

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO NANOYAPILI ELEKTROTLAR KULLANARAK
BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Deniz GÜLTEKİN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Ağustos 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO NANOYAPILI ELEKTROTLAR KULLANARAK
BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Deniz GÜLTEKİN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 21/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Cuma BİNDAL
Üye



Prof. Dr.
Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ
Üye



Prof. Dr.
Zafer EVİS
Üye



Prof. Dr.
Erdal ÇELİK
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Deniz GÜLTEKİN

21.08.2015

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve cesareti ile her zaman yol gösteren, yeni hedeflere ve başarıya ulaşmak için sabırla ve hoşgörü ile destek veren, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a şükran ve saygılarımı sunarım.

Her zaman destek olup bilgi ve deneyimlerini bizlerle paylaşan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın hocam Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a, Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Yrd.Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e çalışmama katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Değerli dostlarım ve çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Miraç ALAF, Uzman Fuat KAYIŞ, Uzman Zeynep KÜÇÜKAKÇA, Arş. Gör. Gizem HATİPOĞLU, Arş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU, iyi ki varsınız. Destek ve katkılarınız için teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında çeşitli analizlerin gerçekleştirilmesi hususunda yardımcı olan çalışma arkadaşım Uzman Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 2009-50-02-023 numaralı doktora tez projesi ve 2010-01-08-016 numaralı bilimsel araştırma projesi ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (BAPK) teşekkür ederim.

Sonsuz ilgi, sevgi, saygı ve fedakarlıkları ile her zaman yanımda olan, en sıkıntılı zamanları birlikte atlattığımız, aile olmanın güