bir teknoloji olarak düşünülebilir. Daha önceden çeşitli çalışmalar bulunsa da, ilk kez yüksek verimliliğe sahip boya duyarlı güneş pilleri 1991 yılında Gratzel tarafından rapor edilmiştir (O'regan vd., 1991). Boya molekülü olarak Rutenyum kompleksi içeren bu ilk tip BDGP'nin verimliliği %7-8 olarak ölçülmüştür. Hemen ardından aynı grup tarafından N3 boyası adı verilen molekül kullanılarak sentezlenen pilin verimi 10% olarak rapor edilmiştir (Nazeeruddin vd., 1993). Bu yıldan sonra BDGPler üzerine yüzlerce çalışma yapılmış ve kısa bir süre önce en yüksek verimlilik %15 olarak açıklanmıştır (Burschka vd., 2013). Boya duyarlı güneş pillerinin diğer tasarımlara göre avantajı boya moleküllerinin ucuz bir şekilde elde edilebilmeleri, kolayca saflaştırılabilmeleri ve dolayısıyla ucuz maliyetlerle üretilebilmeleridir. Diğer pillere göre düşük verimliliğe sahip gözükselerde, ucuz maliyetleri göz önüne alındığında göreceli olarak yüksek verim sağlarlar.

Boya duyarlı güneş pillerinde ışık Emilimi, elektron transferi ve deşik transferi pilin değişik elemanları tarafından sağlanır. Genellikle orta büyüklükte (2nm – 50nm) gözeneklere sahip metal-oksit nanoparçacıklar üzerine boya molekülleri tutunmuş

haldedir. Bu nanoparçacıklar toplu halde topaklandırılıp ince film şekline getirilirler ve elektriği iletmeleri sağlanır. İnce film kalınlıkları ortalama 10µm, nanotopakların boyutları ise 10nm-30nm arasındadır. Ortalama boyutlu (18nm) bir nanoparçacık yüzeyinde yaklaşık 600 tane boya molekülü bulunur (O'regan ve Durrant, 2009). Kullanılan metal-oksitlerden en yaygını titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) olup ZnO,  $SnO_2$  ve  $Nb_2O_5$  gibi malzemelerde elektrot olarak kullanılan malzemelerdendir. Metal-oksit nanoparçacıklar ile karşı elektrot arasında genellikle organik çözelti olan iodide/triiodide ( $I/I^3$ ) bulunur. Boya duyarlı güneş pillerinin tasarımı Şekil 3'de gösterilmiştir (Hardın vd., 2012).

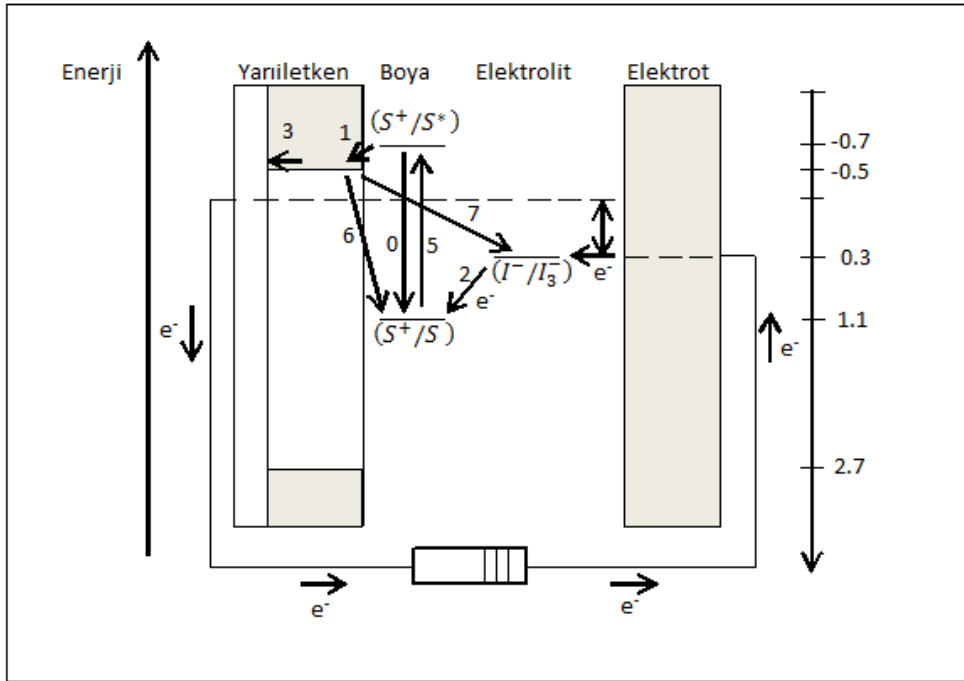


**Şekil 3.** Boya duyarlı güneş pillerinin tasarımı. Işığa duyarlı boya molekülleri gözenekli metal-oksit nanoparçacıklarına tutunmuş halde bulunurlar. İki elektrot arasında yük transferini sağlamak amacıyla elektrolit çözeltisi bulunur

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensiplerini açıklayan enerji şeması ise Şekil 4'de gösterilmiştir. Işık boya molekülünü uyararak değerlik elektronunu iletim bandına yükseltir. Bu elektron boya molekülünden metal-oksit iletim bandına aktarılır (Ardo ve Meyer, 2006). Boya molekülünün rejenerasyonu ise etrafını saran elektrolit tarafından redoks tepkimesi ile sağlanır (Hagfeldt vd., 2010). Iodide ( $I$ ) iyonlarının oksitlenmesi ile oluşan triiodide ( $I^3$ ) iyonu çözelti içinde hareket ederek genelde platinyum kaplı karşı elektrota gelirler. Burada döngü tamamlanarak oksitlenmiş  $I^3$  kaybettiği elektronu geri kazanır. Şekil 4 de, boya tarafından foton emilimi 0 ile, uyarılmış elektronun metal-oksit enjeksiyonu 1 ile, boya molekülünün rejenerasyonu 2 ile,  $I^3 - I$  elektron alışverişi ise 3 ile gösterilmiştir. Şekilde aynı zamanda kayıp mekanizmaları da 5, 6 ve 7 ile



gösterilmiştir. Bunlar sırasıyla, boya molekülündeki uyarılmış elektronun deşik ile tekrar-birleşimi (5), metal-oksite aktarılmış elektronun oksitlenmiş boya molekülü ile tekrar-birleşimi (6) ve metal-oksite aktarılmış elektronun oksitlenmiş  $I^{-3}$ iyonu ile tekrar-birleşimi (7) olarak açıklanır. Bu mekanizmalardan elektrolit yeniden birleşmesi sadece metal-oksit yüzeyi ile değil anot-elektrolit arayüzeyinde de gerçekleşebilir. Bu durumu engellemek amacıyla genelde anot yüzeyleri ince bir oksit film tabakası ile kaplanır. Tüm döngü kalıcı olmayan kimsiyal reaksiyonlardan oluşmuştur.



**Şekil 4.** Boya duyarlı güneş pillerinin enerji şeması. Şekilde uyarılmış elektronun izlediği yol 0, 1, 2, 3 ve 4 nolu prosesler ile, kayıp mekanizmaları ise 5, 6 ve 7 nolu prosesler ile gösterilmiştir.

Yapılan ölçümlere göre boya molekülünden metal-oksit nanoparçacıklara elektron enjeksiyonu zamanı femtosaniye büyüklüğündedir. Güneş pili uygulamalarında elektron transfer zamanı için üst sınır ise 20-100 femtosaniyedir (Miller vd., 1995). Elektron enjeksiyon süresini kısaltmak boya duyarlı güneş pili uygulamalarında kritik öneme sahiptir. Aksi takdirde uyarılmış elektronun deşik ile yeniden birleşmesi olasılığı artacaktır. Uyarılmış elektronun ortalama yaşam süresi (elektronun yeniden birleşmeden uyarılmış halde kaldığı süre) Ru – temelli boya moleküllerinde 20-60 ns olarak

ölçülmüştür (Hagfeldt ve Gratzel, 2000). Yükseltgenmiş boya molekülünün kaybettiği elektronu  $\Gamma$  iyonundan sağlama süresi ise mikrosaniye mertebesindedir.

Boya duyarlı güneş pillerinin verimliliği metal-oksit/boya/elektrolit sisteminin enerji seviyeleri ile yakından ilgilidir. Boya molekülünün HOMO(Highest occupied molecular orbital)/LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital) seviyeleri kabaca bu üçlü sistem içindeki boya molekülünün enerji seviyelerini açıklayabilir. Ancak yarıiletken yüzeye bağ yapmış ve elektrolit içerisinde bulunan molekülünün enerji seviyelerindeki kaymalar göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 4’de gösterildiği üzere yarıiletken elektrot ile karşı elektrot Fermi enerjileri arasındaki fark açık devre potansiyeli olarak adlandırılır ve boya duyarlı güneş pili verimliliği açısından büyük olması arzu edilir. Dejenere olmayan yarıiletkenler için Fermi enerjisi şu şekilde verilir.

$$E_F = E_c + k_B T \ln \left( \frac{n_c}{N_c} \right) \quad (1.4)$$

Denklemden  $E_c$  yarıiletken iletim bandı sınırı,  $n_c$  iletim bandı elektronları yoğunluğu,  $N_c$  iletim bandı durum yoğunluğu ve  $k_B T$  ise termal enerjidir. Dikkat edilirse  $E_c$  değerinin yüksek olması Fermi enerjisini yükseltmekte ve açıkdevre potansiyelinin artırmaktadır. Ancak boya molekülünden yarıiletken yüzeye elektron aktarımı boya molekülünün iletim bandından yarıiletken iletim bandına gerçekleştiğinden (iki enerji arasındaki farkı elektron enjeksiyon potansiyeli şeklinde adlandırılır) ve bu iki değer arasındaki fark elektron enjeksiyon zamanını kısıltacağından  $E_c$  değerinin düşük olması gerekir. Kısaca yüksek elektron enjeksiyon değeri ile yüksek açık devre potansiyeli arasındaki rekabeti  $E_c$  değeri etkiler. Yarıiletken metal-oksit parçacıkların yüzey geometrisi, yüzey yükleri ve yüzeye tutunmuş dipolar moleküller  $E_c$  değerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu amaçla genelde elektrolit çözeltiye 4-tert-butylpyridine (TBP) karıştırılır. Bu işlemin  $E_c$  değerini yukarı doğru kaydıracağı ve açıkdevre potansiyelini 0,26 V arttırdığı rapor edilmiştir (Boschloo vd., 2006).

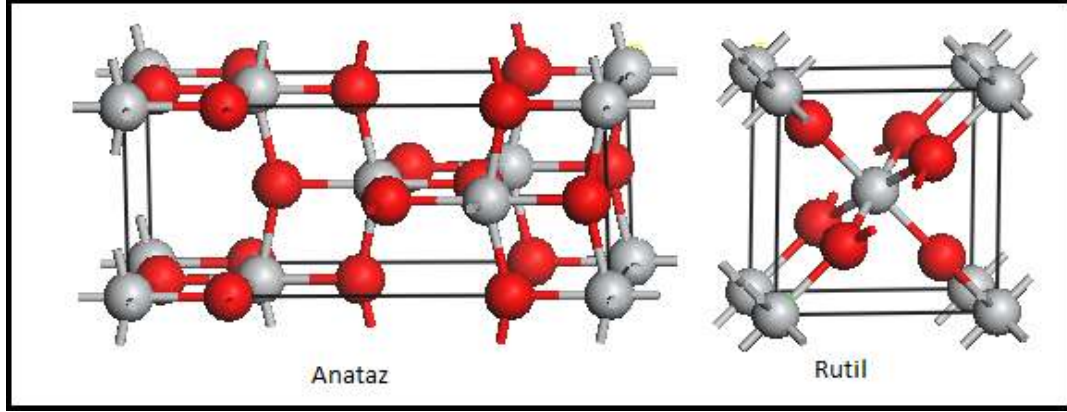
### 1.3. $\text{TiO}_2$ ve Özellikleri

Yarıiletken nanoparçacıklar için genelde Titanyum-Dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) malzemesi kullanılır.  $\text{TiO}_2$  kararlı yapısı, düşük maliyeti ve çevreye zararlı olmayan içeriği nedeniyle tercih edilmektedir (Diebold, 2003; Thompson ve Yates, 2006). Bu nedenle

son yıllarda bir çok bilimsel araştırmaya ve endüstriyel uygulamaya konu olmuştur. Çalışılan konuların arasında hidrojen üretimi, güneş pili uygulamaları, su arıtma, pigmentler, kendini temizleyen elbiseler, fotokataliz ve sensör uygulamaları sayılabilir (Wu vd., 1999).  $TiO_2$  malzemesinin yapısal olarak kararlı 3 fazı bulunmaktadır. Bunlar anataz, rutile ve brookite olarak adlandırılır. Termodinamik açıdan oda şartlarında kararlı fazı rutile'dir. Gerek anatazgerek rutile geniş band aralığına sahip yarıiletkenlerdir (3 eV rutile, 3,2 eV anataz). Yasak band aralığının genişliğinden dolayı  $TiO_2$  görünür ışık spektrumunun yalnızca ultraviole (420 nm) kısmını soğurabilmektedir. Halbuki güneş ışığı spektrumunun büyük kısmı (%70) görünür ışık bölgesindedir. Bu durum güneş pili uygulamalarında  $TiO_2$  malzemesinin verimini oldukça düşürmektedir. Yapılması gereken yasak bant aralığı değerini görünür ışığı soğurabilecek şekilde düşürmektir. Literatürde bu amaçla bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir.  $TiO_2$  yapısına C, N, F, P ve S gibi yabancı atomları eklenmesi, yer değiştirilmesi gibi çalışmalarla yasak band enerjisi düşürülmeye çalışılmıştır(Khan vd. 2002, Lıvraglı vd. 2006, Valentin vd. 2004, Valentin vd. 2005).

Boya duyarlı güneş pili uygulamalarında ise daha yüksek yasak enerji aralığı olması ve iletim bandı sınır değerinin yüksek olması sebebi ile metal-oksit olarak genelde anataz tercih edilir. Boya duyarlı güneş pillerinde rutile ve anataz yapılarının pilin verimliliğine etkilerini açıklamak amacıyla gerçekleştirilen çalışmada iki pilin de birbirine yakın açıkdevre potansiyeline sahip olduğu, ancak anataz iletim bandı sınırının diğerine göre 0,1 – 0,2eV yüksek olduğu rapor edilmiştir (Park vd., 2000). Dolayısıyla gözlemlenen fotoakım anataz için 30% fazla olmuştur.Aynı zamanda anataz yüzeyinin büyük olması ve tutunabilen boya molekülü sayısının fazla olması da anatazın daha yüksek verimliliğe sahip olmasını etkileyen pozitif faktörlerdir.

Anataz,  $TiO_2$ 'nin üç mineral formundan bir tanesidir ve doğada küçük ve keskin kenarlı kristaller halinde bulunurlar. Çeşitli uygulamalarda katalizör ve fotokatalizör olarak kullanılırlar (Hadjivanov ve Klıssurski, 1996). Tetragonal simetriye sahip anatazın uzay grubu  $I4_1/amd$  dir. Birim hücre örgü parametreleri  $a= 0,3782nm$  ve  $c= 0,9502 nm$  olarak ölçülmüştür (Burdett vd., 1987). Kararlı yapıda her Titanyum atomu 6 O atomu ile, O atomu ise 3 Ti atomu ile bağ yapar. Anataz direkt olmayan band aralığına sahiptir ve yasak band enerji değeri 3,2 eV dir (Beltran vd., 2006). Yüksek kırıcılık indisinden dolayı pigment malzemesi olarak boyalarda, diş macunlarında ve kozmetik alanlarında kullanılırlar.



Şekil 5. Anataz ve rutile fazları ve örgü parametreleri

Rutile,  $TiO_2$ 'nin üç mineral formundan termodinamik açıdan en kararlı olanıdır. Anataza benzer şekilde tetragonal simetriye sahip rutile'in uzay grubu  $P42/mnm$  dir. Birim hücre örgü parametreleri  $a= 0,4594nm$  ve  $c= 0,2959 nm$  olarak ölçülmüştür (Peters, 1989).

Benzer şekilde kararlı yapıda her Titanyum atomu 6 O atomu ile, O atomu ise 3 Ti atomu ile bağ yapar. Rutile'in yasak band enerji değeri 3,0 eV olarak ölçülmüştür (Mardare vd., 2000). Anataz ve rutile fazlarının hücre yapısı Şekil 5 te verilmiştir.

İki fazın band yapılarını incelediğimizde, ikisinin de indirekt band enerji geçişine sahip olduklarını görürüz. İki fazın yapısal olarak farkı Oksijen atomları rutile fazında altıgen sıkı paket (hcp) alt örgü konumlarında bulunurken, anataz fazında kübik sıkı paket altörgü konumlarında bulunmalarıdır. Her iki yapıda da değerlik bandı  $O2p$  orbitallerinden, iletim bandı ise  $Ti3d$  orbitallerinden oluşmaktadır.

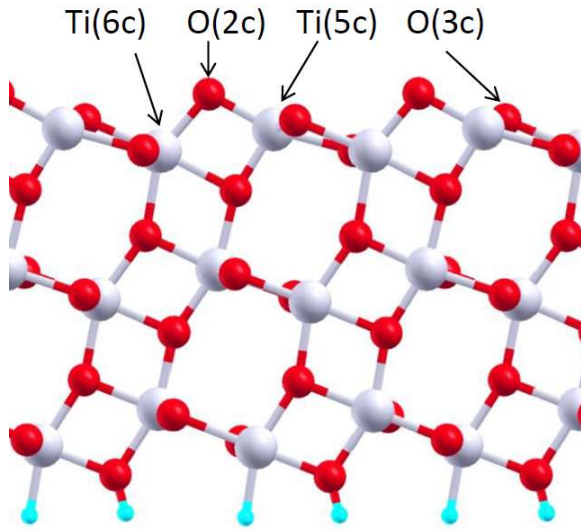
#### 1.4. Anataz ve Rutile Yüzeyleri

Boya molekülleri  $TiO_2$  yüzeylerine tutunduklarından anataz ve rutile fazlarının yüzeyleri birçok araştırmaya konu olmuştur. Anataz yüzeyleri içerisinde birçok yüzey teorik olarak çalışılmış ve yüzey enerjisi hesapları sonucu en kararlı yüzeyin (101) yüzeyi olduğu gösterilmiştir. Tablo 2'de yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) hesapları ile elde edilen yüzey enerjileri sıralanmıştır (Lazzerı vd., 2001). Benzer şekilde Vittadini vd. anataz fazının değişik yüzeylerinin kararlılığını ve kimyasal reaktivitesini incelemiştir (Vittadini vd., 2007). Buna göre de anataz fazının en kararlı yüzeyi (101) olarak görülmektedir. Deneysel olarak da benzer sonuç gösterilmiştir (Diebold,

2003). (101) yüzeyinde bir sıra altı-koordinasyonlu Ti atomları ve üç-koordinasyonlu O atomlarından oluşur. Yığın anataz fazı ile aynı koordinasyon numaralarına sahip olduklarından bu iyonlar yüzey reaktivitesine katkıda bulunmazlar. (101) yüzeyi en kararlı yüzey olduğundan kimyasal reaktivitesi en düşük yüzey olması da beklenir. Yüzeydeki pürüzlerin, bozuklukların ve kırılmaların yüzeyin kimyasal reaktivitesine büyük oranda katkı yaptığı düşünülmektedir (Vittadini vd., 2007). Örneğin yüzeydeki oksijen eksiklikleri reaktif noktalar oluşmasına sebebiyet verir. Anataz fazı yüzeyinde (101) rutil fazı yüzeyine (110) göre bu tür oksijen boşlukları oluşma oranı daha düşüktür (Herman vd., 2003).

**Tablo 2.** Hesaplanmış yüzey oluşum enerjilerinin kıyaslanması ( $J/m^2$ ).

Rutil	Anataz					
(110)	(101)	(100)	(001)	(103)f	(103)s	(110)
0,31	0,44	0,53	0,90	0,84	0,93	1,09

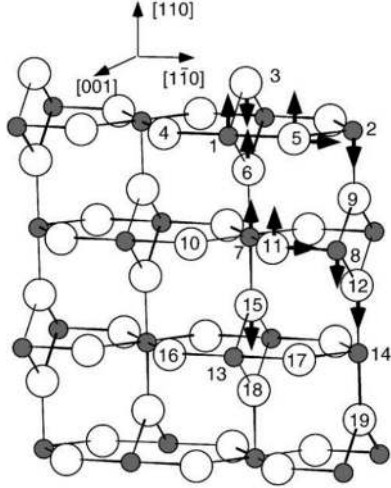


**Şekil 6.** Anataz 101 yüzeyi ve yüzeydeki atomların koordinasyon numaraları

Şekil 6'da ise anatase(101) yüzeyi ve yüzeydeki atomların koordinasyon numaraları verilmiştir. Rutile fazının (110) yüzeyi  $TiO_2$  yapısının en kararlı yüzeyidir. Rutil fazının (110), (100), (101) ve (001) yüzeylerinin karşılaştıran teorik hesaplamalar en kararlı yüzeyin (110) yüzeyi olduğunu bildirilmiştir. Ayrıca bu yapıların teorik

modellenmesinde çeşitli sayıda katmanlar hesaba katılmış ve yüzey etkileşimleri için en derindeki katman sabitlenmiş olmak şartıyla beş katlı yapının uygun olduğu bildirilmiştir (Perron vd., 2007).

Rutile (110) yüzeyi iki farklı tip Ti atomu içerir. (001) yönü boyunca bir sıra altı-koordine Ti atomları (yığın yapısında olduğu üzere), diğer sıra beş-koordineli Ti atomları olmak üzere sıralanmışlardır. Benzer şekilde Oksijen atomları da ana düzlemde üç-koordineli ve düzlemden dışarı olacak şekilde iki-koordineli olmak üzere sıralanmışlardır. Dışarı doğru olan Oksijen sırası yapısal olarak doygun olmadığından termal tavlama ile yüzeyden temizlenebilmektedirler. Yüzeyin yapısal olarak son hali Şekil 7’de verilmiştir (Diebold, 2002). Simetriden de anlaşılacağı üzere atomların genel hareketi yüzeye dik yöndedir. Atom hareketleri simetrik olduğundan birim hücre boyutlarında değişiklik olmaz. Yüzeydeki en belirgin yerdeğişiklikler, düzlem dışındaki O atomunun aşağı doğru hareketi, altı-koordineli Ti atomunun yukarı doğru hareketi ve beş-koordineli Ti atomunun aşağı doğru hareketidir. Literatürdeki değişik teorik hesaplamalar göre hareketler 0,1 Å- 0,2 Å civarındadır.



**Şekil 7.** Rutile fazı (110) yüzeyi rahatlama sonrası ilk duruma göre atom hareketleri. Gri küreler Ti atomları, içi boş daireler O atomlarını göstermektedir.

### 1.5.Boya Molekülü Tutunması ve Yüzey Özellikleri

Boya duyalı güneş pillerinde foton soğurulması ve ilk elektron uyarılması boya molekülü tarafından gerçekleştirilir. Doğada bulunan ve yapay olarak sentezlenen yüzlerce çeşit boya molekülünü boya duyarlı güneş pili uygulamaları için denenmiş ve

denenmeye devam etmektedirler (Hagfeldt vd., 2010). Bunlar arasında genel olarak metal kompleksler, porphyrinler, phthalocyanine tipi boyalar ve organik boyalar örnek verilebilir. Boya molekülü temelde aşağıda listelenen şartları sağlamalıdır:

- 1- Boya molekülünün soğurma spektrumu tüm görünür ışık bölgesini ve yakın kızılötesi bölgesini içermelidir.
- 2- Molekül  $TiO_2$  yüzeyine sıkı bir şekilde bağlanmalıdır. Bu bağlanma çeşitli tutunma kısımları ile gerçekleştirilir. En bilinen tutunma molekülleri karboksilik asit (-COOH) ve fosforik asittir ( $-H_2PO_3$ ) (Perron vd., 2007). Tutunma molekülünün çeşidi sistemin elektronik yapısını, dolayısıyla elektron enjeksiyon zamanı, elektron ömrü gibi anahtar parametreler üzerinde direkt etkilidir (Li vd., 2008).
- 3- Etkili elektron enjeksiyonu için boya molekülünün uyarılmış elektron enerji seviyesi tutunduğu yarıiletken yüzeyin iletim bandı sınır enerjisinden yüksek olmalıdır.
- 4- Boya molekülünün tekrar indirgenebilmesi için molekülün indirgenmiş elektron enerji seviyesi elektrolitin redoks potansiyelinden düşük olmalıdır.
- 5- Boya molekülü yüzeyde yığılmamalıdır. Diğer bir ifadeyle yüzeye düzenli bir şekilde bağlı olmalıdır.
- 6- Uzun vadeli kararlılık açısından boya molekülü elektrokimyasal ve termal olarak kararlı olmalıdır.

Literatürde çeşitli boya moleküllerinin ve basit organik moleküllerin  $TiO_2$  yüzeyleri ile etkileşimini inceleyen teorik ve deneysel bir çok makale mevcuttur (Mendive vd., 2008; Persson ve Lunell, 1999; Harberg vd., 2008; Xu vd.,2010; Bates vd., 1998).

Nilsing ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada pyridine organik boyasının  $TiO_2$  yüzeyleri ile etkileşimi incelenmiştir. Ele alınan yüzey anataz (101) yüzeyidir. Bu çalışmada tutunma grubu carboxylic asit ya da fosforik asit olacak şekilde hibrit-YFT hesapları gerçekleştirilmiş ve fosforik asit grubunun yüzeye daha güçlü tutunduğunu vurgulamışlardır. Bu çalışmada her iki tutunma grubu için tek bağlı tutunma (monodentate) ya da iki bağlı tutunma (bidentate) durumları incelenmiştir. Tek bağlı tutunmada oksijen atomu ile tek titanyum bağ yaparken, iki bağlı durumda oksijen atomu iki titanyum ile bağ yaparak molekülün yüzeye tutunması sağlanmıştır. Bu yapılarda tutunma enerjisi hesap edilerek tek bağlı yapıların daha sağlam bağlandığı

belirtmiştir. Durum yoğunlukları incelenmesi sonucu iletim bandı minimumu ile değerlik bandı maksimumu  $\text{TiO}_2$  yapısından gelen durumlardan oluşmuştur. Organik molekülün dolu bantları ise yasak bant aralığında dar tepeler şeklinde görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada elektron enjeksiyon zamanları hesaplanmıştır. Molekülün iletim bandının genişliğine bakılarak gerçekleştirilen hesaba göre carboxylic asit tutunma grubu ile bağlı sistemin elektron enjeksiyonu diğerine göre iki kat hızlıdır. İletim bandının geniş olması elektron transferinde avantaj sağlamaktadır (Nilsing vd., 2005). Benzer şekilde carboxylic asit grubu ile rutile (110) yüzeyine bağlı boya moleküllerinde elektron transfer zamanlarının 3 femtosaniyeden daha kısa olabileceği gösterilmiştir (Schnadt vd., 2002). Ancak teorik modellemeye dayalı hesaplamalar sonucu formik asit, propionic asit ve acrylic asit için sırasıyla 5 fs, 10 fs ve 35 fs değerleri öngörülmüştür (Persson vd., 2005).

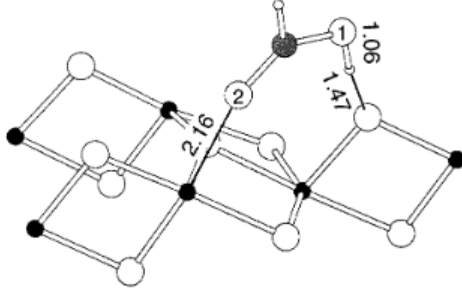
Nilsing ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında ise fosforik asit tutunma grubunun  $\text{TiO}_2$  yüzeyi üzerinde özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada carboxylic asit tutunma grubunun yüzeye yüksek elektron eşleşmesi (coupling) göstermesinden dolayı güneş pili uygulamalarında ideal olduğu, ancak uzun dönem sağlamlığının, özellikle su bulunan ortamda, yüzeyden kopmalar nedeniyle düşük olduğu belirtilmiştir. Alternatif olarak fosforik asit önerilmiştir. Bu çalışmada da çeşitli bağlanma durumları incelenmiş, bunlar yüzeyde formic asit olduğu durumla karşılaştırılmış ve fosforik asit tutanmasının bağlanma enerjisinin 30 kcal/mol değerinde daha sağlam olduğu ifade edilmiştir (Nilsing vd., 2005).

$\text{TiO}_2$  yüzeyinin boya molekülü tutma oranı (molar extinction coefficient) foton soğurulmasını etkileyen faktörlerden birisidir. Dolayısıyla yüzeye yerleşen boya moleküllerinin sayıca fazla olması güneş pili verimliliğini pozitif yönde etkiler. Genellikle boya moleküllerinin yüzeye yığılması tercih edilmez. Ancak bazen bu yığılmaların pozitif etkisi olabileceği de rapor edilmiştir (Pastore ve Angelis, 2009). Indoline tipi boya molekülleri ile gerçekleştirilen çalışmada özel bir konfigürasyon için soğurma spektrumunun genişlediği bildirilmiştir.

Vittadini ve ark. yaptığı bir çalışmada anataz (101) yüzeyine formik asit tutunması kuru ve su molekülü eklenmiş yüzeylerde incelenmiş ve tek-bağlı konfigürasyonun kuru yüzeyler için tercih edilir olduğu gösterilmiştir. Ancak bu yapıda H iyonu molekülün O atomu ile yüzeydeki O atomu arasında köprü durumunda kalmıştır. Şekil 8uygun



geometriyi göstermektedir (Vittadini vd., 2000). Formik asitin bu geometride bağlanma enerjisi 0,9 eV olarak hesap edilmiştir (Vittadini vd., 2007).



**Şekil 8.** Anataz (101) yüzeyine bağlanan formik asit geometrisi. 2 ile gösterilen Oksijen atomu yüzeye tek-bağ yaparken, 1 ile gösterilen Oksijen ve yüzeydeki Oksijen arasında Hidrojen köprü yapıyor. Şekilde bağ uzunlukları da verilmiştir (Vittadini vd., 2000).

Porphyrin temelli boya moleküllerinin rutile (110) yüzeyine bağlanması ve ana tutunma modları incelenmesi sonucu boya molekülünün yüzeye dik şekilde konumlandığı gösterilmiştir. Bu şekilde oluşturulan sistemlerin iletim bandına yükseltgenen elektronların konsantrasyonunu arttırdığı bildirilmiştir. Bader analizi sonucu boya molekülünden  $\text{TiO}_2$  yüzeyine yük transferi (O atomları için 1,84 e) gerçekleştiği gösterilmiş ve yük transferi ile daha sağlam bir tutunmanın mümkün olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda boya molekülünün iletim bandının  $\text{TiO}_2$  iletim bandı içerisinde yayılması boya- $\text{TiO}_2$  sisteminin çiftleşmesinin kanıtı olarak belirtilmektedir (Gomez vd., 2014).

Tutunma molekülü Carboxylic asit olan moleküllerin  $\text{TiO}_2$  yüzeyine bağlanma enerjileri incelendiğinde anataz (101) yüzeyi için 2 katman olduğunda dahi enerjinin yakınsadığı, ancak rutile (110) yüzeyi için yakınsamanın daha güç olduğu ve 5 katmana kadar yapının büyütülmesi gerektiği bildirilmiştir (Martsinovich vd., 2010). Anataz (101) yüzeyine tutunan molekül elektronik yapıyı çok değiştirmezken, rutile (110) yüzeyinde değişim daha belirgindir. Tutunan molekül durumları değerlik band sınırında belirirken,  $\text{TiO}_2$  durumları iletim bandında daha yüksek enerjilere doğru kaymaktadır.  $\text{TiO}_2$  yüzeyinin elektronik yapıya katkısı daha çok iletim bandının yüksek enerji kısmında, boya molekülünden kopan elektronların  $\text{TiO}_2$  yapısına girecekleri enerjilerde görülmektedir (Martsinovich vd., 2010). Teorik hesaplamalara dayalı bu çalışmada

çeşitli bağlanma geometrileri farklı hesaplama metodları ile incelenmiş ve PBE potansiyellerinin niteliksel olarak doğru sonuç verdiği vurgu yapılmıştır.

Yapılan bir çalışmada, formik, sitrik ve asetik asit'in rutile nanoparçacıklara tutunma özellikleri deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Bu çalışmada FTIR verileri dikkate alındığında saf formik asit için  $1729\text{ cm}^{-1}$  frekansında sinyal veren C=O esneme modunun,  $1509\text{ cm}^{-1}$  frekansına sahip antisimetrik ( $\text{COO}^-$ ) ve  $1416\text{ cm}^{-1}$  frekansına sahip simetrik ( $\text{COO}^-$ ) esneme modları şeklinde ikiye ayrıldığı ve bunun formik asitin  $\text{TiO}_2$  yüzeyine tutunduğunu vurguladığı belirtilmiştir. Bu iki mod arasındaki frekans farkının ise tutunma modunu işaret ettiği ve 2 Oksijen molekülünün 2 Titanyum ile bağ yaptığı modu işaret ettiği vurgulanmıştır. Tutunma potansiyeli hesapları da benzer durumu işaret etmekte ve yukarıda bahsedilen köprü modunun diğer modlara göre daha sağlam olduğu belirtilmiştir. (Ojamae vd., 2005).

Genellikle boya molekülünün yüzeye tutunması ile yapısının ve elektronik özelliklerinin çok fazla değişikliğe uğramadığı varsayılır. Serbest ve yüzeye bağlı boya moleküllerinin soğurma spektrumunda ufak farklılıklar gözlemlenmiştir. Ancak, boyametaloksit kompleksinin uzun dönem kararlılığında ve uyarılmış elektronun enjeksiyon spektrumunda yüzey özelliklerinin önemli olduğu örnekler bulunmaktadır (Kılsa vd., 2004; Galoppini, 2004). Örneğin boya molekülünün (catechol) soğurma spektrumunda yarıiletken-boya molekülü arasında yük transferine bağlı kaymalar gözlemlenmiştir (Persson vd., 2004; Wang vd., 2003; Duncan ve Prezhd, 2005).

Tachikawa vd. gerçekleştirdiği çalışmada ise CA-BODIPY (catechol eklentili boron-dipyrromethene) boyalarının su bulunan ortamlarda anataz (101) yüzeyini (001) ve (100) yüzeylerine göre tercih ettiği UV-VIS ve floresans ölçümleri SEM, TEM, XRD karakterizasyonları ile belirlenmiştir. Aprotik çözücüler içinde ise yüzeylere tutunma açısından fark görülmemiştir. Aynı zamanda boya moleküllerinin nano büyüklükteki  $\text{TiO}_2$  kümelerine mikro büyüklükteki kümelerden ve düz yüzeylerden daha sıkı tutunduğu rapor edilmiştir. Bu durum yüzey bozukluklarına da dikkat çekmektedir (Tachikawa vd., 2013). Yüzey bozukluklarının boya molekülünün tutunma kararlılığına pozitif etki ettiği bilirse de, yüzeydeki yüksek miktardaki bozukluğun elektron-deşik tekrar birleşme noktaları şeklinde davranacağı ve dönüşüm verimliliğini negatif etkileyeceği de rapor edilmiştir (Peter, 2007).

Bazı teorik çalışmalarda tutunma molekülünün çözüşük durumlarının enerjistik olarak tercih edildiği bildirilmiştir. Bu geometriye göre genelde H atomu tutunma

molekülünden koparak yüzeydeki diğer O atomlarına bağlanır. Molekülün geri kalan kısmı ise yüzeye 2-bağlı olacak şekilde bağlanır. Örneğin catherol ve su moleküllerinin  $TiO_2$  nanoparçacıklarına bağlanma geometrisi incelendiğinde moleküllerin yüzeydeki bozuk noktalara 2-bağlı bağlandığı görülmüştür. Hesaplanan yüzey enerjisi 25-30 kcal/mol civarındadır. Bu tür yüzey bozukluğuna sahip yapılara tutunan moleküller, elektronik yapıda daha yüksek oranda kırmızı kaymaya sebep olmaktadır (Redfern vd., 2003).

Yarıiletken yüzeye yapılacak değişiklikler fotoakımı ve dolayısıyla dönüşüm verimliliğini etkilemektedir. Örneğin  $TiO_2$  yüzeyi  $TiCl_4$  ile (O'regan vd., 2007) ya da yalıtkan (Palomares vd., 2003) ile kaplamak elektron ömrünü ve elektron iletim oranını artırmıştır.

Labat vd. nin gerçekleştirdiği çalışmada hybrid fonksiyoneller ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TD-DFT) hesaplamaları ile N3 tipi boya moleküllerinin kullanıldığı güneş pilinin verimliliği teorik olarak açıklanmaya çalışılmıştır (Labat vd., 2012). Temel olarak boya molekülünün tutunma şeklinin pilin elektronik özelliklerini ciddi şekilde etkilediği vurgulanmıştır. Pillerin durum yoğunlukları boya molekülünün LUMO seviyesinin yarıiletken iletim bandı sınırından 0,3 eV yukarıda, HOMO seviyesinin ise yasak enerji aralığındadır. Brillouin alanı merkezinde (Gamma noktası) değerlendirilen HOCO (highest occupied crystalline orbital) ve LUCO (lowest unoccupied crystalline orbital) seviyeleri arasındaki uzaysal ayırım elektron enjeksiyon zamanının azaltmasına ve elektron ömrünü uzamasına sebep olmaktadır. Boya molekülünün tutunması yarıiletken değerlik bandı sınırını yüksek enerjilere kaydırırken, iletim bandı sınırını düşük enerjiye kaydırır. Bu nedenle boya-yarıiletken sisteminin yasak enerji aralığı düşmektedir.

Boya duyarlı güneş pillerinin teorik hesaplamalarında uyarılmış durumların enerjilerini doğru hesaplayabilmek için niteliksel çözüm sunan klasik DFT yöntemleri yerine GW metodu kullanılması daha uygun sonuçlar verecektir. Bu metod kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda catechol molekülünün HOMO-LUMO seviyeleri yarıiletkene göre hesaplanmış ve molekülün BDGP uygulamaları için uygun olduğu bildirilmiştir (Marom vd., 2011).

Bunların yanısıra  $TiO_2$  yüzeylerine Li (Stashans vd., 1996; SanMıguel vd.,2001), Na (Murray vd., 1995; San Mıguel vd., 1998), Ce (Grant ve Campbell, 1997; Brause vd., 2000), Al (Carroll vd., 1994; Dake ve Lad, 1998; Dake vd., 1995), Hf (Diebold vd.,

1995), Va (Zhang ve Henrich, 1992), Nb (Gao vd., 1996), Cr (Sambrano vd., 1997), Fe (See ve Bartynski, 1994; Diebold vd., 1994), Ru (Rızzı vd., 1999; Rızzı vd., 1999), Co (Shao vd., 1994), Pt (Fischer vd., 1997), H (Gupel vd., 1983), H<sub>2</sub>O (Henrich ve Kurtz, 1981; Rocker ve Gopel, 1986; Pan vd., 1992; Suzukı vd., 2000; Fujino vd., 2001; Selloni vd., 1998, Fahmı ve Vinot, 1994; Bredow ve JUG, 1995; Herman vd., 2003), CO (Bondzie vd., 1999; Berko ve Solymosi, 1998; Bredow ve Pacchioni, 1999), O (Lu vd., 1995; Rusu ve Yates, 1997; Henderson vd., 1999; Langel, 2002), O<sub>2</sub> (Aschauer vd., 2010), N<sub>2</sub> (Rittner vd., 1998), C (Graciani vd., 2009), N (Graciani vd., 2007), NO (Lu vd., 1994), NH<sub>3</sub> (Roman vd., 1991; Roman vd., 1992; Guo vd., 2012), SO<sub>2</sub> (Smith vd., 1987) gibi birçok atomun ve molekülün bağlanma özelliklerini inceleyen teorik ve deneysel çalışmalar mevcuttur.

### **1.6. Boya Duyarlı Güneş Pillerine Yabancı Atom Katkılanması**

Boya duyarlı güneş pillerinin verimliliğini artırmak amacıyla yarıiletken TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklar içerisine değişik katkı atomlarının katkılanmasını inceleyen deneysel çalışmalar mevcuttur.

Yarıiletken TiO<sub>2</sub> tabakasına N atomları katkılanmasının pilin dönüşüm verimliliğini %5,01–7,27 arasında artırdığı rapor edilmiştir (Guo vd.,2011). Çeşitli N oranlarında katkılanmaları ele alınan çalışmada, en yüksek verimlilik artışı gösteren örneğin XRD analizleri sonucu %0,4 oranında N atomu içerdiği gözlemlenmiştir. Çalışılan BDGP’inde N katkılanması olmadan verimlilik %4,43 olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda çeşitli oranda N katıştırılan örneklerin fotoakım yoğunluğunu ciddi bir şekilde artmıştır (%9-46). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analizi sonucu ise O-Ti-N zinciri oluşumu belirlenmiştir. N/Ti molar oranının artışına bağlı olarak elektron ömrü (elektron deşik tekrar birleşmesi için geçen süre) artmaktadır. Aynı grubun diğer bir çalışmasında ise hazırlanan TiO<sub>2</sub> elektrotlara N katkılı amonyak, üre ve triethylamine kullanılarak sağlanmış ve amonyak kaynaklı katkılanma da %8,32 verimlilik sağlanmıştır (Guo vd., 2011). Aynı zamanda fotoakım yoğunluğu %36 civarında artmıştır. Bu durum N katkılanması ile boya moleküllerinin yüzeye tutunma oranının artması (yüzey alanının büyümesi) ve elektron iletiminin artışı ile açıklanmıştır. N katkılanmasının elektron difüzyon katsayısını artırdığı IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) analizi ile ortaya konmuştur (Xiang vd., 2011). Dolayısıyla N katkılı pillerde yük akımı

ve kısadevre fotoakım yoğunluğu katkısız pillere göre daha fazladır. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) analizi ile yarıiletken – elektrolit arayüzeyinde gerçekleşebilecek elektron-değişik birleşme oranları N katkılı piller için daha düşüktür. Bu durum da benzer şekilde fotoakımın ve açıkdevre potansiyelinin artmasına sebebiyet veren faktörlerden birisidir. Sonuç olarak Xiang vd.'nin çalışmasında N katkılı pillerin dönüşüm verimliliği %6,01 ölçülmüştür.

TiO<sub>2</sub> elektrotlara katkılanması denenen diğer bir atom Neobiyumdur. %5,0mol Nb katkısının pil dönüşüm verimliliğini, katkılama olmayan pile göre %18,2 artırdığı rapor edilmiştir (Lü vd., 2010). Nb katkılanmasının flatband potansiyelini yukarı çektiği, dolayısıyla elektron enjeksiyon oranını artırdığı Mott-Schottky kapasitans analizi yardımıyla rapor edilmiştir. Teorik olarak yarıiletken iletim bandına yayılmış Nb<sup>5+</sup> 4d<sup>0</sup> durumlarının uyarılmış elektronların transferini kolaylaştırmaktadır. Nb katkılanması yapılmış TiO<sub>2</sub> nanotelleri (Archana vd., 2010) ya da katkılı nanotüpler (Yang vd., 2011) kullanılarak BDGP sentezi de benzer şekilde saf örneklerle göre daha yüksek dönüşüm verimliliği sağlamıştır. IMPS ya da IMVS(Intensity modulated photovoltage spectroscopy) ile karakterizasyonu yapılan örneklerde katkılı yapıların elektron enjeksiyon zamanlarının kısaldığı ve elektron-deşik tekrar birleşme kayıplarının düştüğü bildirilmiştir. Nb atomları katkılanmanın boya-yarıiletken elektronik yapısını değişik katkı oranları için farklı şekillerde etkilediği rapor edilmiştir (Nikolay vd., 2011). Örneğin, %1,5mol oranında Nb katkılanmasında iletim bandı sınırı aşağı kaymakta ve açık devre akımı artmaktadır. %0,5–1,5mol aralığında ise Nb atomlarının durumları yasak band aralığında ortaya çıkmakta ve benzer şekilde açık devre akımı artmaktadır. Aynı zamanda %1,5mol altındaki katkılanmalarda Nb atomlarının Oksijen eksikliklerini tamamladığı ve bu nedenle yarıiletken Fermi seviyesinin aşağı kaydığı rapor edilmiştir.

Zn katkılı yarıiletkenlerin kullanıldığı BDGP'lerinde düşük katkı oranları için (%0.5) fotoakım artışına bağlı olarak verimliliğin %6,7 den %7,6 ya yükseldiği rapor edilmiştir (Huang vd.,2012). n-tipi katkılanmanın elektronik yapıyı değiştirdiğine vurgu yapılmış, Zn katkılanmasının boya tutunma oranını ya da elektron-boşluk rekombinasyon oranını ciddi bir şekilde etkilemediği bildirilmiştir. Zn katkılanması ile Fermi seviyesinin yüksek enerjilere kaydığı, tuzak durum yoğunluğunun azaldığı ve düşük şiddetli aydınlatmalarda (~11 mWcm<sup>-2</sup>) Zn katkılı pillerin (%0,4 Zn/Ti) veriminin katkısız pillere göre %23 arttığı bildirilmiştir (Wang ve Teng, 2009). Yüksek dejenere

orbitallere sahip n-tipi yarıiletkenlerde Fermi seviyesi iletim bandından yüksekte olabilmektedir. Bu durumda açıkdevre potansiyeli, iletim bandı sınır değeri ile elektrolit redox potansiyeli arasındaki farka eşit olacaktır ve bu değer n-tipi katkılamalı TiO<sub>2</sub> ve iodide/triiodide redoks çifti için maksimum 0,95 eV olarak hesaplanmıştır (Ogomi vd., 2006).

Tantalum katkılaması yapılan TiO<sub>2</sub> nanotelleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışmada açıkdevre potansiyeli teorik maksimuma yakın değerde (0,87 eV) ölçülmüştür (Feng vd., 2009).

Boya duyalı güneş pillerinin verimliliğine etkileyen faktörlerden birisi de doldurma faktörüdür. TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklara yabancı atom katkılaması doldurma faktörünü de etkilemektedir. Bu etki açıkdevre potansiyeline ve ideal faktör olarak isimlendirilen parametreye bağlı modellenmesi gerçekleştirilmiştir (Zhang vd., 2011). Buna göre doldurma faktörü Zn katkılaması için artmakta, W katkılaması için azalmaktadır. Aynı zamanda metal katkılamanın TiO<sub>2</sub> yüzeyinde değişimlere neden olduğu, bu değişimler nedeniyle de açık devre potansiyelinin ve kısa devre akımının değiştiği rapor edilmiştir (Ko vd., 2004). Al katkılaması sonucu yüzey bozukları azalırken, W katkılaması ile yüzey bozukluk durumları fazlalaşmıştır. Bununla birlikte Al katkılaması ile açık devre potansiyeli artarken kısa devre akımı azalmıştır. W katkılaması tam tersi sonuçlar doğurmuş, en yüksek dönüşüm verimliliği Al+W katkılaması ile sağlanmıştır. Benzer bir çalışmada ise W katkılaması ile kısa devre potansiyeli artarken, açık devre potansiyeli değişmemiştir. En yüksek verimlilik %0,2W katkı oranında %9,1 ölçülmüştür (Zhang vd., 2011).

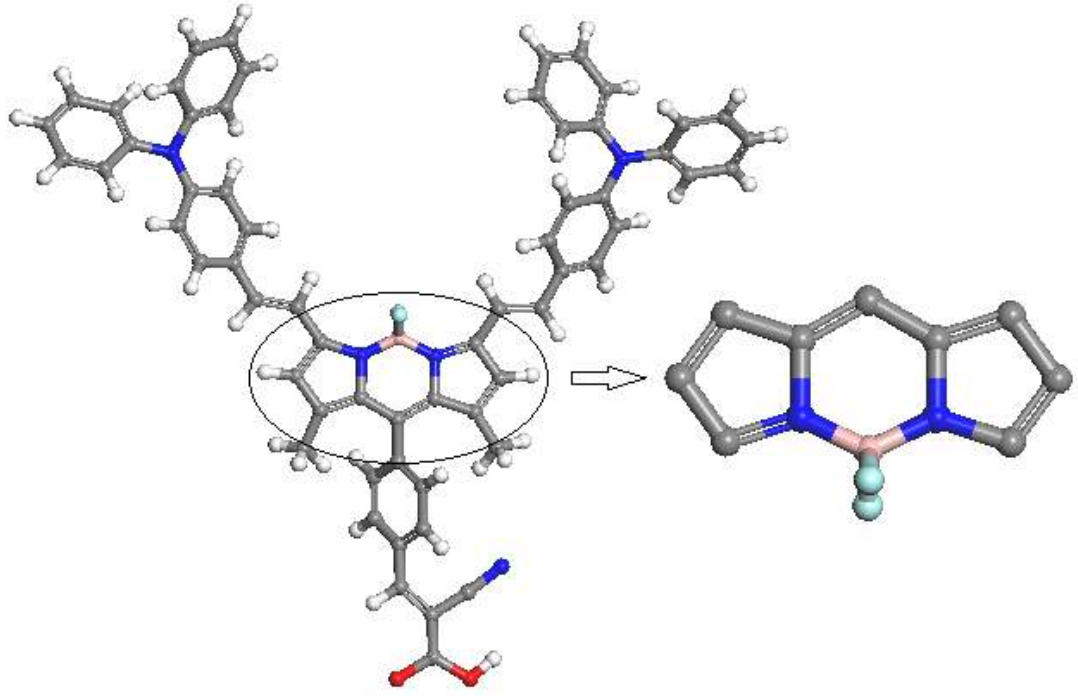
Bakır atomu ile katkılama ise pil verimliliğini düşürmüştür (Navas vd., 2012). XRD analizleri sonucu yarıiletken içinde bakırın CuO şeklinde kristalleştiği, bunun sonucunda ise yarıiletken yasak band enerjisinin %10 azaldığı belirtilmiştir. Bu durum aynı oranda açık devre potansiyelini artırsa da, kısa devre akımı CuO kristal yapısı nedeniyle azalmıştır. Sonuç olarak verimlilikte artış sağlanabilmesi için negatif etkilerin azaltılması gerektiği belirtilmiştir.

Metal olmayan katkılamalardan İyot (I) katkılaması sonucu verimlilik %7,0–10,0 seviyesinde elde edilmiştir (Hou vd.,2010). TiO<sub>2</sub> parçacıklara Kalay katkılaması da %12,1 verimlilik artışına neden olmuştur (Duan vd., 2012). Sadece metaller değil metal nanoparçacıklar ile katkılandırma da güneş pili verimini artıran faktörler arasındadır. Gümüş nanoparçacıklar ile katkılanan TiO<sub>2</sub> nanofiberlerden üretilen pilin verimi

katkısız pile göre %25 artmıştır (Li vd., 2011). Görünür ışık civarında alınan soğurma spektrumu katkılanan yapının daha yüksek oranda gelen ışığı soğurduğunu göstermiştir. Bu durum gümüş nanoparçacıklar tarafından indirgenen plasmon-yükseltimli soğurma ya da elektrotta gümüş iyonları nedeniyle daha hızlı elektron aktarımı durumları ile açıklanmıştır.

### **1.7. BODIPY Boyaları**

Boya duyarlı güneş pillerinde verimliliği artırmak amacıyla şimdiye kadar yüzlerce boya molekülü denenmiştir. BORON-DI-PYRROTMETHENE (diğer adıyla BODIPY) molekülleri dipyyromethene kompleksi ve genellikle iki flor atomu iliştirilmiş bor atomundan oluşan (ana molekül yapısı) florasan tipi boya moleküllerinin genel adıdır. BODIPY boyaları yüksek doldurma oranları, yüksek kuvantum verimi, yüksek fotokararlılık gibi özelliklerinden dolayı lazerlerde, biyolojik sistemlerde, sensör uygulamalarında ve güneş pillerinde kullanılmaktadırlar (Ulrich vd., 2008; Loudet ve Burgess, 2007). Diğer boya komplekleri gibi ana moleküle iliştirilen kimyasal bileşiklerle daha işlevsel hale getirilebilirler. İliştirilmemiş ana BODIPY molekülü ilk kez 2009 yılında sentezlenmiştir (Schmitt vd., 2009). Genellikle yüksek molar sönüm katsayısına sahiptirler ( $70000-80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Bu tip boya moleküllerinden bir tanesi E. Akkaya ve grubu tarafından çalışılmış ve oldukça iyi çekici sonuçlar elde edilmiştir (Ela vd., 2009). 400 nm – 800 nm arası neredeyse sabit foton-akım dönüşüm oranı rapor edilmiştir. Bu oran 750 nm civarında %22 olarak ölçülmüş ve değerin organik boyalar arasında yakın kızıl ötesi bölgede ölçülen en yüksek değer olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla incelenen boyanın görünür ve yakın kızıl ötesi bölgede çalışabilecek güneş pili tasarımında kullanılabileceği vurgulanmıştır. Ancak sabit foton-akım dönüşüm oranının  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde elektron kümelenmesine işaret ettiği belirtilmiştir. Ana BODIPY molekülü ve bu tezde kullanılan işlevsel hale getirilmiş biçimi Şekil9'da gösterilmektedir.



**Şekil 9.** Ana BODIPY molekülü ve bu tezde kullanılan işlevsel hale getirilmiş hali



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Yöntem (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi-DFT)

Katıların fiziksel ve kimyasal özellikleri çok-parçacık Schrödinger dalga denklemi çözülerek elde edilen dalga fonksiyonu vasıtasıyla elde edilir. Genel bir sistem P kadar çekirdek N kadar elektron olması durumunda  $3N+3P$  kadar serbestlik derecesine sahiptir. Çok az parçacık içeren bazı yapıların dışında Schrödinger dalga denkleminin kesin çözümü günümüz ileri bilgisayar teknolojileri ve hesaplama teknikleri ile dahi yapılamamaktadır. Bunun sebebi iki madde ile açıklanabilir: a) Schrödinger dalga denkleminin kolay bir şekilde birbirinden bağımsız denklemlere indirgenememesi, b) yapıyı oluşturan parçacıkların farklı istatistiklere uyması (örneğin, elektronlar fermiyonik özellik gösterirken atom çekirdekleri fermiyon, bozon ya da ayırt edilebilir parçacık özelliği gösterebilirler). Dolayısıyla Schrödinger dalga denklemi bazı basitleştirmeler ve yaklaşımlarla çözülür. En genel hali ile çok-parçacıklı bir yapıya ait Hamiltonyan şu şekildedir.

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

=  $T_N + T_e + V_{NN}(R) + V_{ee}(r) + V_{Ne}(R, r)$ .

Denklemden  $M_I$  ve  $m$  çekirdek ve elektron kütlelerini,  $R_I$  ve  $r_i$  çekirdek ve elektron pozisyonlarını,  $Z_I$  ise çekirdek yüklerini belirtmektedir. Formülde ilk iki terim kinetik enerjileri, diğer terimler sırasıyla çekirdek-çekirdek, elektron-elektron ve çekirdek-elektron Coulomb etkileşimlerinden doğan potansiyelleri göstermektedir. Genel olarak Schrödinger dalga denklemi ise şu şekildedir.

$$H\Psi_i(r, R, t) = E_i\Psi_i(r, R, t). \quad (2.2)$$

Bu oldukça karışık çok-parçacık problemini basitleştirmek amacı ile kullanılan ilk yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir. Çekirdek ile elektronlar arasında

büyük kütle farkından dolayı çekirdeğin hızı elektronlara göre oldukça düşüktür. Bu durum nükleer ve elektronik hareketlerin zaman skalalarının birbirinden çok farklı olması olarak da açıklanabilir. Nükleer dalga fonksiyonu Coulomb etkileşmelerinden dolayı zamanla değişim gösterecek şekilde elektronik dalga fonksiyonu nükleer harekete çok hızlı yanıt vererek kendini ayarlar. Sonuç olarak genel dalga fonksiyonu şu şekilde faktörize edilir:

$$\Psi_i(r, R, t) = \Theta_m(R, t)\Phi_m(R, r). \quad (2.3)$$

Denklemden terimler nükleer ve elektronik dalga fonksiyonlarını temsil etmektedirler.  $m$  herhangi bir öz durumu temsil etmesine rağmen birçok uygulamada temel durum olarak ele alınır. Bohr-Oppenheimer yaklaşımı ile faktörize edilen genel dalga denklemi Schrödinger denkleminde yerine konularak elektronik ve nükleer dalga denklemleri elde edilir.

$$[T_N + V_{NN}(R)]\Theta_m(R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Theta_m(R, t) \quad (2.4)$$

$$[T_e + V_{ee}(R) + V_{Ne}(R, r)]\Phi_m(R, r) = \epsilon_m(R)\Phi_m(R, r) \quad (2.5)$$

İyon dinamiğindeki kuantum etkilerini ihmal edersek nükleer Schrödinger denklemi klasik Newton hareket denklemi vasıtasıyla çözülebilir. Sonuç olarak çekirdek üzerindeki kuvvetler çekirdek-çekirdek etkileşimlerinden kaynaklanan kuvvetler ile elektronik toplam enerjinin hesaplanması ve Hellmann-Feynman teoremi sonucu elde edilecek kuvvet teriminin toplamı şeklinde bulunur. Hellmann-Feynman teoremine göre elektronik toplam enerjinin türevi elektronik Hamiltonyan türevinin beklenen değerine eşittir ve şu şekilde verilir.

$$\nabla_I \epsilon(R) = \langle \Phi_0 | \nabla_I H_e(R) | \Phi_0 \rangle \quad (2.6)$$

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (density functional theory – DFT) hesaplarında sistemlerin denge durumları iyonlar üzerinde etki eden kuvvetlerin hesaplanması sonucunda bulunur. Elektronik toplam enerji hesaplandıktan sonra iyonların üzerlerindeki kuvvetler hesaplanır. Bu kuvvetlere göre iyonlar hareket ettirilerek hesap

tekrar edilir. Bu prosedür yinelemeli olarak iyonların üzerindeki kuvvetler belirlenen dereceye ininceye kadar devam eder. Elektronik dalga denkleminin çözümü için ilk ortaya atılan teoriler Hartree ve Hartree-Fock teorileridir. Hartree methoduna göre elektronik dalga fonksiyonu tek-elektron dalga fonksiyonları şeklinde yazılabilir ve her elektron iyonların ve diğer elektronların oluşturduğu etkin potansiyel etkisi altındadır. Efektif potansiyeldeki diğer elektronlardan kaynaklanan terim ortalama alan teorisi kullanılarak hesap edilir. Hartree-Fock metodunda dalga fonksiyonun antisimetrik yapısı teoriye dahil edilir. Elektronik dalga fonksiyonu elektronların pozisyonunu ve spin bileşenlerini içerecek şekilde tek-parçacık determinantı (Slater determinantı) şeklinde ifade edilir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ise 1964-1965 yıllarında Walter Kohn ve Lu Jeu Sham tarafından geliştirilmiş, 40 yılı aşkın süredir çok-parçacıklı sistemlerin elektronik ve mekanik özelliklerini belirlemeye yarayan temel teoridir. Teorinin ana noktası bahsedilen özellikleri belirlemek amacıyla çok-parçacık dalga fonksiyonunu kullanmak yerine elektron yük yoğunluğu fonksiyonellerini (kelime anlamı olarak bir fonksiyonun fonsiyonu anlamı taşır) kullanmasıdır. Diğer bir ifadeyle toplam temel durum enerjisi elektron yük yoğunluğunun yegane fonksiyonelidir. Teori bu anlamda temel durum teorisi gibi gözüksede uyarılmış durumlar için geliştirilen yaklaşımlar mevcuttur. Kohn-Sham toplam enerji fonksiyoneli şu şekilde ifade edilir:

$$E[\Phi_i] = 2 \sum_i \int \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \Phi_i dr + \int V_{\text{ext}} \rho(r) dr + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{\text{XC}}[\rho(r)] \quad (2.7)$$

Denklemdaki terimler sırasıyla kinetik enerji, dış potansiyelden kaynaklanan enerji, elektron-elektron Coulomb etkileşiminden kaynaklanan enerji ve değişim-korelasyon enerjisi olarak verilmiştir. Bütün kuvantum çok-parçacık etkileri bu terimin içine dahil edilmiştir. Denklemdaki  $\rho(r)$  elektron yük yoğunluğu olup şu şekildedir.

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (2.8)$$

2 faktörü spin durumlarından kaynaklanmaktadır. Tek-parçacık Kohn-Sham denklemi aşağıdaki gibi yazılabilmektedir.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  elektronların gördüğü dış potansiyeli belirtmektedir.  $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$  ise Hartree potansiyeli olup şu şekilde ifade edilir.

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

Değişim-korelasyon potansiyeli ise

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.11)$$

ifadesiyle tanımlanır. Kısaca anlatmak gerekirse Kohn-Sham denklemleri birbirleriyle etkileşimde bulunan elektron sistemi problemini etkileşimde bulunmayan tek-elektron dalga denklemlerine dönüştürür. Diğer elektronların Coulomb etkileri Hartree terimi ile kuvantum etkileri ise değişim-korelasyon terimi ile ifade edilir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplarının hassaslığı değişim-korelasyon teriminin ne kadar doğru tanımlanabildiği ile alakalıdır. Bu bağlamda yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation – LDA), genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (generalized gradient approximation – GGA) gibi yaklaşımlar mevcuttur.

Hibrit fonksiyoneller ise belli oranda Hartree-Fock değişim enerjisi (exact exchange) ile LDA ve GGA değişim enerjilerinin karıştırılmaları ile oluşturulurlar. Birçok sistemin yapısal ve elektriksel özelliklerini daha iyi tahmin ettikleri bilinmektedir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda dalga fonksiyonlarının bir temel küme ile açılması gerekmektedir. Bu tezde kullanacağımız VASP kodu temel küme olarak düzlem dalgalarını kullanmaktadır. Düzlem dalgaları nükleer pozisyona bağlı olmadıklarından ve aynı küme değişik tip atomlara uygulanabildiğinden DFT hesaplarında tercih edilmektedirler. Bir dalga fonksiyonun temel küme ile ifade edilebilmesi için gerçekte sonsuz sayıda düzlem dalgası kullanılması gerekir. Ancak yüksek kinetik enerjiye sahip düzlem dalgaları toplam enerjiye çok fazla katkı vermez. Dolayısıyla DFT hesaplarında enerji kesim değeri ( $E_{\text{cutoff}}$ ) belirlenir. K-noktaları örneklendirmesi ise Monkhorst-Pack paketi kullanılarak (birinci Brillouin bölgesinde eşit aralıklarla k-noktaları belirler) yapılacaktır.

## 2.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), yoğunluk fonksiyoneli teorisinde değiş-tokuş korelasyon potansiyelini yaklaşık olarak modellenmesinde kullanılan ilk yaklaşımdır. Bu yaklaşım literatüre Kohn ve Sham tarafından tanıtılmıştır (HOHENBERG vd., 1964) LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve bu elektron yoğunluğunu Homojen Elektron Gazı yük yoğunluğunu kullanarak hesaplar (KOÇ vd., 2010). Homojen elektron gazının kinetik ve değiş-tokuş enerji yoğunlukları aşağıdaki gibi kullanılır,

$$T(\rho) = 2,87 \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

ve

$$E_x[\rho] = 0,74 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Bu sonuçlar kolerasyon-değişim enerjisinin homojen olmayan bir sistem olarak temsilinde bir hayli anlamlıdır (Harrison vd., 2006). Buradan LDA'da değişim-korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

olarak yazılır. LDA yaklaşımı homojen sistemlerde iyi sonuç vermesinin yanı sıra kimyasal eğilimler hakkında da doğru sonuç verirken yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği ve öz uyumlu alanın önemli olduğu atomik sistemlerde yetersiz kalmaktadır (KOHANO vd., 2003).

## 2.3. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA), yerel yaklaşımların yetersiz kaldığı yoğunluk değişiminin büyük değerlere sahip olduğu durumlarda kullanılır. GGA Kohn ve Sham'ın orijinal çalışmasında öne sürölmüş Herman ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Herman vd., 1969) GGA'nın en basit formunu ifade eden denklem,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho)d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirilmiştir. Bunlar arasında Becke (Becke vd., 1988), Perdew (Perdew vd., 1986) (BP), Lee-Yang-Parr (LEE vd., 1991), Perdew ve Wang (Perdew vd., 1992), Perdew ve Vasko (Perdew vd., 1992), Zhang ve Yang (Zhang vd., 1998) ve Perdew-Burke ve Ernzerhof (Perdew vd., 1996) (PBE) örnek olarak verilebilir. Perdew ve arkadaşları tarafından (Perdew vd., 1986;Becke vd., 1988; Perdew vd., 1992; Srivastava vd., 1990 ve Perdew vd., 1996) katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımının eksikliklerini başarılı bir biçimde gidermiştir.

GGA'da değiş-tokuş korelasyon enerjisini bir  $F_{xc}$  faktörünü yerel yoğunluk yaklaşımı üzerine ekleyerek

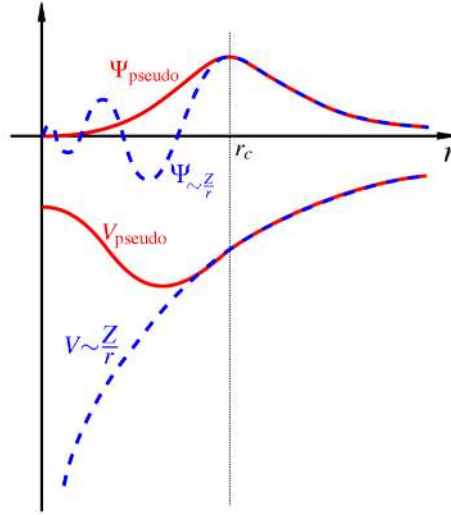
$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}F_{xc}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edebiliriz. GGA yaklaşımı bant enerjisi ve atomik enerjilerde, bağ uzunlukları ve açılarda, bant enerjisi dışındaki yarıiletkenlerde LDA'ya göre daha genelde daha iyi sonuçlar verir (KOHANO vd., 2003).

## 2.4. Pseudopotansiyel Metod

Pseudopotansiyel ya da etkin potansiyel detaylı potansiyele sahip sistemleri basit şekilde modelleyebilmek amacıyla kullanılan bir yaklaşımdır. Bir atom; çekirdek, çekirdeğe bağlı elektronlar ve değerlik elektronları olmak üzere üç bölümde incelenebilir. Çekirdek ve çekirdeğe bağlı ele alınan elektronlar pozitif yüklü iyon şeklinde davranır. Buradaki elektronların çekirdeğe sıkı şekilde bağlı ve çevredeki atomlarla oluşturulan bağlara katkı yapmadığı öngörülür. Bu çekirdek-elektron sistemi iyon merkezi ya da iyon kuru şeklinde isimlendirilmektedir. Değerlik elektronları ise çekirdeğe uzaktırlar. Pseudopotansiyel yaklaşımına göre, böyle bir sistemin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken iyon korları hiç bir rol oynamaz. Başka bir deyişle katıların pekçok fiziksel özellikleri, kor elektronlarından daha fazla değerlik elektronlarına bağlıdır. Pseudopotansiyel metoda göre atomdaki elektronların oluşturduğu potansiyelden çekirdeğe bağlı elektronların oluşturduğu potansiyel çıkartılırken, değerlik elektronlarının potansiyeli çekirdek bölgesinde daha az salınım yapacak bir potansiyelle değiştirilir. Elektronlar Fermi istatistiğine sahip olduklarından dalga fonksiyonları birbirine dik olmalıdır. Bu dikliği

sağlamak gerektiğinden değerlik elektronları dalga fonksiyonları bir çok salınım yaparlar (bkz. Şekil 10). Bu şekilde bir dalga fonksiyonunu tam olarak ifade edebilmek için oldukça fazla sayıda düzlem dalgası kullanılması gerekir. Bu ise hesapların büyümesine ve uzamasına sebep olur. Pseudopotansiel metodu ile değerlik elektronlarının merkez bölgesindeki potansiyeli modifiye edilirken bu bölgedeki dalga fonksiyonu da daha az salınım yapar hale getirilir. Bu sayede az sayıda düzlem dalgası ile ifade edilebilirler. Pseudopotansiyeller üretilirken genelde kesim yarıçapı ( $r_c$ ) olarak tanımlanan değer in üstünde gerçek potansiyel ile pseudopotansiyel aynıdır.  $r_c$  değeri değiştirilerek pseudopotansiyelin sertliği değiştirilebilir.



Şekil 10. Pseudopotansiyel ve pseudodalga fonksiyonu.

Şekil 10'daki sürekli (kırmızı) çizgiler tüm elektronların, kesikli (mavi) çizgiler ise pseudo elektronların potansiyellerini gösterir. Bu gösterimden anlaşılacağı üzere kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır.  $r_c$  ise kor yarıçapını ifade etmektedir. Pseudopotansiyeller ab-inito hesaplamalar kullanılarak üretilir (Bachelet vd., 1982 ve Hamann).

## 2.5. Bloch Teoremi ve K- noktaları Örgüsü

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonları periyodik yapılar için yapının periyodikliğine uygun olacak şekilde kendini tekrar etmelidir. Teoreme göre dalga fonksiyonu şu şekilde yazılır.

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.17)$$

Denklemden  $u_i$  kristalin periyodik özelliğine sahiptir ve  $T_n$  öteleme operatörü olmak üzere  $u_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r} + \mathbf{T}_n)$  şeklinde ifade edilir. Ters örgü vektörlerini kullanarak Brillouin bölgesi içinde periyodik fonksiyonu ifade edebiliriz.  $\mathbf{G}$  ters örgü vektörleri ve  $\mathbf{G}\cdot\mathbf{l}=2\pi m$  olmak üzere ( $\mathbf{l}$  örgü parametresi)

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.18)$$

Bu ifadelerden periyodik yapılar dalga fonksiyonunun sadece Brillouin bölgesinde değerlendirilmesinin yeterli olduğu sonucu çıkar. Ancak yine de dalga fonksiyonunu tam olarak ifade etmek ve temel durum enerjisini tam olarak hesaplayabilmemiz için sonsuz sayıda  $\mathbf{k}$  noktasında işlem yapma gerekliliği vardır. Fakat birbirine yakın  $\mathbf{k}$ -noktalarında elektronik dalga fonksiyonları da hemen hemen aynıdır ve toplam enerjiye aynı katkıyı yaparlar. Bu nedenle birbirine yakın  $\mathbf{k}$ -noktalarının tek bir  $\mathbf{k}$  noktası halinde ifade edilmesi mümkündür.  $\mathbf{K}$  noktalarının sayısı ile genel olarak birim hücrenin büyüklüğü ile alakalı olsa da hesaplamalardan önce test edilmeli ve uygun  $\mathbf{k}$  noktaları örgüsü enerjinin hata miktarını artırmayacak şekilde seçilmelidir.  $\mathbf{K}$ -noktalarının miktarı hesaplamaların uzunluğunu ve kapladığı hafıza miktarını direkt olarak etkileyen faktörlerdendir. Brillouin bölgesi içinde seçilen  $\mathbf{k}$ -noktalarının ağırlığı simetriye ve grup numarasına göre değişmektedir. Brillouin bölgesinde eşit aralıklarla  $\mathbf{k}$ -noktaları örgülemesi Monkhorst-Pack metodu olarak bilinir.

## 2.6. Düzlem Dalga (PW) Metodu

Hesaplamalarda kullandığımız VASP paket programı baz seti olarak Düzlem Dalgalarını (Plane-Wave) kullanır. Diğer bir ifadeyle dalga fonksiyonları düzlem dalgalarının toplamı şeklinde ifade edilir. Bu açılım sırasında düzlem dalgaları kullanmanın çeşitli avantajları vardır. Bunlar i) aynı baz seti sistemdeki farklı çeşit atomlar içinde kullanılabilir ii) baz setinin uygunluğu enerjinin yakınsaması değerlendirilerek kolayca test edilebilir iii) düzlem dalgaları atomik pozisyonlara bağlı olmaksızın kullanılabilir (localize baz setlerindeki gibi düzeltme terimleri kullanılması



gerekliliği yoktur). Dalga fonksiyonları düzlem dalgalarla açıldığında aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$\varphi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{n,k,G} \exp [i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.19)$$

Burada  $C_{n,k,G}$  katsayılar ve  $\Omega$  ilkel hücrenin hacmidir. Bloch teoremi kullanılarak ve ters dönüşüm yapıldığında katsayılar şu şekilde yazılır.

$$C_{n,k,G} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3 \mathbf{r} \varphi_{n,k}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (2.20)$$

Her düzelem dalgasının toplam enerjiye katkısı  $k$  ve  $G$  vektörleri cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$T_n = -\frac{1}{2} \langle \varphi_{n,k} | \nabla^2 | \varphi_{n,k} \rangle = \frac{1}{2\Omega} \sum_G |k + G|^2 |C_{n,k}|^2 \quad (2.21)$$

Ancak, yüksek kinetik enerjiye sahip terimlerin toplam enerjiye katkısı düşük olmaktadır. Bu nedenle belli bir enerji kesim değerinden daha yüksek enerjiye sahip terimler hesaplamalara katılmaz. Bu değere enerji kesim değeri adı verilir ve hesaplamaların başlangıcında parametre olarak belirlenmesi gerekir.

## 2.7. PAW metodu (Projector Augmented Wave Method) ve Hibrid Fonksiyoneller

PAW metodu düzlem dalga metodunu tekrar değerlendirip modern teknikler vasıtasıyla toplam enerjiyi ve kuvvetleri hesaplamaya yarayan bir metoddur. Hesaplamalara çeşitli yardımcı fonksiyonlar tanıtılarak çözüme ulaşır. Pseudopotansiyel metodu kısmında da bahsettiğimiz gibi değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları çekirdek bölgesinde, bu bölgedeki elektronların dalga fonksiyonlarına dik olmaları gerektiğinden, salınım yaparlar. PAW metodu bu bölgedeki dalga fonksiyonlarını daha yumuşak dalga fonksiyonlarına dönüştürerek enerjiyi ve diğer hesaplamaları bu fonksiyon üzerinden yapar.

PAW metodunda hem pseudopotansiyel metodunun hesaplama verimliliğine hem de sıklıkla katılar üzerindeki DFT hesaplamaları için kriter olarak kabul gören Tam-

Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) metodunun kesinliğine ulaşabilmek amaçlanmaktadır. Pseudopotansiyel yaklaşımın aksine, PAW yöntemi değerlik yörüngelerinin dögümsel özelliklerini göz önüne alarak; değerlik ve kor dalga fonksiyonları arasındaki dikliği güvence altına alır. PAW yaklaşımında, tüm-elektron (TE) değerlik dalga fonksiyonları, pseudo (PS) dalga fonksiyonları ve lineer dönüşüm kullanılarak şu şekilde ifade edilir:

$$|\psi_n^{TE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{TE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle) \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (2.22)$$

Burada  $|\psi_n^{PS}\rangle$  düzlem dalgalarla genişletilmiş pseudo dalga fonksiyonudur.  $|\phi_i^{TE}\rangle$ ,  $|\phi_i^{PS}\rangle$  ve  $|p_i^{PS}\rangle$  atom merkezli lokalize fonksiyonlardır. Pseudodalga fonksiyonları  $\psi_n^{PS}$  varyasyona dayalı büyüklüklerdir ve düzlem-dalgalarda genişletilmektedir. Atomları saran PAW küreleri arasındaki bölgelerde  $\psi_n^{PS}$ , TE dalga fonksiyonları  $\psi_n^{TE}$  ile eşdeğerken, küreler içerisinde  $\psi_n^{PS}$  sadece gerçek dalga fonksiyonlarına yönelik yaklaşım sal ifadedir ve yalnızca bir hesaplama aracı olarak kullanılırlar.

## 2.8. Hibrit fonksiyoneller

Hibrit fonksiyoneller, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT) değıştokuş-kolerasyon enerjisi için uygulanan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımda değıştokuş korelasyon potansiyeli klasik DFT de olduğu gibi yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak değışil, Kohn-Sham orbitallerinin fonksiyonu olarak ifade edilir. En yaygın kullanılan versiyonlarından biri B3LYP (Becke, 3-Lee-Yang-Parr) hibrid fonksiyonelidir.

### 2.8.1. B3LYP

B3LYP hibrid fonksiyonelleri Hartree-Fock değıştokuş fonksiyonelinin ( $E_x^{HF}$ ) doğrusal kombinasyon şeklinde üretilir.

$$E_x^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.23)$$

Buradaki terimlerin ağırlığı genelde deneysel verilerden yararlanılarak belirlenir.

Yaygın kullanılan B3LYP (Becke, 3-Lee-Yang-Parr) değiştokuş ve kolerasyon fonksiyoneli;

$$E_x^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2.24)$$

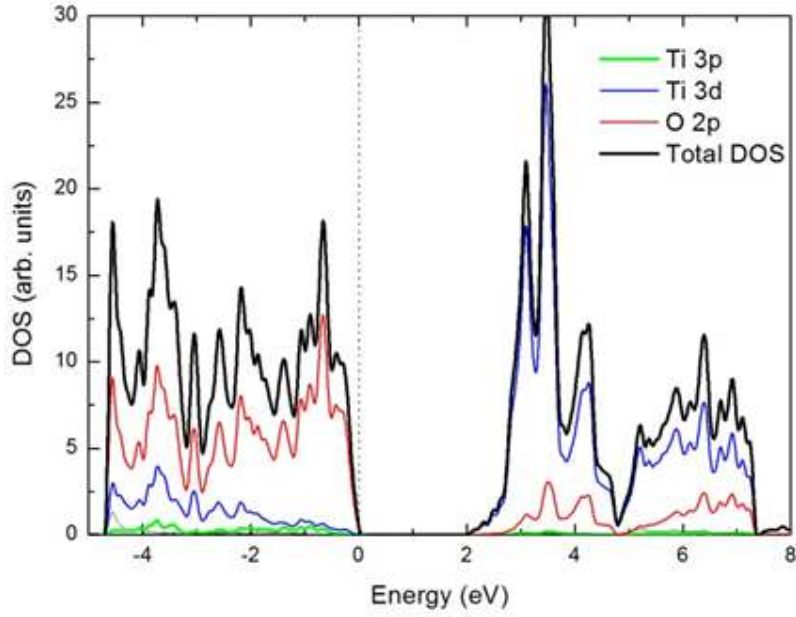
şeklindedir. Buradaki parametrelere  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,7$ ,  $a_c = 0,81$ ,  $E_x^{GGA}$  ve  $E_c^{GGA}$  genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ve  $E_c^{LDA}$  lokal yoğunluk yaklaşımıdır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

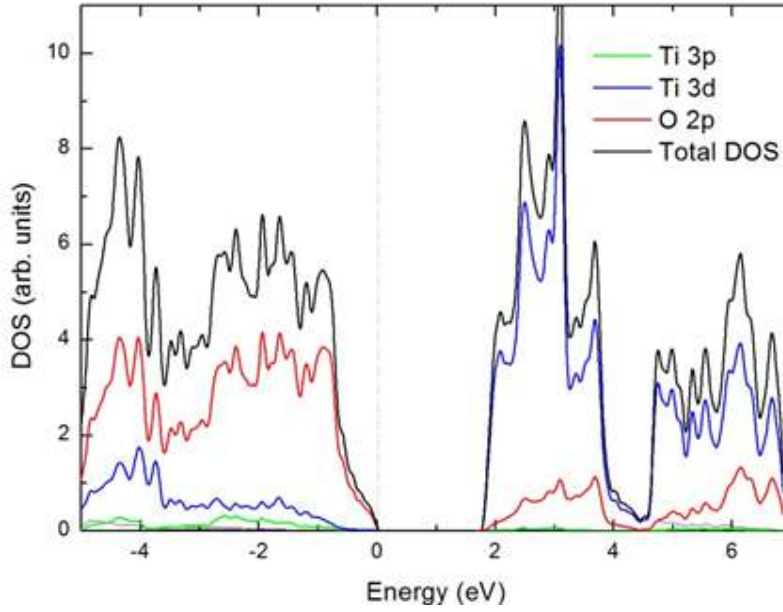
#### 3.1. Anataz, Rutil ve Boya Molekülü İçin Temel Hesaplamalar

TiO<sub>2</sub> yüzeyini oluşturabilmek ve büyük yapıların hesaplarına başlamadan önce bazı parametreleri belirlemek amacıyla öncelikle TiO<sub>2</sub>'nin anataz ve rutile fazlarının 3-boyutlu yığın hesaplarını gerçekleştirdik. Bu hesaplarda anataz için k-noktaları örgülemesi 9×9×3 Monkhorst-Pack(MP) metoduyla oluşturuldu. Enerji kesim değeri 450 eV ve enerji yakınsama değeri 1×10<sup>-5</sup> eV olarak belirlendi. Hesaplamalar sırasında hacim optimizasyonu ve iyonik rahatlatma, sistemin simetri özellikleri korunarak, aynı anda gerçekleştirildi ve dış basınç maksimum 1 kBar, iyonlar üzerindeki maksimum kuvvet ise 0,05 eV/Å olacak şekilde hesaplandı. DFT hesaplamaları PAW metodu (Blochl, 1994; Kresse ve Joubert, 1999) ve PW91 (Perdew vd. 1992; 1993) pseudo potansiyelleri kullanılarak gerçekleştirildi. Rutile fazı içinse diğer parametreler aynı olmak üzere sadece k-noktaları örgü parametrelerine uygun olacak şekilde 5×5×9 MP düzeninde verildi. Durum yoğunluğu hesaplarında ise k-noktaları sayısı yükseltilmiştir. Titanyum atomu için 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup> orbitallerinde toplam 12 değerlik elektronu, O atomu için 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup> orbitallerinde toplam 6 değerlik elektronu bulunmaktadır. Hesaplar Vienna ab-initio simulation package – VASP programı ile gerçekleştirilmiştir (Kresse ve Hafner, 1993; 1994; Kresse ve Furthmüller, 1996). Hesaplar sonucunda anataz için örgü parametreleri  $a=0,3789$  nm ve  $c=0,9611$  nm olarak hesaplanmıştır.

Anataz ve rutile için durum yoğunluğu grafikleri Şekil 11 ve Şekil 12 de verilmiştir. Şekillerde aynı zamanda kısmi durum yoğunlukları ve toplam durum yoğunlukları gösterilmektedir. Her iki yapı için de değerlik bandı sınırı O 2p orbitallerinden, iletim bandı sınırı ise ağırlıklı olarak Ti 3d orbitallerinden oluşmaktadır. Bu sonuçlar literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarla uygundur. Hesaplanan yasak band enerjileri ise anataz için 2,1 eV, rutile içinse 1,85 eV'dir. Bu değerler deneysel verilerden (3,2 eV anataz, 3,0 eV rutile) düşük olsa da DFT hesaplarında bu enerji aralığının düşük tahmin edildiği bilinen bir durumdur. Benzer şekilde rutile için de değerlik bandı O 2p orbitallerinden, iletim bandı ise Ti 3d orbitallerinden oluşmaktadır.



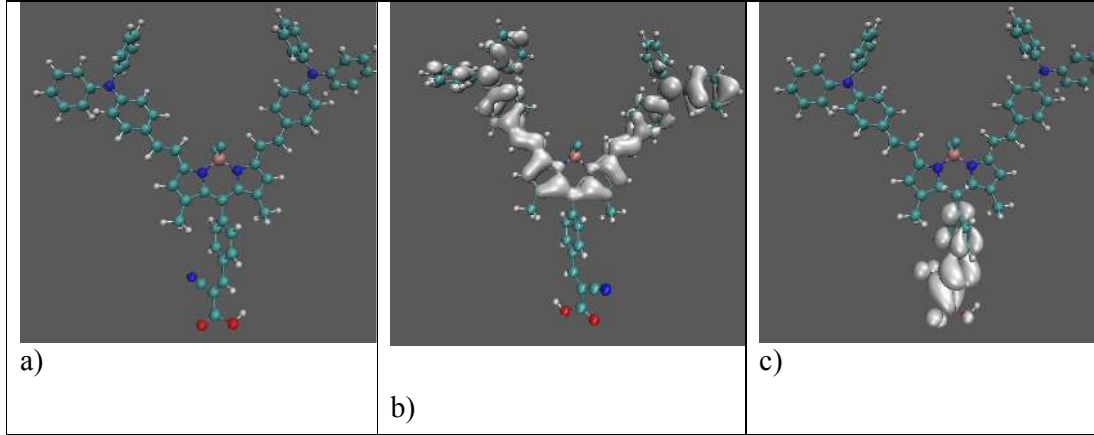
**Şekil 11.** Anataz fazının durum yoğunluğu. İletim bandı minimumu Ti 3d orbitallerinden, değerlik bandı maksimumu ise O 2p orbitallerinden oluşmaktadır.



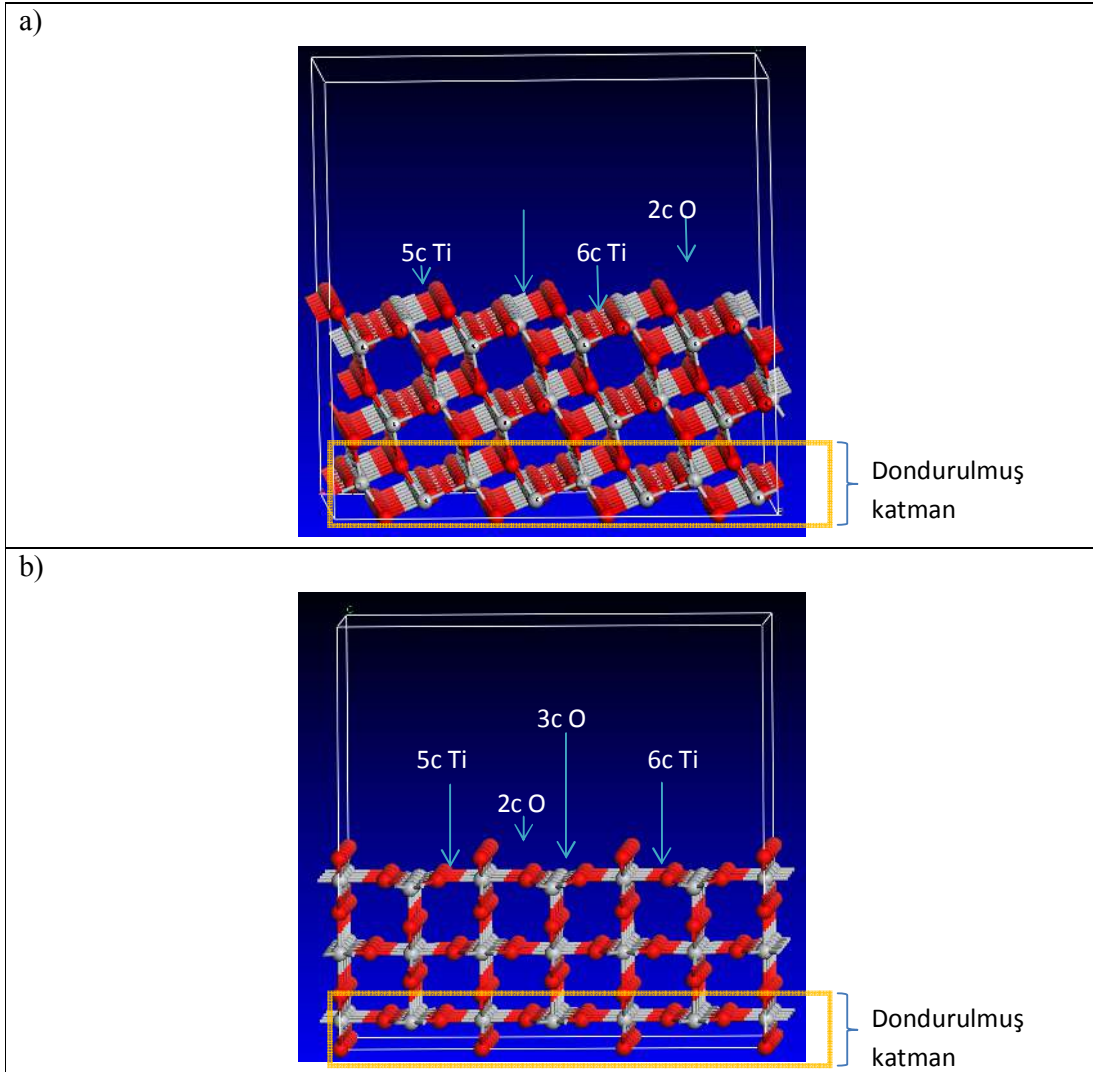
**Şekil 12.** Rutile fazının kısmi ve toplam durum yoğunlukları

Boya molekülünün iyonik rahatlatma sonrası geometrisi ve En Yüksek Doldurulmuş Moleküler Orbital (HOMO) ve En Düşük Doldurulmamış Moleküler Orbitalleri Şekil 13'de gösterilmiştir. HOMO ve LUMO seviyeleri Fermi enerjisinden 1 eV aşağıda ve

yukarıda bulunan bantlardan gelen katkılar ile hesaplamıştır. Eş yüzey değeri 0,12 olarak alınmıştır. Şekilde görüldüğü üzere HOMO orbitalleri ana BODIPY molekülü ve styryl grubu üzerinde yoğunlaşmıştır. LUMO orbitalleri ise karboksil grubu üzerindedir. Değerlik bandı en yüksek enerjisi -4,06 eV, iletim bandı en düşük enerjisi ise -3,64 eV olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 13.** a) İyonik rahatlama sonrası iliştirilmiş BODIPY molekülü b-c) İliştirilmiş molekülün HOMO-LUMO orbitalleri



Şekil 14. İyonik rahatlama sonrası a) anataz 101 ve b) rutil 110 yüzeyleri

Boya molekülünü yüzeye yerleştirmeden önce her iki yüzey ayrı ayrı oluşturulmuş ve iyonik rahatlama hesaplarına başlanmıştır. Şekil 14’de iyonik rahatlama sonrası büyütülen yüzeyler görülmektedir. Yüzey optimizasyonları, yığın anataz ve rutil yapılarının optimize edilmiş örgü parametreleri kullanılarak oluşturulmuştur. Yüzeyler 3 katman halinde hazırlanmış olup en alt katman yığın özelliklerini taklit edebilmek açısından dondurulmuştur. Z-ekseni diğer yönü boyuncada 10 Å vakum bölgesi bırakılmıştır. Diğer 2 katmandaki atomlar serbest olup, bu atomlar üzerindeki kuvvetler

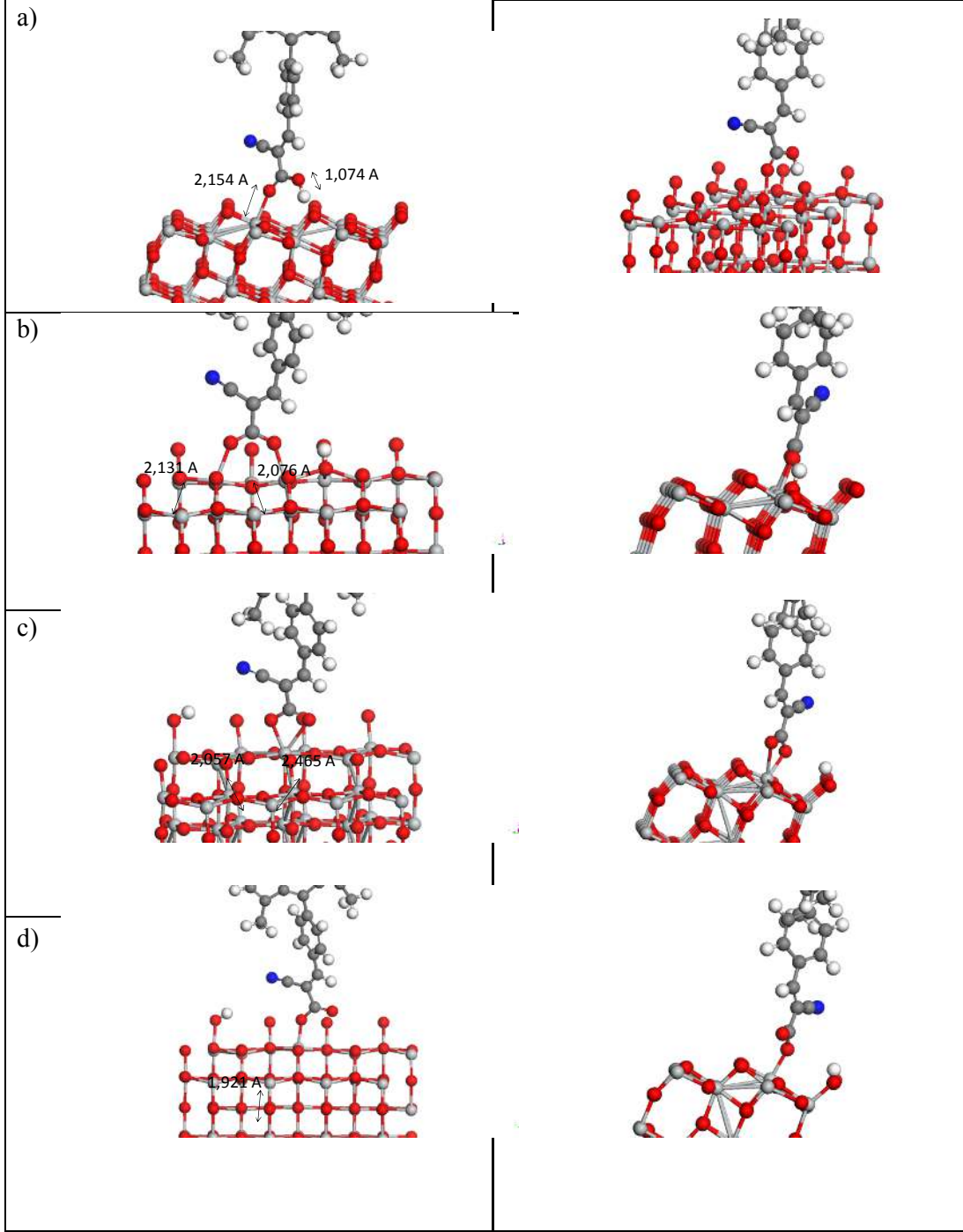
maksimum 0,05 eV/Å değerindedir. Şekil üzerinde aynı zamanda kimyasal aktif bölgeler gösterilmektedir.

### 3.2. Anataz Fazı İçin Bağlanma Geometrileri

Boya molekülü optimizasyonu ve yüzeylerin oluşturulmasından sonra yüzeye tutunma geometrisini inceledik. Bu amaçla öncelikle hazırladığımız yüzeyleri süper hücre haline getirerek molekülü yüzeye bir çok değişik geometride yerleştirdik. Burada molekülün periyodik hücrelerle etkileşimini engellemek amacıyla vakum bölgesi bırakılmıştır. Komşu hücrelerdeki moleküller arası uzaklık minimum 8 Å olacak şekilde sistemler hazırlanmıştır. Benzer şekilde z-ekseni yönünde de 10 Å vakum bırakılmıştır. Hesapların çok fazla atom sayısı içermesinden dolayı öncelikle styryl grupları ana moleküle eklenmeden hesaplar gerçekleştirilmiştir. Molekülün yüzeye bağlanabilmesi için her iki yüzeyde de düşük koordinasyonlu atomların bulunduğu noktalar olası bağlanma noktaları olarak seçildi.

Öncelikle boya molekülü iyonik rahatlama sonrası elde edildiği şekliyle yüzeylere yaklaştırılmıştır. Ancak gerek rutile gerek anataz fazları için bu hesaplarda molekül yüzeye bağlanmamış ya da çok zayıf bağlanmıştır. Molekül yüzeyden 2.5 Å kadar yukarı açıldıktan sonra hesaplar sona ermiş ve hesaplanan tutunma enerjileri sıfıra yakın sonuçlar vermiş ve COOH geometrisi bozulmamıştır. Bu nedenle bu yapıların yüzeye tutunmadıklarını söyleyebiliriz. Molekülün yüzeye tutunmasını sağlamak amacıyla COOH grubundaki (özellikle H atomunun) atomlarının pozisyonları değiştirilerek (hafif şekilde yerini değiştirerek) hesaplar başlatılmıştır. Ayrıca literatürde H atomunun ayrıldığı modlar belirtildiğinden molekül  $H^+$  ve boya- $COO^-$  şekilde ayrılarak yüzeyde uygun yerlere yerleştirilmiştir. Anataz yüzeyi için elde edilen son geometriler Şekil 15’ de gösterilmektedir.





**Şekil 15.** Anataz (101) yüzeyine boya molekülü olası tutunma geometrileri. a) tek-dişli köprü modu b) çift-dişli H-ayrık mod c) tek-dişli kısıkaç H-ayrık modu d) tek-dişli H-ayrık modu.

Çeşitli başlangıç geometrilerinde hazırlanan  $\text{TiO}_2$ -boya sistemi iyonik rahatlama sonrasında şekilde gösterilen geometrilerde kararlı yapılar oluşturmuşlardır. a) maddesinde gösterilen yapıda karboksil molekülü içindeki O atomu yüzeydeki 5-

koordineli Ti atomu ile bağ yapmıştır. H atomu ise yüzeydeki 2-koordineli O atomu ile karboksil molekülünün diğer O atomu arasında köprü yapacak şekilde bağlanmıştır. Bağ uzunlukları sırasıyla 2,154 Å (O-Ti), 1,074 Å (O-H) ve 1,373 Å (H-O) şeklindedir. Bu bağlanma türüne literatürde adlandırıldığı üzere tek-dişli (tek Ti atomu ile bağ yapması) köprü olarak adlandıracağız. b) maddesinde gösterilen çift dişli yapıda ise H atomu karboksil molekülünden ayrılmış ve 2-koordineli O atomu ile tek başına bağ yapmıştır. Boya molekülü ise yüzeydeki 5-koordineli Ti atomlarına O atomların 2 bağ yapması ile bağlanmıştır. Bu yapıdaki O-Ti bağ uzunlukları ise 2,131 Å ve 2,076 Å dır. Literatürde adlandırıldığı üzere çift-dişli H-ayrık mod olarak isimlendirilmiştir. C) maddesinde gösterilen tek-dişli kısaç H-ayrık isimli kararlı yapıda benzer şekilde H atomu yüzeye bağ yaparken O atomları aynı Ti atomu ile bağ yapmıştır. Bağ uzunlukları sırasıyla 2,057 Å ve 2,465 Å olarak hesaplanmıştır. Son olarak d) maddesinde O atomunun Ti ile tek bağ yaptığı konfigürasyon gösterilmektedir. Buradaki bağ uzunluğu 1,921 Å şeklindedir. Bu yapıyı tek-dişli H-ayrık şeklinde isimlendireceğiz. Buradaki bağ uzunluğundan bu yapıdaki O-Ti etkileşmesinin ve bağ sağlamlığının daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. c ve d) maddelerindeki yapılar kıyaslandığında c maddesindeki zayıf olan O-Ti bağının tamamen kopması sonucu d) konfigürasyonundaki bağın sağlamlığını işaret eder.

Boya molekülünün en kararlı tutunma geometrisini anlayabilmek amacıyla tutunma enerjileri karşılaştırabiliriz. Tutunma enerjisi (adsorption energy) aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$E_{TE} = E_{boya-TiO_2} - (E_{boya} + E_{TiO_2}) \quad (3.1)$$

Burada  $E_{boya-TiO_2}$  yüzeye tutunmuş boya molekülü hesabından gelen kohezif enerji,  $E_{boya}$  kendi başına boya molekülünün kohezif enerjisi ve  $E_{TiO_2}$  ise yüzeyin boya olmadan kohezif enerjisidir. Anlaşılacağı üzere tutunma enerjisi boya molekülünün yüzeye bağlanması ile oluşan kimyasal bağın sağlamlığını ifade eder. Hesapları gerçekleştirilen sistemlerin iyonik rahatlama sonrası oluşan denge durumları için tutunma enerjileri tablo 3’de verilmiştir. Enerjiler kıyaslandığında en kararlı yapının a-maddesinde gösterilen tek-dişli köprü yapısı olduğu gözükmektedir. Sonuç olarak anataz (101) yüzeyine boya molekülü H atomu ayrılmadan bağlanmayı tercih

etmektedir. Bu sonuçlar literatürde incelenen karboksil tutunma grubu içeren moleküllerin anataz 101 yüzeyine tutunma modları ile uyum içerisinde. Her ne kadar deneysel olarak H-ayrık modların da bulunabileceği gösterilse de bu modlar anatazın diğer yüzeylerine tutunma ya da yüzeydeki bozukluklardan kaynaklı olarak yüzeyin aktivasyon enerjisini değişimi ile diğer modların daha tercih edilir olması ile açıklanabilir (Vittadini vd., 2000).

**Tablo 3.** Anataz-boya kararlı konfigürasyonlarının tutunma enerjileri

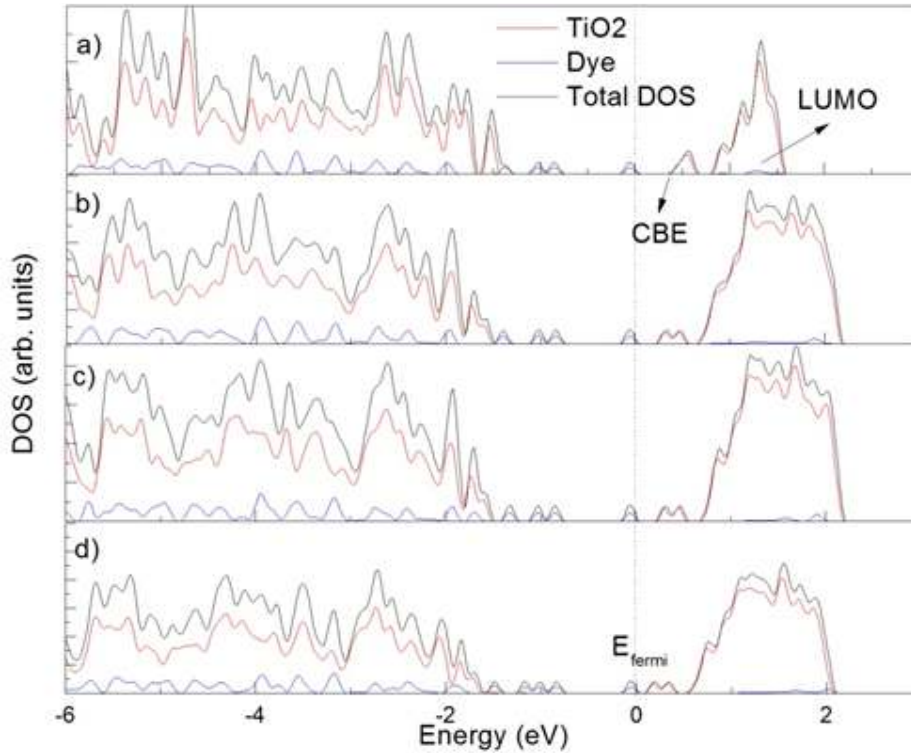
Tutunma Geometrisi	Tutunma Enerjisi (eV)
Tek-dişli köprü modu	-1,60
Çift-dişli H-ayrık mod	-0,53
Tek-dişli kısaç H-ayrık modu	-0,25
Tek-dişli H-ayrık modu	-0,56

Tüm modlar için toplam durum yoğunlukları ve kısmi durum yoğunlukları Şekil 16’ da gösterilmiştir. Tüm şekilde Fermi seviyeleri sıfıra sabitlemiştir. Tutunma moduna göre durum yoğunlukları farklılıklar gösterse de, tüm yapılarda boya molekülü HOMO seviyelerini yarıiletken yasak enerji aralığında lokalize bantlar şeklinde ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı yasak enerji aralıkları önemli miktarlarda azalmıştır. Fermi seviyesi boya molekülünden kaynaklanan katkılardan 1.5 eV kadar yukarı kaymıştır. Boya molekülü iletim bantları ile yarıiletken iletim bantlarının eşleştiği ve boya molekülü LUMO seviyeleri yarıiletken iletim bandı sınırından en az 0.5 eV kadar yukarıda olduğu gözükmektedir. Uyarılmış elektronun boya molekülü iletim bandından yarıiletken iletim bandına transfer olduğu düşünüldüğünde bu fark etkili elektron transferi için gereklidir. Uyarılmış elektronun yarıiletken yüzeye etkili bir şekilde aktarılması için minimum enerji farkı 0,3 eV olmalıdır (Nayak vd., 2011). Ayrıca iletim bandı sınırının sadece yarıiletken durumlarından (şekilde gösterilmemekle birlikte Ti 3d orbitalleri) kaynaklanması da elektron transferi açısından önemlidir. Boya molekülü LUMO seviyeleri ile yarıiletken iletim bandı arasındaki enerji farkı en az tek-dişli köprü modundadır ve diğer modlarda giderek artmaktadır. Bu durum diğer modlar için elektron transferini kolaylaştırırsa da, boya molükülü HOMO-LUMO farkı da aynı şekilde arttığından görünür ışık ve yakın kızılötesi bölgesinde etkili foton soğurulması mekanizmasına negatif olarak etki edecektir.

Boya molekülünden yarıiletken yüzeye elektron enjeksiyon zamanı boya molekülünün iletim bandı genişliğinden yararlanılarak hesaplanabilir. Newns-Anderson yaklaşımına göre enjeksiyon zamanı ( $\tau$  fs) (Persson vd., 2005):

$$\tau = 658/\Gamma \quad (3.2)$$

denklemleri ile verilir.  $\Gamma$  (meV) elektron vericisinin (boya) iletim bandının yarı maksimum genişliğidir (Full width at half maximum – FWHM). Buna göre hesaplanan  $\Gamma$  değerleri 140 meV, 130 meV, 110 meV ve 440 meV’ dir. Bu değerlere karşılık gelen elektron enjeksiyon süreleri 4,7fs, 5,1fs, 5,9fs ve 1,5fs şeklinde hesaplanmıştır. Her ne kadar enjeksiyon süreleri etkili elektron transferini desteklese de, değerlerin uyarılmış durumları daha iyi açıklayan hesaplama yöntemleri ile güncellenmesi gerekmektedir.

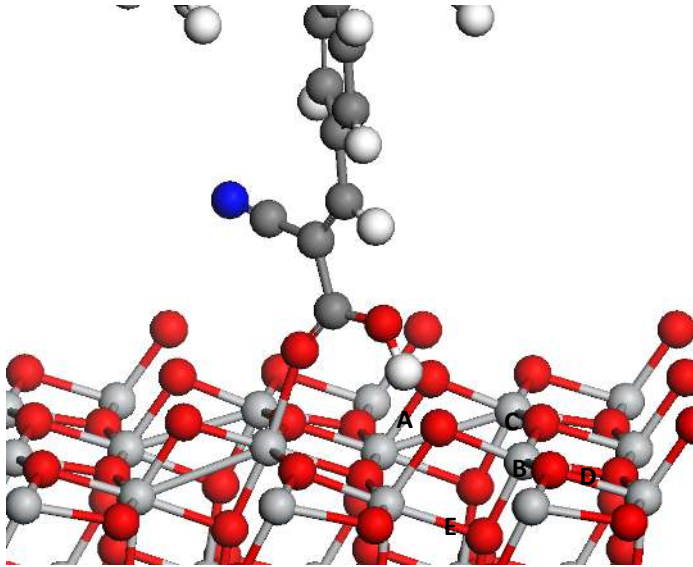


**Şekil 16.** Anataz (101) yüzeyine çeşitli geometrilerde bağlanan modların Toplam durum yoğunluğu (siyah), TiO<sub>2</sub> yarıiletken tabakanın durum yoğunluğu (kırmızı) ve boya molekülünün durum yoğunluğu (mavi) gösterilmektedir. A) En kararlı yapı olan tek-dişli köprü modu b) çift-dişli H-ayrık mod c) tek-dişli kısıkaç H-ayrık modu d) tek-dişli H-ayrık mod.

### 3.3. Sisteme Yabancı Atom Katkılamaları

#### 3.3.1. Anataz Fazının Farklı Geometrileri için Azot Atomu Katkısı

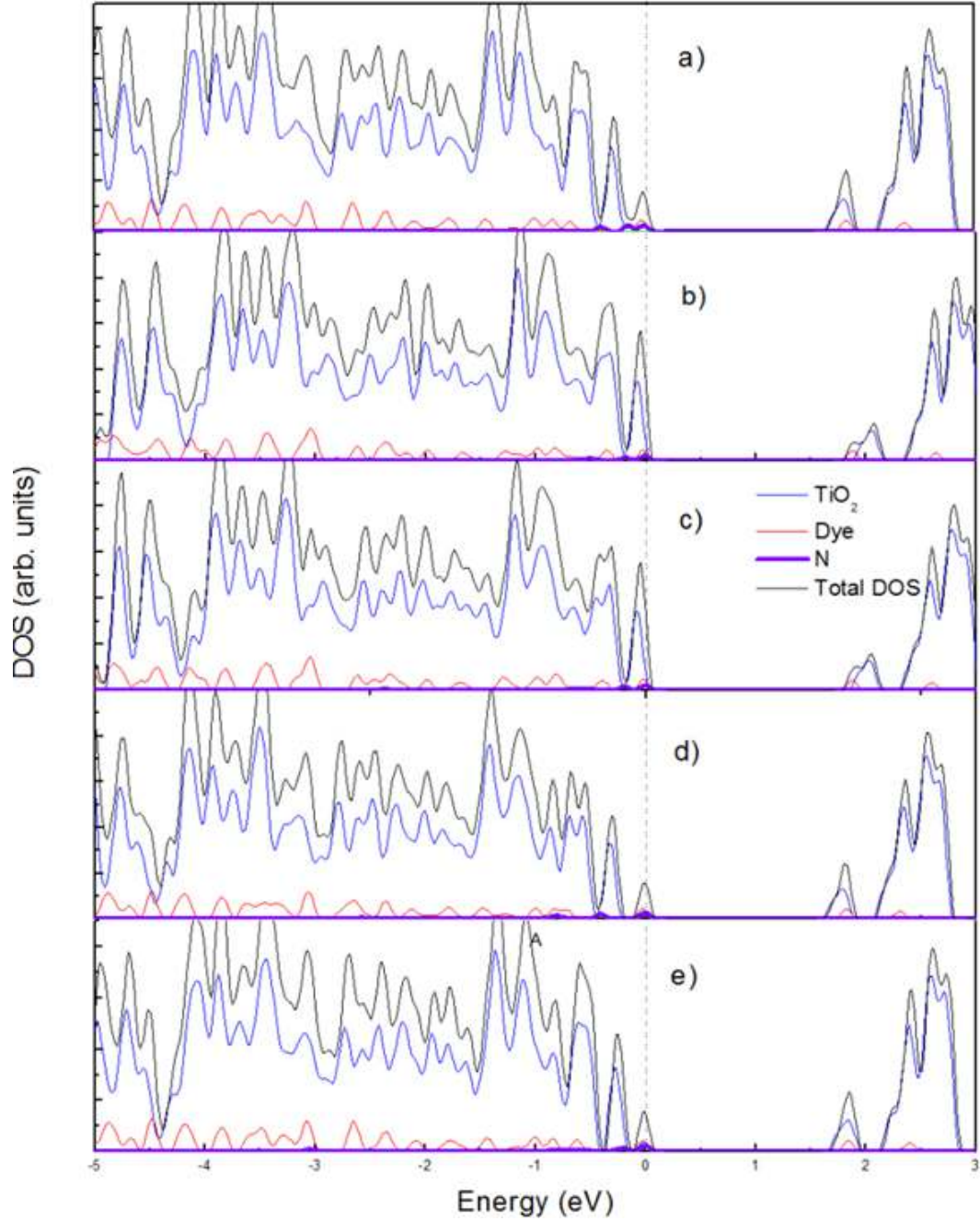
Boya molekülü ile anataz yüzeyinin tutunma geometrisini belirledikten sonra tutunma noktalarına yakın bölgelere yabancı atom katkısı etkilerini inceledik. Burada kullanılan geometri önceki hesaplarda en kararlı bağlanma geometrisi olarak belirlediğimiz tek-dişli köprü modudur. Yabancı atom olarak N atomunu katkısının etkileri incelenmiştir. Yabancı atom karboksil grubunun bağ yaptığı Ti atomunun etrafındaki 5 Oksijen atomu ile yer değiştirilmiş ve sonrasında iyonik rahatlama hesapları yapılmıştır. Burada kullanılan parametreler diğer basamaklarda kullanılan parametrelerle aynıdır. Şekil 17’de N atomu yerleştirilen pozisyonlar gösterilmiştir.



Şekil 17. TiO<sub>2</sub> matrisine katkılanan N atomları pozisyonları

Azot atomu katkılması sonucu en uygun katkılama noktası şekilde gösterilen B noktasıdır. B pozisyonunu referans olarak kabul edersek diğer katkılama noktaları için formasyon enerjisi sırasıyla 0,33 eV, 0,04 eV, 0,03 eV ve 0,02 eV’dir. N atomu katkılması ile boya molekülü ile yüzey arasındaki O-Ti bağı uzunlukları sırasıyla 2,181 Å, 2,083 Å, 2,075 Å, 2,170 Å, 2,157 Å dir. N katkılması oluşan boya yarıiletken sistemlerin elektronik yapısı Şekil 18 de. gösterilmiştir. Katkısız durumda yasak band aralığında bulunan boya molekülünden gelen durumlar N atomu karışımı ile ortandan kalkmıştır. B ve C yapıları için değerlik bandı sınırında TiO<sub>2</sub>, N ve boya molekülü

durumları birbirine karışmış halde, diğer geometriler içinse HOMO seviyesi boya ve N atomundan gelen katkılardan oluşmuştur. Genel olarak bakıldığında da B ve C yapıları birbirine oldukça benzer elektronik durum yoğunluğu ve A, D, E yapıları da aynı şekilde birbirine benzer elektronik durum yoğunluğu vermiştir. İletim bandında ise yine  $\text{TiO}_2$  ve boya molekülü durumlarının karıştığını görmekteyiz. Boya molekülü LUMO seviyesi yarıiletken iletim bandı sınırından sadece 0,1 - 0,2 eV yukarıdadır. Bu durum elektron transfer oranını ve fotoakımı sınırlayan bir faktördür. Dahası yapıların LUMO seviyelerinin FWHM değerleri katılanmamış yapıdan daha düşük çıkmaktadır. Bu nedenle katkılama ile birlikte elektron enjeksiyon zamanının uzadığı görülmektedir. Sonuç olarak N katkılması ile literatürde belirtilen verim artışını açıklayan bir durumla karşılaşmadık. Ancak farklı noktaların katılanması veya farklı yoğunluklarda katkı durumları da göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca literatürde N katkılması ile özellikle yüzeye tutunan boya molekülü sayısı arttığı (extinction coefficient) ve bununda verimlilik artışına sebep olduğu bildirilmiştir (Guo vd., 2011).



**Şekil 18.** En kararlı boya molekülü tutunma konfigürasyonunda, bağ yapan Ti atomunun çevresindeki O atomları ile N yerdeğişirmesi sonucunda oluşan 5 yapının durum yoğunlukları

### 3.3.2. Anataz Fazının Farklı Geometrileri İçin Boron Katkısı

Tezin bu kısmında anataz (TiO<sub>2</sub>) yüzeyine iliştirilmiş boya (BODIPY) molekülü sistemine boron atomu katkılmasını ele alacağız. Daha önce gerçekleştirdiğimiz hesaplamalarda boya molekülünün anataz yüzeyine en kararlı tutunma geometrisinin

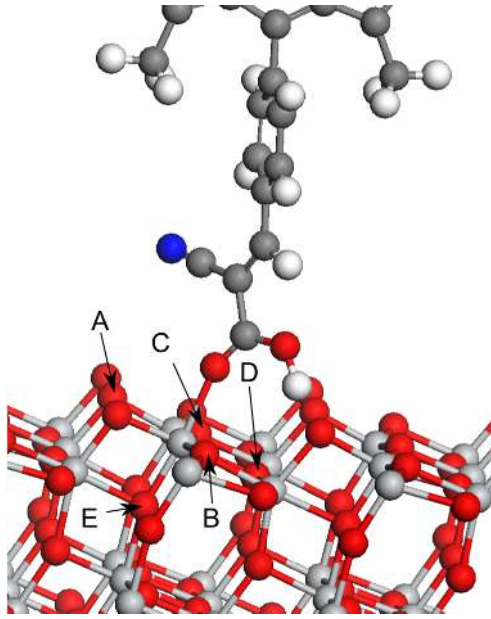
‘Tek Dişli Köprü Modu’ olduğu hesaplanmıştı. Dolayısıyla yabancı atom katkısı hesapları bu geometri başlangıç geometrisi olacak şekilde seçilmiştir.

Hesaplamalarda enerji kesim değeri (energy cut-off) 450 eV, enerji yakınsama değeri elektronik yakınsamada  $10^{-5}$  eV, iyonik rahatlama için ise  $10^{-4}$  eV olarak seçilmiştir. Bu değerler altında atomlar üzerinde maximum 0,05 eV/Å kuvvet kalmaktadır (en alt TiO<sub>2</sub> katman dondurulmuş olduğundan buradaki kuvvetler minimize edilmemiştir). Katkılama öncesinde hacim optimize edildiğinden bu aşamada tekrar hacim optimize edilmemiştir. Katkılama sonrası dış basınç tüm hesaplar için maksimum 3 kBar dir. Hesaplamaların tümünde k-noktaları örgülemesi sadece gamma noktası seçilerek gerçekleştirildi. DFT hesaplamaları PAW metodu (Blochl, 1994; Kresse ve Joubert, 1999) ve PW91 (Perdew vd. 1992; 1993) pseudo potansiyelleri kullanılarak gerçekleştirildi. Hesaplar Vienna ab-initio simulation package – VASP programı ile gerçekleştirilmiştir (Kresse ve Hafner, 1993; 1994; Kresse ve Furthmüller, 1996).

Boron katkısı boya molekülünün yüzeye tutunduğu bölgede, oksijen atomları pozisyona boron atomları yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Boron atomlarının 2s ve 2p orbitalleri değerlik orbitali olarak seçilmiştir. Şekil 19’da yabancı atomların yerleştirildiği pozisyonlar gösterilmektedir. İyonik rahatlama sonrasında elde edilen kohezif enerji değerlerine göre en kararlı katkı noktası şekilde A ile gösterilen anataz yüzeyindeki noktadır. Boron yapıya elektron verme eğilimde olduğundan bu katkılama sırasında boron titanyum bağları kırılmış ve katkılanan boron atomları oksijen atomları ile bağ yapmışlardır. Bu nedenle yapıların simetrisi yüksek oranda kırılmış ve yüzeyde aktif noktalar oluşmuştur. Şekilde A ile gösterilen en kararlı katkılama noktasını referans alırsak sırasıyla B, C, D ve E noktaları için formasyon enerjileri 1,24 eV, 1,58 eV, 0,08 eV ve 1,90 eV çıkmaktadır. Boya molekülü ile yüzey arasında bağ yapan Oksijen ve Titanyum atomları arasındaki uzunluk A, B, D ve E yapıları için sırasıyla 1,96 Å, 2,12 Å, 2,10 Å ve 1,94 Å dır. Boron katkılaması sonucu oluşan yapılara ait Durum Yoğunluğu verisi Şekil 20 de gösterilmektedir. En üst gösterilen katkısız anataz-boya sistemi olup diğer şekiller Şekil 19’da gösterilen katkı pozisyonlarına B katkılaması sonucu oluşturulan yapıların durum yoğunluklarıdır. Tüm şekillerde Fermi enerjisi sıfıra denk getirilecek şekilde veri kaydırılmıştır. Şekil 20’yi incelediğimizde Boron katkılaması ile Fermi enerjisinin iletim bandı sınırına doğru kaydığı gözükmektedir. Bu durum boron atomlarının sisteme elektron vermesi ile açıklanabilir. Gerçekleştirdiğimiz Bader yük analizi sonucunda Boron atomlarının sisteme  $0,6e^-$  -  $1,8e^-$  arasında değişen



oranlarda elektron transfer ettiği görülmüştür. Durum yoğunlukları incelendiğinde en kararlı A yapısı için Boya molekülü HOMO-LUMO seviyeleri arasında farkın katkısız yapıyla hemen hemen aynı olduğu gözükür (1,3 eV -1,4 eV). Bu durum katkılı ve katkısız yapılardaki beklendiği üzere foton emiliminin benzer oranlarda olacağına işaret eder. Ancak katkılı yapıda boya molekülü LUMO seviyesi ile TiO<sub>2</sub> katmanı LUMO seviyesi arasındaki fark 1,0 eV civarındadır. Katkısız yapıda bu değer 0,5-0,6 eV'dur. Bu durumda Boron katkılması ile boya molekülünden anataz katmanına etkili elektron enjeksiyonu sağlanmıştır. Diğer katkılama pozisyonlarında ise boya molekülü LUMO seviyesi iletim bandı sınırına daha yakın çıkmıştır. Boron atomlarının Titanyum pozisyonlarına (yerdeğiştirme) ve ara bölgelere katkılama durumları da tarafımızdan incelenmektedir.

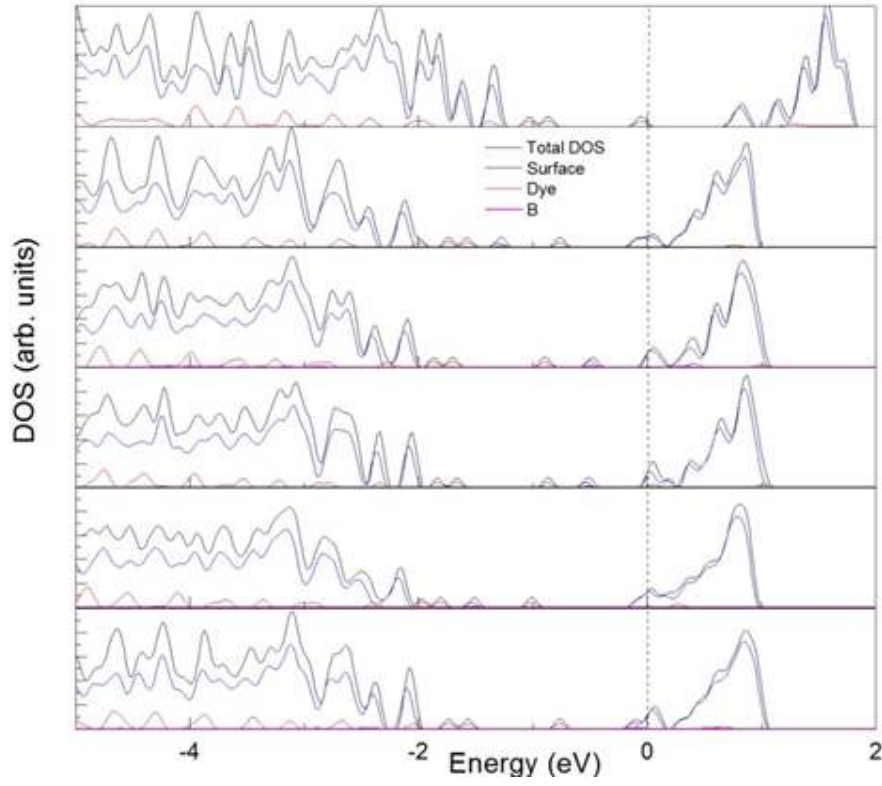


**Şekil 19.** Boron katkısı sağlamak için yabancı atomların oksijen atomları ile yerdeğiştirildiği pozisyonlar.

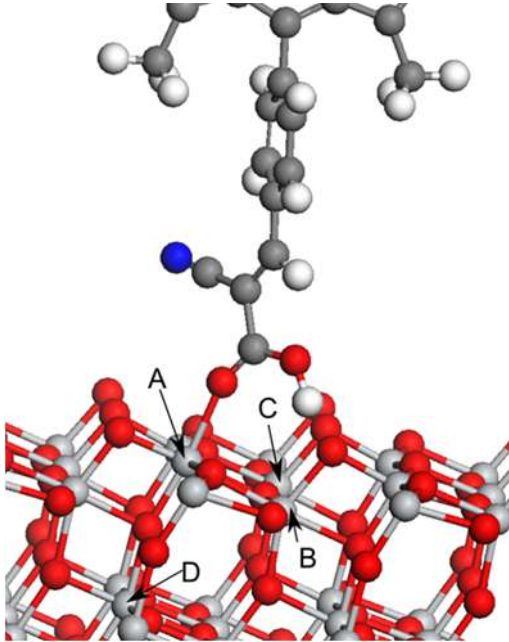
### 3.3.3. Anataz Fazının Farklı Geometrileri İçin Alüminyum, Çinko Ve Niyobyum Katkılması

Anataz-boya sistemine katkılması yapılan diğer yabancı atomlar Al, Zn ve Nb dir. Burada daha önce anlattığımız hesaplama yöntemi ve benzer hesaplama parametreleri kullanılmıştır. Boron katkılamasından farklı olarak yabancı atomlar metalik özellikli olmaları nedeniyle Titanyum atomları ile yerdeğiştirilmiştir. Yer değiştirme

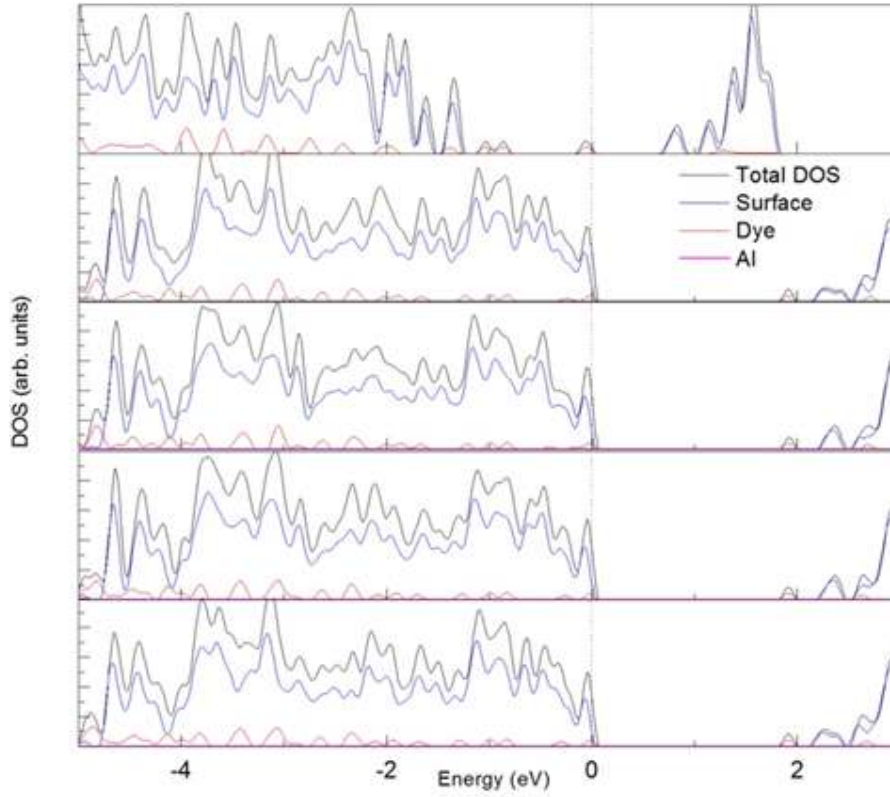
pozisyonları Şekil 21’de verilmektedir. İyonik rahatlama sonucunda sistemlerde yapısal olarak büyük değişiklikler olmamıştır. Alüminyum için 3s ve 3p orbitalleri, Zn için 3d ve 4p orbitalleri, Nb için 4p, 5s ve 4d orbitalleri değerlik orbitalleri olarak seçilmiştir. Alüminyum katkılamaında en kararlı pozisyon Şekil 21’de B ile gösterilen pozisyonudur. Bu pozisyonu referans aldığımızda A, C ve D noktalarına yapılan katkılamaaların formasyon enerjileri sırasıyla 0,15 eV, 0,35 eV ve 0,20 eV olarak çıkmaktadır. Formasyon enerjileri düşük olduğundan incelenen dört durumdaki pozisyonlar da Al katkılması için uygundur. Boya molekülü ile yüzey arasında bağ yapan Oksijen ve Titanyum atomları arasındaki uzunluk A, B, C ve D yapıları için sırasıyla 1,90 Å (Al-O mesafesi), 2,01 Å, 2,01 Å ve 2,05 Å dır. Şekil 20 Alüminyum atomu katkılması sonucu elde edilen yapıların durum yoğunluklarını göstermektedir. Fermi seviyesi valans bandı kenarında görülmektedir. Fermi seviyesindeki değişim sisteme 4e yük sağlayan Ti atomunun 3e yük sağlayan Al ile değiştirilmesi sonucu sistemin toplam yükünde azalması ile açıklanabilir. Yaptığımız Bader analizi Al atomunun 1,73e<sup>-</sup>-1,75e<sup>-</sup> arasında değişen değerlerde sisteme elektron sağladığını, Ti içinse bu değer 2,2e civarında olduğunu göstermiştir. Katkısız yapıda yasak enerji aralığında ortaya çıkan boya molekülünden kaynaklı durumlar Al katkısı ile yokolmuştur. Bu durum boya molekülünden anataz yüzeyine yük akışını göstermektedir. Durum yoğunlukları incelendiğinde boya molekülü LUMO seviyesinin iletim bandı kenarını oluşturduğu görülür. Bu tip güneş pillerinde, foton tarafından uyarılan elektron boya molekülü LUMO seviyesine uyarılır. Uyarılan elektron buradan TiO<sub>2</sub> LUMO seviyesine indirgenir. Yapılan araştırmalar buradaki geçişin etkili olabilmesi için iki LUMO seviyesi arasında 0,3 eV’luk fark olması gerektiğini ortaya koymuştur. Ancak hesaplarımız sonucunda Al katkılması için iletim bandı sınırının boya molekülü durumlarından oluşması bu katkılamanın etkili elektron transferi açısından uygun olmadığını göstermiştir.



**Şekil 20.** Katkısız ve B katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C, D ve E ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 3.11 deki pozisyonlara karşılık gelmektedir.



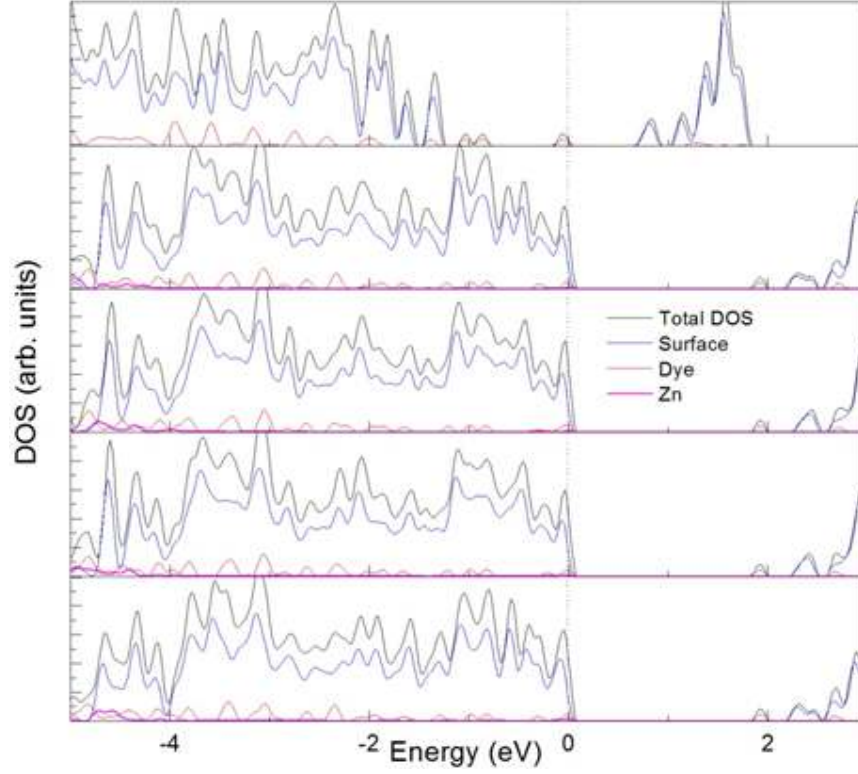
**Şekil 21.** Alüminyum, Çinko ve Niyobyum atomlarının yerleştirildiği pozisyonlar.



**Şekil 22.** Katkısız ve Al katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 21'deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.

Anataz-boya sistemine çinko katkılanması da Şekil 21'de gösterilen pozisyonlardaki Ti atomlarının Zn atomları ile yer değiştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. İyonik rahatlama sonrasında en kararlı durum benzer şekilde B ile gösterilen durumdur. En kararlı yapıya göre A, C ve D yapılarının formasyon enerjileri sırasıyla 0,21 eV, 0,38 eV ve 0,70 eV'dir. Boya molekülü ile yüzey arasında bağ yapan Oksijen ve Titanyum atomları arasındaki uzunluk A, B, C ve D yapıları için sırasıyla 2,07Å (Zn-O mesafesi), 2,00 Å, 2,01 Å ve 2,04 Å dur. Gerçekleştirdiğimiz Bader analizi sonucunda Zn atomlarının sisteme 1,28e<sup>-</sup> - 1,36e<sup>-</sup> aralığında yük transfer ettiği görülmüştür. Titanyum için bu değer 2,2e<sup>-</sup> civarındadır. Dolayısıyla Şekil 23'te verilen durum yoğunlukları incelendiğinde Alüminyuma benzer şekilde Fermi seviyesi valans bandı sınırındadır. Katkısız yapıdaki dolu boya molekülü durumu katkılı yapıda doldurulmamış olduğundan boya molekülünden yüzeye yük transferi gerçekleşmiştir. Benzer şekilde boya molekülü LUMO seviyesi iletim bandı sınırını oluşturduğunda çinko katkılanmasının da güneş pili

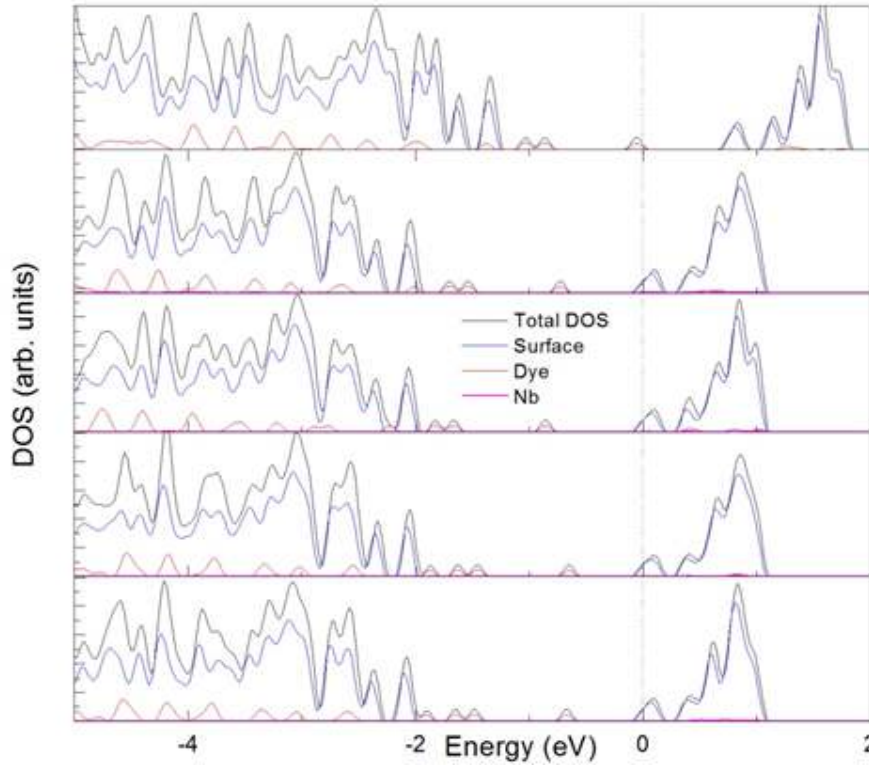
verimliliğini artırması beklenmemektedir. Ancak farklı pozisyonlar ve katkılama teknikleri göz önüne alınmalıdır.



**Şekil 23.** Katkısız ve Zn katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 21'deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.

Anataz-boya sistemine son olarak Niyobyum katkılmasını inceledik. Şekil 21'deki Titanyum pozisyonlarına Nb atomları yer değiştirilmesi ve iyonik rahatlatma sonrasında en kararlı yapı C noktasına Nb eklenerek oluşturulan yapıdır. Diğer sistemlerin formasyon enerjileri 0,04 eV, 0,20 eV ve 0,14 eV dur. Nb katkılmasında da kohezif enerji değerleri birbirine yakın çıktığından Nb atomunun bu pozisyonlara yerleşme olasılığı birbirine yakındır. Boya molekülü ile yüzey arasında bağ yapan Oksijen ve Titanyum atomları arasındaki uzunluk A, B, C ve D yapıları için sırasıyla 2,04 Å (Nb-O mesafesi), 2,08 Å, 2,00 Å ve 1,95 Å dur. Nb katkılı sistemlere bader yük analizi uyguladığımızda Nb atomlarının sisteme  $3,03e^-$  - $3,08e^-$  arasında elektron verdiği görülmüştür. Bu değer Ti atomundan sağlanan değerden (2,2e) den daha yüksek olup Fermi seviyesini iletim bandı yönünde kaydırmıştır. Nb katkılmasına ait durum

yoğunlukları Şekil 24’de verilmiştir. B ve D yapılarında moya molekülü HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı 1,2 eV ve 1,1 eV olarak ölçülmüştür. Bu durum bu yapılar için görünür ışıkta foton emilimine olumsuz etki eder. A ve C yapıları içinse bu değer 1,4 eV olarak ölçülmüştür ve katkısız yapı ile aynıdır. Ancak bu yapılarda boya molekülü LUMO seviyesi ile TiO<sub>2</sub> yüzeyin LUMO seviyesi arasındaki enerji farkı sırası ile 0,7 eV ve 0,8 eV’dir. Bu değerler katkısız yapı ile kıyaslandığında 0,2eV – 0,3 eV kadar artışa neden olduğu görülmektedir. Bu nedenle A ve C ile gösterilen yapıların boya molekülünden anataz yüzeye etkili elektron transferine desteklemesi sebebiyle güneş pili verimliliğini artıracığı öngörülmüştür.



Şekil 24. Katkısız ve Nb katkılı Boya-Anataz sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 21 ’deki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.

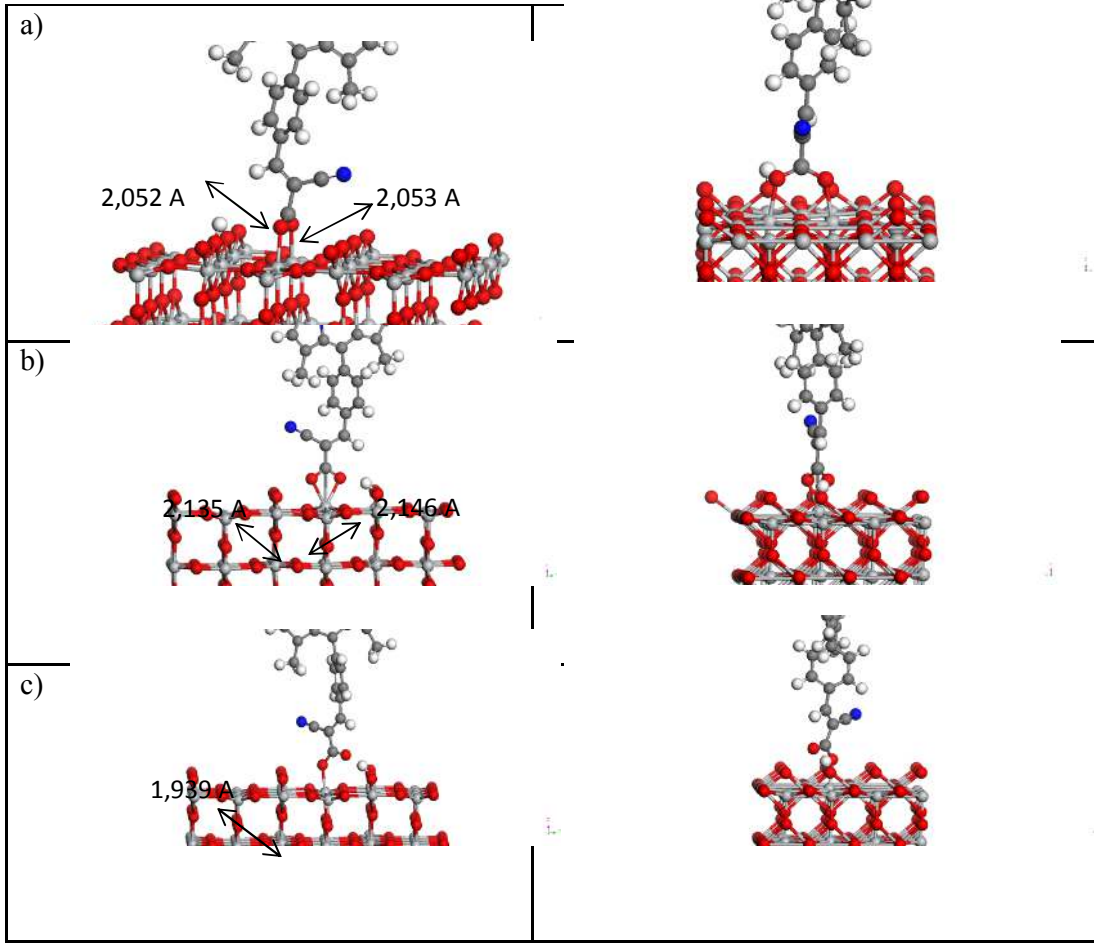
### 3.3.4. Rutil Fazı için Farklı Bağlanma Geometrileri

Rutil (110) yüzeyine boya molekülü tutunma modunu belirleyebilmek amacıyla değişik başlangıç geometrilerden başlayarak iyonik rahatlama hesapları gerçekleştirdik. Bu bölümde kullanılan enerji kesim değeri, enerji yakınsama değeri, iyonik rahatlama

sonrası atomlar üzerinde kalan maksimum kuvvet gibi parametreler önceki hesaplarla aynıdır. K noktası olarak sadece Gamma noktasında hesaplar yapılmıştır. Boya molekülü etrafında ve üstünde 8-10 Å vakum bölgesi bırakılmıştır. Bu nedenle önceden kararlı denge durumu hesaplanan rutile (110) yüzeyi büyütülerek süper hücre oluşturulmuş ve boya molekülü uygun yerlere yerleştirilmiştir. Boya molekülünün tutunabileceği aktif noktalar Ti ve O atomlarının düşük koordinasyon gösterdiği noktalardır. Ti atomları (001) yönü boyunca bir sıra 5 koordineli bir sıra 6 koordineli olacak şekilde sıralanmışlardır. Ti atomlarının bulunduğu düzlemdeki O atomları 3-koordineli iken yüzeyden dışarı kalan O atomları 2-koordinelidir. Bu 5-koordineli Ti atomları ve 2-koordineli O atomları yüzeydeki reaktif noktaları oluşturmaktadırlar. Bu nedenle karboksil grubundaki O atomları Ti atomları üzerine, H atomu ise yüzeydeki O atomları üzerine veya yakınına gelecek şekilde hesaplar başlatılmıştır. Bu noktada da hatırlatmak isteriz ki boya molekülünün şeklini koruyarak başlattığımız hesaplarda molekül yüzeye bağlanmamış ya da çok zayıf bağlanmıştır. Bu nedenle karboksil grubundaki atomları kararlı oldukları durumdan biraz oynatmak ve H atomunun molekülden ayrıldığı durumlar için hesabın bağlangıcında atomu ayırmak gerekmiştir. Dolayısıyla H-ayrık modları için kararlı bir yapı oluşmasından önce OH bağı kırılmalıdır. Bu durum termodinamik açıdan H-ayrık modlarının oluşması için aşılması gereken bir enerji bariyeri şeklinde düşünülebilir. Bu enerji bariyerinin değeri –OH bağının kırılması için gerekli enerjidir.

Şekil 25’de rutile (110) yüzeyin iyonik rahatlama sonrası elde edilen kararlı final konfigürasyonları gösterilmektedir. a) maddesinde karboksil grubundaki Oksijen atomları yüzeydeki 2 Ti atomu ile ayrı ayrı bağ yapmışlardır. Bağ uzunlukları simetrik yüzeyden kaynaklı olarak hemen hemen aynıdır (2,052 Å – 2,053 Å). H atomu molekülden ayrılarak en yakındaki 2 koordineli O atomuna bağlanmıştır. Bu yapı çift-dişli H-ayrık mod olarak adlandırılmaktadır. b) maddesinde gösterilen konfigürasyonda ise H atomu molekülden ayrılmış, karboksil grubundaki O atomları aynı 5-koordinasyonlu Ti atomu ile bağ yapmıştır. Bağ uzunlukları çift-dişli yapıdan daha uzun olup 2,135 Å ve 2,146 Å dur. Bu geometri şeklinden dolayı tek-dişli kıskaç H-ayrık olarak adlandırılmıştır. c) maddesinde ise O-Ti tek bağ yapmış, H atomu ayrılmıştır. Bağın uzunluğu 1,939 Å dır. Bu mod tek-dişli H-ayrık yapıdır.

Kararlı modlar için tutunma enerjileri Tablo 4’de gösterilmiştir. Enerjiler kıyaslandığında en kararlı mod çift-dişli H-ayrık moddur. Karboksil grubunun rutile (110) yüzeyine tutunma geometrisi teorik çalışmalarda benzer şekilde sonuçlar vermiştir (Gomez vd., 2014).



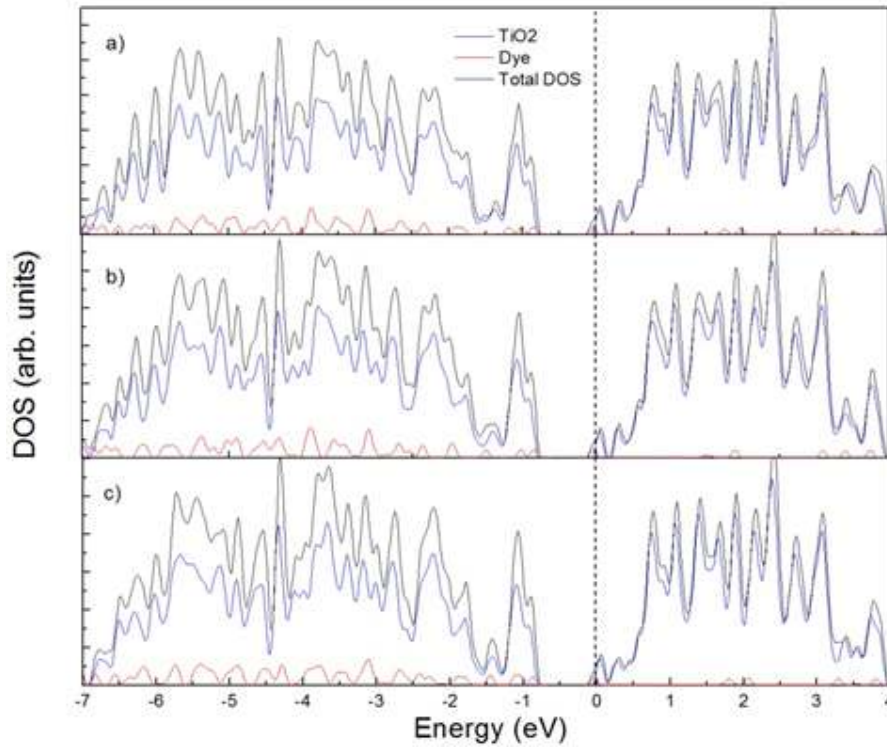
**Şekil 25.** Rutile 110 yüzeyine boya molekülü tutunma modları a) Çift-dişli H-ayrık mod b) Tek-dişli kısaç H-ayrık mod c) Tek dişli H-ayrık mod

**Tablo 4.** Rutile 110 yüzeyine boya moleküllerinin iyonik rahatlama sonrası kararlı tutunma geometrileri için tutunma enerjileri.

Tutunma Geometrisi	Tutunma Enerjisi (eV)
Çift-dişli H-ayrık mod	-1,41
Tek-dişli kısaç H-ayrık mod	-0,36
Tek dişli H-ayrık mod	-0,47



Rutile (110) yüzeyine boya molekülünün değişik tutunma modlarında kısmi ve toplam durum yoğunlukları şekil 26'da gösterilmektedir. Sırasıyla a) Çift-dişli H-ayrık mod b) Tek-dişli kısaç H-ayrık mod c) Tek dişli H-ayrık mod için durum yoğunluklarıdır. Rutil yapısı ile kıyaslandığında boya tutunmasının yasak band aralığı enerjini oldukça düşürdüğü gözükmektedir. En yüksek doldurulmuş orbital seviyesi yarıiletken  $\text{TiO}_2$  ve boya molekülünden katkılardan oluşmaktadır. Boya molekülü LUMO seviyesi iletim bandı sınırından 1,4 eV kadar yukarıdadır.

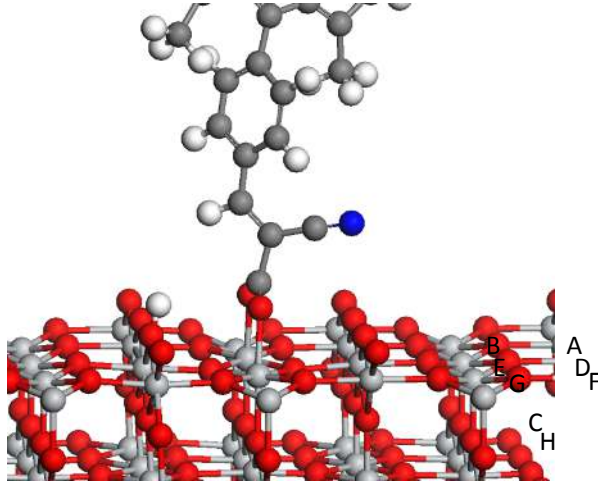


**Şekil 26.** Rutile 110 yüzeyine olası Boya molekülü tutunma konfigürasyonları için kısmi ve Toplam durum yoğunlukları a) Çift-dişli H-ayrık mod b) Tek-dişli kısaç H-ayrık mod c) Tek dişli H-ayrık mod

### 3.3.5. Rutil Fazının Farklı Geometrileri İçin Azot Atomu Katkısı

Rutil(110) yüzeyi için en kararlı tutunma modu çift-dişli H-ayrık mod olduğundan bu geometriye N atomu katkılanması incelenmiştir. Anataz çalışmasına benzer şekilde N atomlarını O atomları ile yer değiştirilmiştir. Bu modda karboksil grubu yüzey ile 2 Ti atomuna bağ yaparak tutunduğundan bu atomlar etrafındaki O atomlarının pozisyonlarına N atomları yerleştirilmiştir. 8 değişik konfigürasyon için hesap yapılmış

ve Azot atomu yerleştirilen Şekil 27’de gösterilmektedir. Yapıların iyonik rahatlama sonrası durumlarını incelediğimizde N katkılanması ile O-Ti bağlarının zayıfladığı görülmüştür. Son geometriler için bağ uzunlukları Tablo 5’te verilmiştir. Yüzey düzlemindeki N pozisyonları için bağ uzunluklarındaki değişim sınırlı olsada, i düzlemdeki (C ve H) N pozisyonları için O-Ti bağ uzunluğu değişimi fazla olmaktadır. Bu durum i düzlemdeki N atomuna Ti atomundan daha fazla yük transferi olduğunu işaret eder. Ele alınan katkılı yapılar arasında enerjetik olarak en kararlıları N atomunun i düzlemde yer aldığı c ve h geometrileridir. Bu iki yapıyı referans olarak alırsak diğer yüzeydeki pozisyonlar için kohezif enerji ortalama 0,22 eV yüksektir.

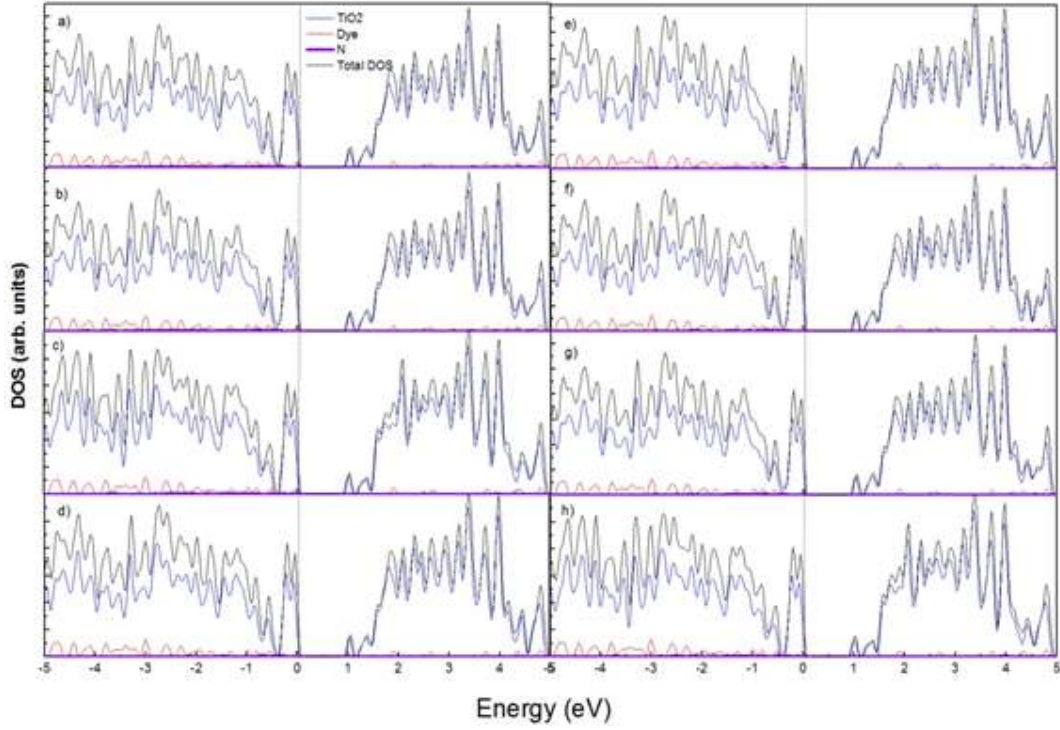


Şekil 27. Rutile 110 fazına katkılanan N atomu pozisyonları

**Tablo 5.** Rutile 110 fazına katkılanan N atomları sonucunda oluşan konfigürasyonların O-Ti bağ uzunlukları

Katkılama noktası	Bağ uzunlukları (A)
a	2,067 – 2,081
b	2,060 – 2,081
c	2,067 – 2,145
d	2,065 – 2,082
e	2,063 – 2,079
f	2,065 – 2,083
g	2,065 – 2,083
h	2,040 – 2,186

Katkılanan yapıların kısmi ve toplam durum yoğunlukları Şekil 28’de verilmiştir Genel olarak N katkılması ile boya HOMO seviyesinin düştüğü, LUMO seviyesi ile yarıiletken iletim bandı enerji farkının arttığı ve bu durumun daha etkili elektron transferini desteklediği görülmektedir.

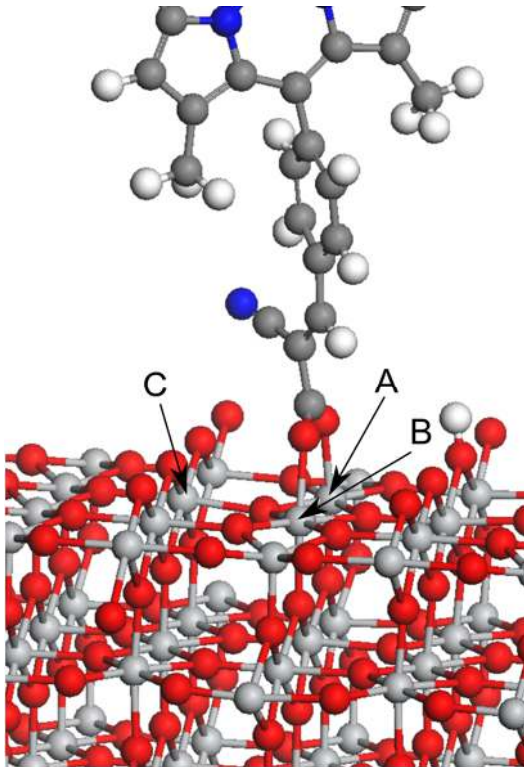


**Şekil 28.** Rutile 110 fazına katkılanan N atomunun 8 farklı geometri için kısmi ve toplam durum yoğunlukları.

Sonuç olarak anataz (101) ve rutil(110) yüzeyleri için BODIPY tipi boya moleküllerininin yüzeye tutunma geometrilerini ve en kararlı modları inceledik. Hesaplanan tutuma enerjileri sonucunda anataz 101 yüzeyi için en kararlı mod tek-dişli köprü modu olurken, rutil(110) yüzeyi için en kararlı mod çift-dişli H-ayrık mod olarak belirlenmiştir. Her iki yapı içinde N atomu katkılması sonucunda anataz (101) fazı için katkılamanın güneş pili verimliliğini artıracak yönde bir bulguya rastlanmamıştır. Rutile (110) fazı içinde durum yoğunluğu grafiklerinden N katkılmasının elektron enjeksiyon verimliliğini artırabileceği öngörülmüştür. Bu çalışma uyarılmış elektron seviyelerini sayısal olarak daha net açıklayacak modellemeler ve farklı katkı atomları için hesaplamalar gerçekleştirmek amaçlamaktadır.

### 3.3.6. Rutil Fazının Farklı Geometrileri İçin Aluminyum, Çinko ve Niyobyum Katkılması

Tezin bu kısmında rutil-boya sistemine yabancı atom katkılmasını (Al, Nb, Zn) inceledik. Tezin ilk kısmında rutil fazı için en kararlı bağlanma geometrisinin ‘Çift-Dişli H-Ayrık mod’ olmasından dolayı bu bölümde inceleyeceğimiz katkı yapılarında bu modu kullandık. Hesaplamalarda benzer şekilde yabancı atom ile Titanyum ya da Oksijen atomu yer değiştirildikten sonra iyonik rahatlama gerçekleştirilmiş, daha sonra ise kararlı yapılar üzerinde yük yoğunluğu, durum yoğunluğu gibi özellikler incelenmiştir. İyonik rahatlama sırasında serbest atomlar üzerinde maksimum 0,05 eV/Å kuvvet olacak şekilde iyonik optimizasyon yapılmıştır. Hesaplamaların tümü 450 eV enerji kesim değerinde ve Brillouin bölgesinde Gamma noktasında gerçekleştirilmiştir. Diğer hesaplama parametreleri anataz-boya katkılması kısmındaki ile aynıdır.

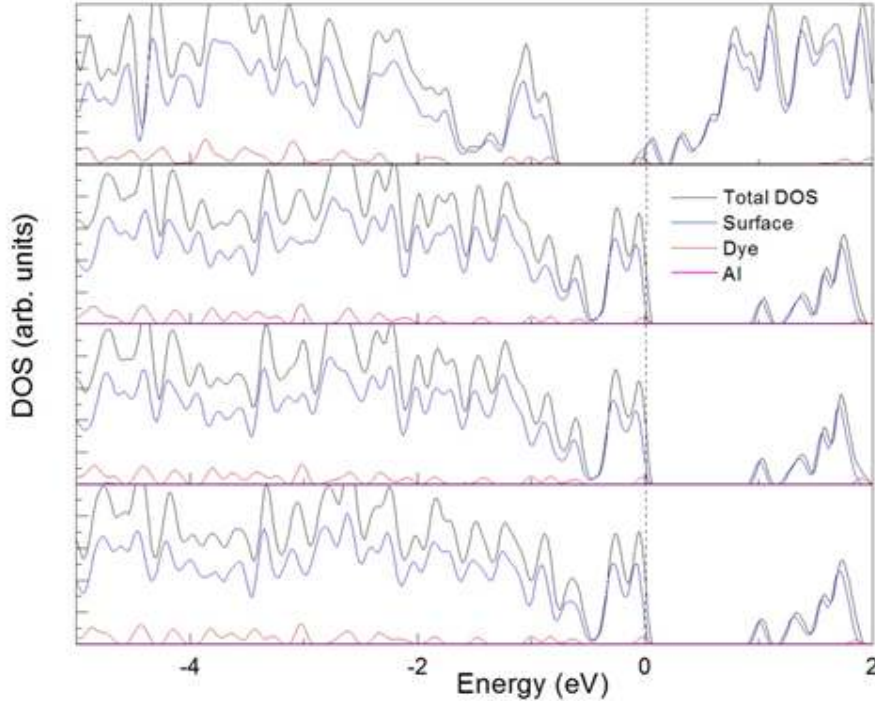


Şekil 29. Rutil-boya sistemine katkılanan Aluminyum, Çinko ve Niyobyum atomlarının yerleştirildiği pozisyonlar

Aluminyum atomlarının rutil-boya sistemine katkılmasını 3 değişik durum için inceledik. Bu pozisyonlar Şekil 29’da gösterilmiştir. Yüzeydeki 3 Ti atomu, öncelikle yüzeyde bağ yapan atomlar olmak üzere, Al ile değiştirmiştir. Üç yapı arasında en kararlı olan A ile gösterilen yapıdır. B ve C ile gösterilen sistemlerin kohezif enerjileri A yapısına göre 0,19 eV ve 0,89 eV yüksektir. A yapısının yüzeyle olan bağ uzunlukları 1,92 Å (Al-O) ve 2,03 Å, B yapısının uzunlukları 1,98 (Al-O) ve 2,01 Å, C yapısının uzunlukları 2,05 Å ve 2,01 Å dır. Yabancı atomların sisteme verdikleri yük Bader analizi sonucunda  $1,73e^-$ - $1,76e^-$  arasındadır. Şekil 30’da Aluminyum katkıları ile katkısız yapının durum yoğunluklarını kıyaslamaktadır. Fermi enerji seviyesi sistemdeki elektron azalması nedeniyle değerlik bandı seviyesine inmiştir. Tüm yapılar için boya molekülü HOMO-LUMO enerji farkı 1,8 eV civarında olup boya molekülü LUMO seviyesi ile Rutil yüzeyi LUMO seviyesi arasındaki fark 0,85 eV’dur. Anataz yapısındaki durumdan farklı olarak boya LUMO seviyeleri iletim bandı sınırından uzaktadır ve bu durum Al katkılmasının Rutil-boya sisteminin elektron enjeksiyon oranını artıracakı öngörülmüştür. Ayrıca  $TiO_2$  yüzeyindeki değiştirmelere ek olarak yapının iç noktalarına da yabancı atom katkılarını hesaplanmaktadır.

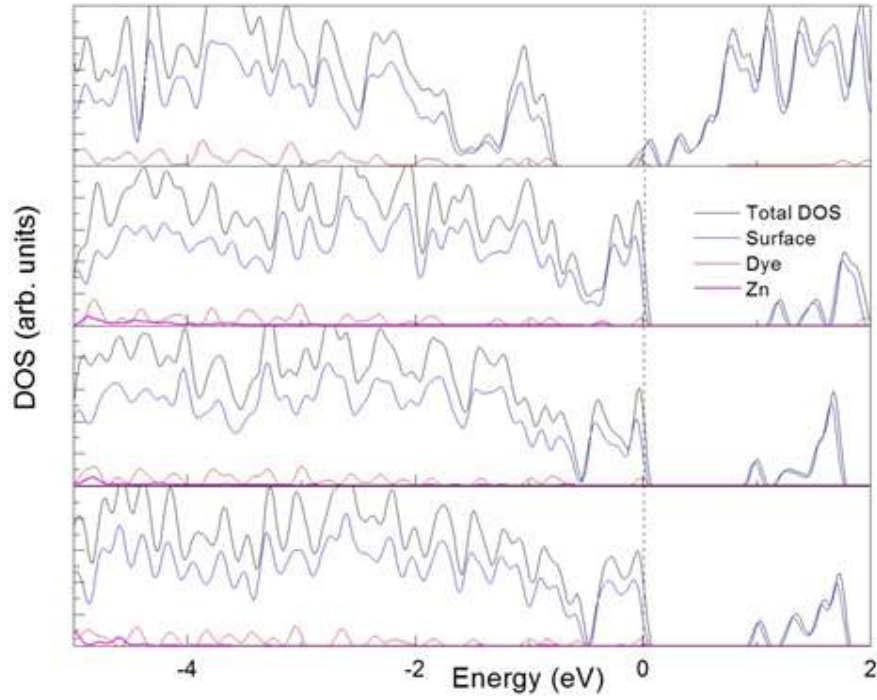
Rutil-boya sistemine çinko katkılması yapılan pozisyonlar Şekil 29’da gösterilmiştir. Çinko katkılması sonucundan en kararlı faz A ile gösterilen fazdır. A yapısını referans aldığımızda B ve C yapılarının formasyon enerjileri sırası ile 1,51 eV ve 1,63 eV olarak hesaplanmıştır. A yapısının yüzeyle olan bağ uzunlukları 2,07 Å (Zn-O) ve 2,03 Å, B yapısının uzunlukları 2,13 (Zn-O) ve 2,03 Å ve C yapısının uzunlukları 2,00 Å ve 2,02 Å dır. Bader analizi sonucunda Zn atomlarının rutil-boya sistemine  $1,3e^-$  -  $1,31e^-$  civarında elektron transfer ettiği, aynı değer katkılanmamış durumda Ti atomu için 2,1e olduğu görülmüştür. Fermi seviyesi bu duruma uygun olacak şekilde değerlik bandı sınırına kaymıştır. Şekil 31 katkısız rutil-boya sistemini ve çinko katkılanmış üç sistemin durum yoğunluklarını göstermektedir. Fermi enerjileri sıfır değerine sabitlenmiştir. Katkılı yapılarda boya molekülü en yüksek doldurulmuş moleküler orbitali değerlik bandının sınırında gözükmektedir. Boya molekülünün LUMO seviyesi ise A yapısı için iletim bandı sınırının 0,8eV yukarısındadır. İletim bandı sınırı Rutil yüzeyi orbitallerinden oluşmaktadır. B ve C yapıları için ise boya molekülü LUMO seviyesi hesaplanan enerji aralığından daha yüksekte çıkmıştır. Sonuç olarak çinko katkılması sonucunda

enerjetik olarak en kararlı yapı olan A yapısıdır ve çinko katkısı sonucunda pil verimliliği artabilir.

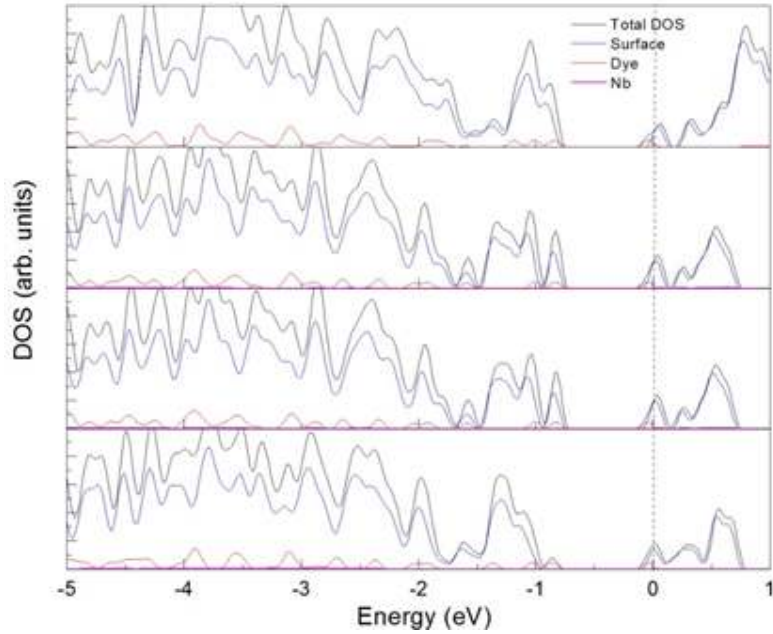


**Şekil 30.** Katkısız ve Al katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B ve C ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 29'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.

Rutil-boya sistemine katkısı yapılan yabancı atomlardan bir diğeri Niyobyumdur. Benzer şekilde üç farklı noktaya katılan Niyobyum atomlarının oluşturduğu sistemler arasında en kararlı olan C ile gösterilen pozisyonudur. Bu pozisyonun formasyon enerjisi A pozisyonuna katılanarak oluşturulan sistemden 1,73 eV, B pozisyonuna katılanarak oluşturulan sistemden 1,79 eV düşüktür. Üç yapıdaki boyaya bağlanma geometrileri incelendiğinde A yapısının yüzeye olan bağ uzunlukları 2,12 Å (Nb-O) ve 2,11 Å, B yapısının uzunlukları 2,17 (Nb-O) ve 2,03 Å, C yapısının uzunlukları 2,00 Å ve 2,03 Å dır. Sisteme Niyobyum atomlarınınca gerçekleştirilen elektron katkıları 3,03e – 3,05e arasındadır. Katkısız yapıda ise yeri değiştirilmemiş Ti atomu 2,1e kadar elektron transfer etmektedir. Niyobyum katkısına ait durum yoğunlukları ve katkısız sistemin durum yoğunluğu Şekil 32'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde katkısız duruma göre pil verimliliğini artıracak bir durum gözlenmemiştir.



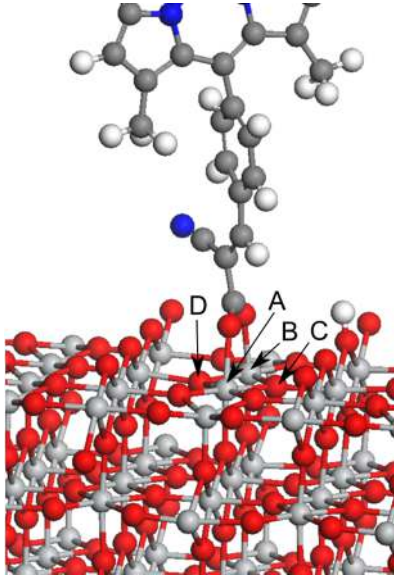
**Şekil 31.** Katkısız ve Zn katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B ve C ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 29'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.



**Şekil 32.** Katkısız ve Nb katkılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B ve C ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 3.19'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir.

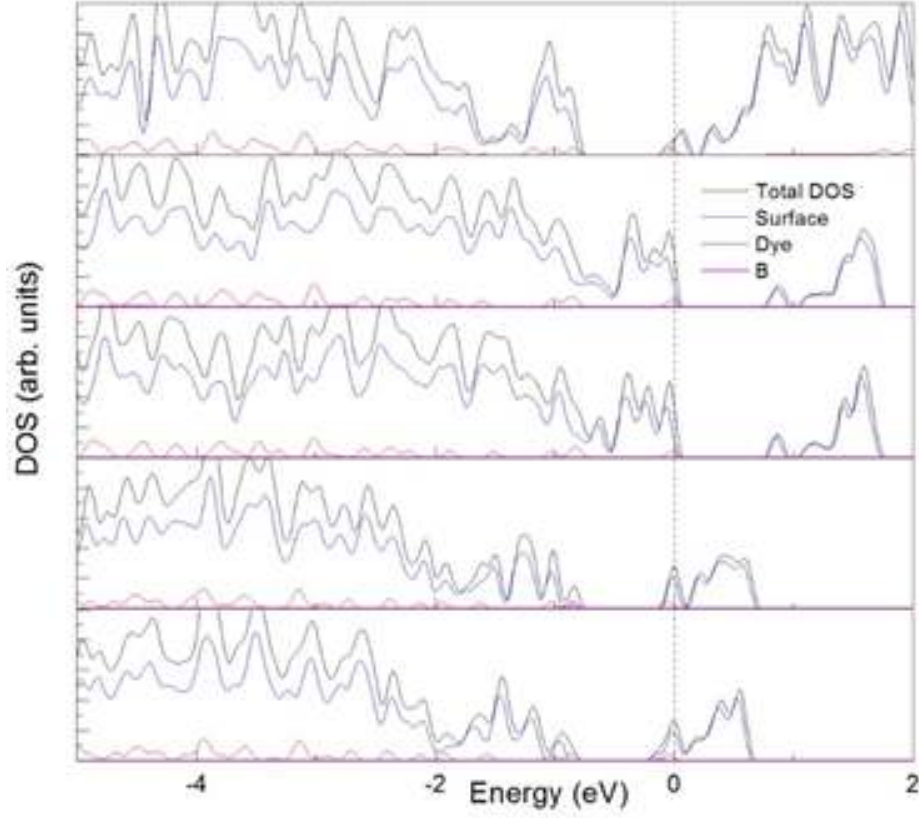
### 3.3.7. Rutil Fazının Farklı Geometrileri İçin Boron Katkılması

Rutil-boya sistemine Boron katkılmasını incelemek amacıyla dört pozisyonda sistemler oluşturduk. Bu sistemlere ait yer değiştirme noktaları Şekil 33’de görülmektedir. A ve B noktaları Ti atomu pozisyonlarını, C ve D noktaları ise O atomu pozisyonlarını göstermektedir. Bu sistemlere ait durum yoğunlukları Şekil 34’de verilmiştir. A ve B yapılarında B atomlarının sisteme yük transferi 0,75e, B ve C durumları için 0,5e kadardır. A ve B durumlarında Ti atomu yer değiştirildiğinden ve Ti atomu katkısı 2,1e kadar olduğundan sistemden yük eksilmiştir. C ve D sistemlerinde ise yer değiştirilen O atomu sistemden yük aldığından sistemin yükü artmıştır. Durum yoğunlukları bu yük dağılımına uygun bir şekilde gözükmektedir. Fermi seviyesi tüm yapılarda sıfıra sabitlenmiştir. A ve B yapıları için Fermi seviyesi boya molekülü orbitalleri tarafından oluşturulan değerlik bandı sınırındadır. Bu yapılar için boya-LUMO seviyeleri hesap yapılan aralık dışındadır. C ve D yapıları içinse katkısız rutil-boya sistemine göre verimliliği artıracak bir duruma rastlanmamıştır.



**Şekil 33.** Rutil-boya sistemine B atomu katkılanan pozisyonlar. A ve B noktaları boya molekülünün yüzeyle bağlandığı noktalar, C ve D noktaları ise bunlara komşu O atomlarının olduğu noktalar olarak seçilmiştir.





**Şekil 34.** Katkısız ve B katılı Boya-Rutil sisteminin durum yoğunlukları. A, B, C ve D ile gösterilen ifade edilen durumlar Şekil 33'daki pozisyonlara karşılık gelmektedir. En üst durum yoğunluğu katkısız sisteme aittir. A ve B grafikleri Ti ile yerdeğiştirme, C ve D grafikleri ise O ile yerdeğiştirme durumlarına aittir.

## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 4.1. Genel Yapı İçin Sonuçlar

TiO<sub>2</sub>'in her iki fazı için (Anataz ve Rutil) yapılan hesaplarda değerlik bandı sınırı O 2p orbitallerinden, iletim bandı sınırı ise ağırlıklı olarak Ti 3d orbitallerinden oluştuğu görüldü. Bu sonuç literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarla uyumludur. Hesaplanan yasak band enerjileri ise anataz için 2,1 eV, rutile içinse 1,85 eV'dir. Bu değerler deneysel verilerden (3,2 eV anataz, 3,0 eV rutile) düşük olsa da DFT hesaplarında bu enerji aralığının düşük tahmin edildiği bilinen bir durumdur.

Boya Molekülünün HOMO ve LUMO seviyeleri Fermi enerjisinden 1 eV aşağıda ve yukarıda bulunan bantlardan gelen katkılar ile hesaplandı ve değerlik bandı en yüksek enerjisi (HOMO) -4,06 eV, iletim bandı en düşük enerjisi (LUMO) ise -3,64 eV olarak bulundu.

### 4.2. Anataz-Boya Molekülü Sistemi İçin Sonuçlar

Boya molekülünün Anataz yüzeyine tutunma enerjiler kıyaslandığında en kararlı yapının tek-dişli köprü yapısı olduğu gözükmektedir. Sonuç olarak anataz (101) yüzeyine boya molekülü H atomu ayrılmadan bağlanmayı tercih etmektedir. Bu sonuçlar literatürde incelenen karboksil tutunma grubu içeren moleküllerin anataz 101 yüzeyine tutunma modları ile uyum içerisindedir. Her ne kadar deneysel olarak H-ayrık modların da bulunabileceği gösterilse de bu modlar anatazın diğer yüzeylerine tutunma ya da yüzeydeki bozukluklardan kaynaklı olarak yüzeyin aktivasyon enerjisini değişimi ile diğer modların daha tercih edilir olması ile açıklanabilir (Vittadini vd., 2000).

Özetle boya molekülünün tutunma moduna göre durum yoğunlukları farklılıklar gösterse de, tüm yapılar da boya molekülü HOMO seviyelerini yarıiletken yasak enerji aralığında lokalize bantlar şeklinde ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı yasak enerji aralıkları önemli miktarlarda azalmıştır. Fermi seviyesi boya molekülünden kaynaklanan katkılardan 1,5 eV kadar yukarı kaymıştır ve 1,5fs ile 5,9fs arasında elektron enjeksiyon süreleri hesaplanmıştır. Bu enjeksiyon süreleri güneş pili verimliliği açısından etkili elektron transferini desteklemektedir.

Anataz-boya molekülü sistemine azot katkılandırması yapıldığında, Boya molekülü LUMO seviyesi yarıiletken iletim bandı sınırından sadece 0,1 - 0,2 eV yukarıya ulaşmıştır. Bu durum elektron transfer oranını ve fotoakımı sınırlayan bir faktördür.

Dahası yapıların LUMO seviyelerinin FWHM değerleri katkılanmamış yapıdan daha düşük çıkmaktadır. Bu nedenle katkılama ile birlikte elektron enjeksiyon zamanının uzadığı görülmektedir. Sonuç olarak azot katkılaması ile literatürde belirtilen verim artışını açıklayan bir durumla karşılaşılmadı.

Yukarıda bahsettiğimiz yapılara katkılanırılan diğer atom Boron'dur. Boron atomları sisteme  $0,6e^-$  -  $1,8e^-$  arasında yük transfer etmiştir. Durum yoğunlukları incelendiğinde boya molekülü HOMO-LUMO seviyeleri arasında farkın katkısız yapıyla hemen hemen aynı olduğu görüldü ( $1,3$  eV - $1,4$  eV). Bu durum katkılı ve katkısız yapılardaki foton emiliminin benzer oranlarda olacağına işaret eder.

Anataz-boya molekülü yapısına Alüminyum atomu katkılanırması ile oluşan durum yoğunlukları incelendiğinde boya molekülü LUMO seviyesinin iletim bandı kenarını oluşturduğu görüldü. Bu tip güneş pillerinde, foton tarafından uyarılan elektron boya molekülü LUMO seviyesine uyarılır. Uyarılan elekton buradan  $TiO_2$  LUMO seviyesine indirgenir. Yapılan araştırmalar buradaki geçişin etkili olabilmesi için iki LUMO seviyesi arasında  $0,3$  eV'luk fark olması gerektiğini ortaya koymuştur. Ancak hesaplarımız sonucunda Al katkılaması için iletim bandı sınırının boya molekülü durumlarından oluşması bu katkılamanın etkili elektron transferi açısından uygun olmadığını göstermiştir.

Anataz-boya molekülü yapısına Nb atomu katkılanırması ile oluşan durumda boya molekülünün LUMO seviyesi ile  $TiO_2$  yüzeyin LUMO seviyesi arasındaki enerji farkı sırası ile  $0,7$  eV ve  $0,8$  eV'dur. Bu değerler katkısız yapı ile kıyaslandığında  $0,2$  eV –  $0,3$  eV kadar artışa neden olduğu görülmektedir. Bu nedenle boya molekülünden anataz yüzeyine etkili elektron transferini destekleyeceği ve pil verimini artıracakđı tahmin edilmektedir.

### **4.3. Rutil-Boya Molekülü Sistemi İçin Sonuçlar**

$TiO_2$  rutil fazı ve boya molekülünden oluşan sistem için tutunma enerjileri Tablo 4' te gösterilmiştir. Enerjiler kıyaslandığında en kararlı mod çift-dişli H-ayrık moddur. Teorik çalışmalar incelendiğinde de görüldüğü gibi karboksil grubunun rutil(110) yüzeyine tutunma geometrisi benzer şekilde sonuçlar vermiştir (Gomez vd., 2014). Tek dişli H-ayrık mod rutil yapısı ile kıyaslandığında boya tutunmasının yasak band aralığı enerjisini oldukça düşürdüğu gözükmektedir.

Rutil-boya molekülü yapısına ait durum yoğunluğu grafiklerinden, azot atomu katkılandırılması ile genel olarak boya HOMO seviyesinin düştüğü, LUMO seviyesi ile yarıiletken iletim bandı enerji farkının arttığı ve bu durumun daha etkili elektron transferini desteklediği görülmektedir.

Rutil-boya molekülü sistemine Alüminyum atomu katkılandırması yapıldı. Al atomlarının sisteme verdikleri yük  $1,73e^-$ - $1,76e^-$  arasındadır. Fermi enerji seviyesi sistemdeki elektron azalması nedeniyle değerlik bandı seviyesine inmiştir. Tüm yapılar için Boya molekülü HOMO-LUMO enerji farkı  $1,8$  eV civarında olup boya molekülü LUMO seviyesi ile Rutil yüzeyi LUMO seviyesi arasındaki fark  $0,85$  eV' dur. ve bu durumda Al katkılmasının Rutil-boya sisteminin elektron enjeksiyon oranını artıracığı öngörülmüştür.

Rutil-boya molekülü sistemine katkılandırılan atomlardan bir diğeri Çinko'dur. Çinko atomlarının rutil-boya sistemine  $1,3e^-$  -  $1,31e^-$  civarında elektron transfer ettiği, aynı değer katılanmamış durumda Ti atomu için  $2,1e^-$  olduğu görülmüştür. Fermi seviyesi bu duruma uygun olacak şekilde değerlik bandı sınırına kaymıştır. Boya molekülünün LUMO seviyesi iletim bandı sınırının  $0,8eV$  yukarisindedir. Bu durum elektron enjeksiyonu için yeterli aralıktadır bu sebeple rutil-boya molekülü sistemine Çinko atom katkılandırması pil verimi olumlu etkileyeceği öngörülmüştür.

#### 4.4. Öneriler

1. Boya-anataz (101)yapısınaBoron atomlarının Titanyum pozisyonlarına (yerdeğiştirme) ve ara bölgelere katkılama durumları da hesaplanıp güneş pili verimine etkisi incelenebilir.
2. Boya molekülü iletim bandından  $TiO_2$ 'in iletim bandına geçiş için hesapladığımız elektron enjeksiyon süreleri etkili elektron transferini desteklese de, bulunan değerler uyarılmış elektron durumlarını daha iyi açıklayan hesaplama yöntemleri ile hesaplanabilir.
3. Bu çalışmada kullandığımız katkı atomlarının yanı sıra farklı atomların da güneş pili verimine etkileri incelenebilir.
4. Hesaplama yapılan  $TiO_2$ 'in anataz fazı (101) ve rutil fazı (110) yüzeylerinden farklı yüzeyler için boya molekülü bağlanma geometrileri ve yabancı atom katkılmasının etkileri araştırılabilir.

5. Teorik olarak incelediğimiz TiO<sub>2</sub>-boya molekölü sisteminden oluşan güneş pili, deneysel olarak üretilip sonuçlar karşılaştırılabilir.

## 5. KAYNAKLAR

- Ammal, S.C. And Heyden, A., 2010.** Modeling the noble metal/TiO<sub>2</sub> (110) interface with hybrid DFT functionals: A periodic electrostatic embedded cluster model study. *The Journal of Chemical Physics*, 133, 164703.
- Archana, P.S., Jose, R., Jin, T.M., Vijila, C., Yusoff, M.M., And Ramakrishna,S.,2010.**Structural and Electrical Properties of Nb-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanowires by Electrospinning. *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 4096-4102.
- Ardo, S., Meyer, G. J.,2009.** Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces, *Chemical Society Reviews*, 38, 115–164.
- Aschauer, U., Chen, J., And Selloni, A., 2010.** Peroxide and superoxide states of adsorbed O<sub>2</sub> on anatase TiO<sub>2</sub> (101) with subsurface defects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 12956-12960.
- Bates, S., Kresse, G., Gillan, M.J., 1998.** The adsorption and dissociation of ROH molecules on TiO<sub>2</sub>(110). *Surface Science*, 409, 336-349.
- Berko, A., Solymosi, F., 1998.** CO-induced changes of Ir nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>(110)-(1×2) surface. *Surface Science*, 411, L900.
- Beltran, A., Gracia, L., Andres, J., 2006.** Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110,23417.
- Bloch, P.E., 1994.** Projector augmented-wave method. *Chemical Society Reviews B*, 50, 17953,
- Brause, M., Skordas, S., Kempter, V., 2000.**Study of the electronic structure of TiO<sub>2</sub>(110) and Cs/TiO<sub>2</sub>(110) with metastable impact electron spectroscopy and ultraviolet photoemission spectroscopy. *Surface Science*, 445, 224.
- Bredow, T., Jug, K., 1995.** Theoretical investigation of water adsorption at rutile and anatase surfaces. *Surface Science*, 327, 398.
- Bredow, T., Pacchioni, G.A., 1999.** Quantum-chemical study of Pd atoms and dimers supported on TiO<sub>2</sub>(110) and their interaction with CO. *Surface Science*, 426, 106.

- Bondzie, V.A., Parker, S.C., Campbell, C.T., 1999.** The kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen on well-defined gold particles on TiO<sub>2</sub>(110). *Catalysis Letters*, 63, 143.
- Burdett, J.K., Hughbanks, T., Miller, G.J., Richardson, J.W., And Smith, J.V., 1987.** Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15K and 295K. *Journal of the American Chemical Society*, 109, 3639-3646.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., and Michael G.J., 2013.** Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 499, 316–319.
- Carroll, D.L., Liang, Y., Bonnell, D.A., Vac, J., 1994.** Investigation of the growth and structure of aluminum overlayers on TiO<sub>2</sub> (100) by scanning tunneling microscopy. *Environmental Science & Technology A*, 12, 2298.
- Dake, L.S., Lad, R.J., 1998.** Ultrathin Al Overlayers on Clean and K-Covered TiO<sub>2</sub>(110) Surfaces, *Surface Science Spectra*, 232, 4.
- Dake, L.S., Lad, R.J., Vac, J., 1995.** Properties of aluminum overlayers on chemically modified TiO<sub>2</sub>(110) surfaces. *Environmental Science & Technology A*, 13, 122.
- Diebold, U., Pan, J.M., Madey, T.E., 1995.** Ultrathin metal film growth on TiO<sub>2</sub>(110): an overview, *Surface Science*, 331-333, 845.
- Diebold, U., Tao, H.S., Shinn, N.D., Madey, T.E., 1994.** Electronic structure of ultrathin Fe films on TiO<sub>2</sub>(110) studied with soft-x-ray photoelectron spectroscopy and resonant photoemission. *Physical Review B*, 50, 14474.
- Diebold, U., 2003.** The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
- Duan, Y., Fu, N., Liu, Q., Fang, Y., Zhou, X., Zhang, J., 2012.** Sn-Doped TiO<sub>2</sub> photoanode for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 8888-8893.
- Ela, S.E., Yilmaz, M.D., Icli, B., Dede, Y., Icli, S., And Akkaya, E.U., 2008.** A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Organic Letters*, 10, 3299-3302.
- Fahmi, A., Minot, C., 1994.** A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces. *Surface Science*, 304, 343.

- Feng, X., Shankar, K., Paulose, M., And Grimes, C.A., 2009.** Tantalum-doped titanium dioxide nanowire arrays for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 8095-8098.
- Fischer, S., Martin-Gago, J.A., Roman, E., Schierbaum, K.D., De Segovia, J.L., 1997.** The valence-band electronic structure of clean and Pt-covered TiO<sub>2</sub>(110) surfaces studied with photoemission spectroscopy, *Journal of Electron Spectroscopy and Related*, 83, 217.
- Fujino, T., Katayama, M., Inudzuka, K., Okuno, T., Oura, K., Hirao, T., 2001.** Surface hydroxyl formation on vacuum-annealed TiO<sub>2</sub>(110), *Applied Physics Letters*, 79, 2716.
- Gao, Y., Liang, Y., Chambers, S.A., 1996.** Thermal stability and the role of oxygen vacancy defects in strong metal support interaction — Pt on Nb-doped TiO<sub>2</sub>(100). *Surface Science*, 365, 638-48.
- Grant, A.W., Campbell, C.T., 1997.** Cesium Adsorption On TiO<sub>2</sub>(110). *Physical Review B*, 55, 1844.
- Güpel, W., Rocker, G., Feierabend, R., 1983.** Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>(110): Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 28, 3427.
- Graciani, J., Alvarez, L.J., Rodriguez, J.A., And Sanz, J.F., 2008.** N doping of rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface. A theoretical DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 2624-2631.
- Gracini, J., Ortega, Y., And Sanz, J.F., 2009.** Carbon Doping of the TiO<sub>2</sub> (110) rutile surface a theoretical study based on DFT. *Chemistry of Materials*, 21, 1431-1438.
- Guo, X., Liu, W., Fang, W., Cai, L., Zhu, Y., Lu, L., And Lu, X., 2012.** DFT study of coverage-dependent adsorption of NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub>-B (100) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 16618-16625.
- Green, M.A., 2003.** *Third Generation PhotoVoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. Springer-Verlag, Berlin, 2003, 211.
- Gomez, T., Zarate, X., Schott, E., And Arratia-Perez, R., 2014.** Role of main adsorption modes in the interaction of the [COOH-TPP-Zn(II)] on a periodic TiO<sub>2</sub> slab exposing a rutile (110) surface in a dye-sensitized solar cell. *Royal Society of Chemistry*, 4, 9639.



- Hardin, B.E., Snaith H.J., McGehee, M.D., 2012.** The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nature Photonics*, 6, 162-169.
- Hagberg, D.P., Yum,J., Lee,H., De Angelis, F., Marinado, T., Karlsson, K.M., Humphry-Baker, R., Sun, L., Hagfeldt, A., Grätzel, M. And Nazeeruddin, M.K., 2008.** Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 130,6259–6266.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H.,2010.**Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110, 6595-6663.
- Henrich, V.E., Kurtz, R.L., 1981.** Surface electronic structure of TiO<sub>2</sub>: Atomic geometry, ligand coordination, and the effect of adsorbed hydrogen, *Physical Review B*, 23, 6280.
- Herman, G.S., Dohnalek, Z., Ruzycki, N., Diebold, U., 2003.** Experimental Investigation of the Interaction of Water and Methanol with Anatase-TiO<sub>2</sub>(101).*The Journal of Physical Chemistry B*, 107, (12), 2788–2795.
- Henderson, M.A., Epling, W.S., Perkins, C.L., Peden, C.H.F., Diebold, U., 1999.** Interaction of Molecular Oxygen with the Vacuum-Annealed TiO<sub>2</sub>(110) Surface:□ Molecular and Dissociative Channels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 5328.
- Herman, G.S., Dohnalek, Z., Ruzyeki, N., And Diebold, U., 2003.** Experimental investigation of the interaction of water and metanol with anatase-TiO<sub>2</sub>(101).*The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2788-2795.
- Huang, F., Li,Q., Thorogood, G.J., Cheng, Y., And Caruso, R.A., 2012.** Zn-doped TiO<sub>2</sub> electrodes in dye-sensitized solar cells for enhanced photocurrent. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 17128.
- Hou, Q., Zheng, Y., Chen, J., Zhou, W., Deng, J., And Tao, X., 2011.** Visible-response iodine-doped titanium dioxide nanocrystals for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3877-3883.
- Jones, D.R., And Troisi, A., 2010.** A method to rapidly predict the charge injection rate in dye-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 4625-4634.
- Khan, S.U.M., Al-Shahry ,M.Ī., And Ingler, W.B., 2002.** Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>. *Science*, 297, 2243.

- Kresse, G., And Hafner, J., 1993.** Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physics Review. B*, 47, 558.
- Kresse, G. And Hafner, J., 1994.** Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physics Review. B*, 49, 14251.
- Kresse, G., And Furthmüller, J., 1996.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6, 5.
- Kresse, G., And Furthmüller, J., 1996.** Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physics Review B*, 54, 11169.
- Kresse, G., And Joubert, D., 1999.** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physics Review. B*, 59, 1758.
- Ko, K.H., Lee, Y.C., Jung, Y.J., 2005.** Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells (DSSC) by doping of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 482-487.
- Labat, F., Ciofini, I., And Adamo, C., 2012.** Revisiting the importance of dye binding mode in dye-sensitized solar cells: a periodic viewpoint. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 12205-12211.
- Langel, W., 2002.** Car-Parrinello simulation of H<sub>2</sub>O dissociation on rutile, *Surface Science*, 496, 141.
- Lazzari, M., Vittadini, A., And Selloni, A., 2001.** Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces. *Physics Review. B*, 63, 155409.
- Lu, G., Linsebigler, A., Yates Jr, J.T., 1995.** The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Journal of Materials Chemistry*, 102, 4657.
- Lu, G.A., Linsebigler., J.T., Yates, Jr., 1994.** Ti<sup>3+</sup> Defect Sites on TiO<sub>2</sub>(110): Production and Chemical Detection of Active Sites, *Journal of Materials Chemistry*, 98, 11733.
- Lü, X., Mou, X., Wu, J., Zhang, D., Zhang, L., Huang, F., Xu, F., And Huang, S., 2010.** Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer. *Advanced Functional Materials*, 20, 509-515.

- Li, J., Nilsing, M., Kondov, I., Wang, H., Persson, P., Lunell, S., And Thoss, M., 2008.** Dynamical simulation of photoinduced electron transfer reaction in dye-semiconductor systems with different anchor groups. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 12326-12333.
- Li, J., Chen, X., Ai, N., Hao, J., Chen, Q., Strauf, S., And Shi, Y., 2011.** Silver nanoparticle doped TiO<sub>2</sub> nanofiber dye sensitized solar cells. *Chemical Physics Letter*, 514, 141-145.
- Livraghi, S., Paganini, M.C., Giamello, E., Selloni, A., Valentin, C, Di, And Pacchioni G., 2006.** Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 15666-15671.
- Loudet, A., Burgess, K., 2007.** BODIPY Dyes and Their Derivatives: □ Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chemical Review* 107, 4891–4932.
- Mardare, D., Tasca, M., Delibas, M. And Rusu, G.I. 2000.** On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films. *Applied Surface Science*, 156, 200-206.
- Martsinovic, N., Jones, D.R., And Troisi, A., 2010.** Electronic structure of TiO<sub>2</sub> surfaces and effect of molecular adsorbates using different DFT implementations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 22659-22670.
- Marom, N., Moussa, J.E., Ren, X., Tkatchenko, A., And Chelikowsky, J.R., 2011.** Electronic structure of dye sensitized TiO<sub>2</sub> clusters from many-body perturbation theory. *Physical Review B*, 84, 245115.
- Murray, P.W., Condon, N.G., Thornton, G., 1995.** Na adsorption sites on TiO<sub>2</sub>(110)–1 × 2 and its 2 × 2 superlattice, *Surface Science*, 323, L281.
- Mendive, C.B., Bredow, T., Feldhoff, A., Blesade, M., Bahnemanna, D., 2008.** Adsorption of oxalate on rutile particles in aqueous solutions: a spectroscopic, electron-microscopic and theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 1960.
- Miller, R.J.D., Mclendon, G.L., Nozik, A.J., Schmickler, W and Willing, F.,1995.** *Surface Electron Transfer Processes*. VHC Publishers, 370.
- Nayak P.K., Bisquert J. And Cahen D., 2011.** Assessing Possibilities and Limits for Solar Cells. *Advanced Materials*, 23, 2870-2876.

- Navas, J., Fernandez-Lorenzo, C., Aguilar, T., Alcantara, R., And Martin-Calleja, J., 2012.** Improving open-circuit voltage in DSSCs using Cu-doped TiO<sub>2</sub> as a semiconductor. *Physics Status Solidi A*, 2, 378-385.
- Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Gratzel, M.J., 1993.** Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 6382.
- Nilsing M., Persson, P., And Ojamäe, L., 2005.** Anchor group influence on molecule-metal oxide interfaces: Periodic hybrid DFT study of pyridine bound to TiO<sub>2</sub> via carboxylic and phosphonic acid. *Chem. Physics Letter*, 415, 375-380.
- Nilsing, M., Lunell, S., Persson, P., And Ojamäe, L., 2005.** Phosphonic acid adsorption at the TiO<sub>2</sub> anatase (101) surface investigated by periodic hybrid HF-DFT computations. *Surface Science*, 582, 49-60.
- Nikolay, T., Larina, L., Shevaleevskiy, O., And Ahn, B.T., 2011.** Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4, 1480.
- Ogomi, Y., Kato, T., Hayase, S., Photoplym, J., 2006.** In highly degenerate n-type semiconductors, the fermi level can be located higher in energy than the conduction band edge. *SciTechnol*, 19, 403-408.
- Ojamäe, L., Aulin, C., Pedersen, H., Käll, P., 2006.** IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Colloid Interface Science*, 296, 71-78.
- O'regan, B.C., Durrant, J., 2009.** Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: moving from the ideal to the real. *Accounts of Chemical Research*, 42, 1799.
- O'regan, B.C., Durrant, J.R., Sommeling, P.M., And Bakker, N.J., 2007.** Influence of the TiCl<sub>4</sub> treatment on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films in dye-sensitized solar cells. 2. Charge density, band edge shifts, and quantification of recombination losses at short circuit *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 14001.
- O'regan, B., Gratzel, M.J., 1991.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, 353, 737-740.
- Pan, J.M., Maschhoff, B.L., Diebold, U., Madey, T.E., 1992.** Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO<sub>2</sub>(110) surfaces having different defect densities, *J. Vac. Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10, 2470.

- Pastore, M., And De Angelis, F., 2009.** Aggregation of organic dyes on TiO<sub>2</sub> in dye-sensitized solar cell models: An ab initio investigation. ACS Nano, 4, 556-562.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., And Fiolhais, C., 1992.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physics Review B, 46, 6671.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh D.J., And Fiolhais, C., 1993.** Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physics Review B, 48, 4978.
- Person, P., Lundqvist, M.J., Ernstorfer, R., Goddard, W.A., And Wiling, F., 2006.** Quantum chemical calculation of the influence of anchor-cum-spacer groups on femtosecond electron transfer times in dye-sensitized semiconductor nanocrystals. Journal of Chemical Theory and Computation, 2, 441-445.
- Perron, H., Domain, C., Roques, J., Drot, R., Simoni, E., Catalette, H., 2007.** Optimisation of accurate rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) surface models from periodic DFT calculations. Theoretical Chemistry Accounts, 117, 565-574.
- Persson, P., Lunell, S., 2000.** Binding of bi-isonicotinic acid(RCOOH) to anatase TiO<sub>2</sub> (101). Solar Energy Materials and Solar Cells, 63, 139-148.
- Persson, P., Lundqvist, M.J., 2005.** Calculated structural and electronic interactions of the ruthenium dye N3 with a titanium dioxide nanocrystal. The Journal of Physical Chemistry B, 109, 11918-11924.
- Persson, P., Bergstrom, R., And Lunell, S., 2000.** Quantum chemical study of photoinjection process in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry B, 104, 10348-10351.
- Peter, L.M., 2007.** Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells., The Journal of Physical Chemistry C, 111, 6601-6612.
- Renfern, P.C., Zapol, P., Curtiss, L.A., Rajh, T, And Thurnauer, C., 2003.** Computational studies of catechol and water interactions with titanium oxide, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 11419.
- Rittner, F., Fink, R., Boddenberg., Staemmler., B.V., 1998.** Adsorption of nitrogen on rutile (110): Ab initio cluster calculations, Physics Review B, 57, 4160.

- Rizzi, G.A., Magrin, A., Granozzi, G., 1999.** Preparation of epitaxial ultrathin RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(110) films by decomposition of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, *Surface Science*, 443, 277.
- Rizzi, G.A., Magrin, A., Granozzi, G., 1999.** Substitutional Ti(1-x)Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> surface alloys obtained from the decomposition of Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> on TiO<sub>2</sub>(110), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 709.
- Rocker, G., Göpel, W., 1986.** Chemisorption of H<sub>2</sub> and CO on stoichiometric and defective TiO<sub>2</sub>(110), *Surface Science*, 175, L675.
- Roman, E., De Segovia, J.L., 1991.** Adsorption of ammonia on TiO<sub>2</sub>(001) at room temperature, *Surface Science*, 742, 251-252.
- Roman, E.L., De Segovia, J.L., Kurtz, R.L., Madey, T.E., 1992.** UPS synchrotron radiation studies of NH<sub>3</sub> adsorption on TiO<sub>2</sub>(110), *Surface Science*, 273, 40.
- Rusu, C.N., Yates Jr, J.T., 1997.** Defect Sites on TiO<sub>2</sub>(110). Detection by O<sub>2</sub> Photodesorption, *Langmuir*, 13, 4311.
- San Miguel, M.A., Calzado, C.J., Sanz, J.F., 2001.** Modeling Alkali Atoms Deposition on TiO<sub>2</sub> (110) Surface *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 1794.
- San Miguel, M.A., Calzado, C.J., Sanz, J.F., 1998.** Molecular dynamics simulations of Na deposition on the TiO<sub>2</sub>(110) surface *Surface Science*, 409, 92.
- Sambrano, J.R., Andres, J., Beltran, A., Sensato, F.R., Leite, E.R., Stamato, F.M.L.G., Longo, E., 1997.** An ab initio study of oxygen vacancies and doping process of Nb and Cr atoms on TiO<sub>2</sub> (110) surface models, *International Journal of Quantum Chemistry*, 65, 625.
- Schnadt, J., Brühwiler, P.A., Patthey, L., O'shea, J.N., Södergren, S., Odelius, M., Ahuja, R., Karis, O., Bassler, M., Persson, P., Siegbahn, H., Lunell, S., Martensson, N., 2002.** Experimental evidence for sub-3-fs charge transfer from an aromatic adsorbate to a semiconductor, *Nature*, 418, 620-623.
- Schmitt, A., Hinkeldey, B., Wild, M., Jung, G., 2009.** Synthesis of the core compound of the BODIPY dye class: 4,4'-difluoro-4-bora-(3a,4a)-diazas-indance. *Journal of Fluorescence*, 19, 755-758.
- See, A.K., Bartynski, R.A., 1994.** Electronic properties of ultrathin Cu and Fe films on TiO<sub>2</sub>(110) studied by photoemission and inverse photoemission, *Physics Review. B*, 50, 12064.

- Selloni, A., Vittadini, A., Grützel, M.J., 1998.** The adsorption of small molecules on the TiO<sub>2</sub> anatase (101) surface by first-principles molecular Dynamics, *Surface Science*, 219, 402-404.
- Shao, Y., Chen, W., Wold, E., Paul, J., 1994.** Dispersion and electronic structure of titania-supported cobalt and cobalt oxide, *Langmuir*, 10, 178.
- Kley, W., Queisser, H.J., 1961.** Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510-519.
- Smith, K.E., Mackay, J.L., Henrich, V.E., 1987.** Interaction of SO<sub>2</sub> with nearly perfect and defect TiO<sub>2</sub>(110) surfaces, *Physics Review B*, 35, 5822.
- Suzuki, S., Fukui, K., Onishi, H., Iwasawa, Y., 2000.** Hydrogen adatoms on TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1) characterized by scanning tunneling microscopy and electron stimulated desorption, *Physical Review Letters*, 84, 2156.
- Stashans, A., Lunell, S., Bergstroem, R., Hagfeldt, A., Lindquist, S.E., 1996.** Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase. *Physical Review B*, 53, 159.
- Tachikawa, T., Ohsaka, T., Bian, Z., And Majima, T., 2013.** Single-molecule fluorescence detection of effective adsorption sites at the metal oxide-solution interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, 11219.
- Thompson, T.L., And Yates, J.T., 2006.** Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO<sub>2</sub>'s New Photochemical Processes. *Chemical Reviews*, 106, 4428-4453.
- URL-1, 2013.** <http://www.aps.org/units/gera/meetings/march10/upload/CarlsonAPS3-14-10.pdf>.
- URL-2, 2013.** <http://www.nrel.gov/pv/>
- URL-3, 2013.** <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=828273>
- Ulrich, G., Zissel, R., Harriman, A., 2008.** The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew Chem. Angewandte Chemie International Edition*, 47, 1184-1201.
- Valentin, C.D., Pacchioni, G., And Selloni, A., 2004.** Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *Physics. Review. B*, 70, 85116.

- Valentin, C.D., Pacchioni, G., And Selloni, A., 2005.** Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. *Chemistry of Materials*, 17, 6656-6665.
- Valentin, C.D., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., And Giamello, E., 2005.** Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO<sub>2</sub> Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 11414.
- Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F.P., And Gratzel, M.J., 2000.** Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO<sub>2</sub> anatase (101) surfaces by DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 1300-1306.
- Vittadini, A., Casarin, M., Selloni, A., 2007.** Chemistry of and on TiO<sub>2</sub>-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review. *Theoretical Chemistry Accounts*, 117, 663-671.
- Wang, K., And Teng, H., 2009.** Zn-doping in TiO<sub>2</sub> films to enhance electron transport in dye sensitized solar cells under low intensity illumination. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 9489-9496.
- Wei, G., Yihua, S., Gerrit, B., Anders, H., Tingli, M., 2011.** Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO<sub>2</sub> electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 56, 12, 4611-4617.
- Wei, G., Yihua, S., Gerrit, B., Anders, H., Tingli, M., 2011.** Effect of N Dopant Amount on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Based on N-Doped TiO<sub>2</sub> Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 21494-2149.
- Wu, N.L., Wang, S.Y., And Rusakova, L.A., 1999.** Inhibition of Crystallite Growth in the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Metal Oxides. *Science*, 285, 1375.
- Xiang, P., Li, X., Wang, H., Liu, G., Shu, T., Zhou, Z., Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, L., Hu, M., Yang, Y., Chen, W., Liu, T., Zhang, M., And Han, H., 2011.** Mesoporous nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> sphere applied for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell. *Nanoscale Research Letters*, 6, 606.
- Xu, J., Zhang, H., Liang, G., Wang, L., Xu, W., Cui, W., Li, Z., 2010.** DFT Studies on the electronic structures of indoline dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75, 259.
- Yang, M., Kim, D., Jha, H., Lee, K., Paul, J., And Schmuki, P., 2011.** Nb-doping of TiO<sub>2</sub> nanotubes for an enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications Home*, 47, 2032-2034.
- Zhang, X., Wang, S., And Wang, Z., 2011.** Effect of TiO<sub>2</sub> on fill factor of dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letter*, 99, 113503.



**Zhang, X., Liu, F., Huang, Q., Zhou, G., And Wang, Z., 2011.** Dye-sensitized W-doped TiO<sub>2</sub> solar cells with a tunable conduction band and suppressed charge recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 12665-12671.

**Zhang, Z., Henrich, V.E., 1992.** Electronic interactions in the vanadium/TiO<sub>2</sub>(110) and vanadia/TiO<sub>2</sub>(110) model catalyst systems, *Surface Science*, 277, 263-72

## **ÖZGEÇMİŞ**

13.07.1989 tarihinde Trabzon ili Merkez ilçesinde doğdu. İlköğretim ve Lise eğitimini 2006 yılında Trabzon'da tamamladı. 2008 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2012 yılında bölüm birincisi olarak lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.2012 yılından bu yana iki farklı TÜBİTAK projesinde bursiyer öğrenci olarak görev alan Alper KARA İngilizce bilmektedir.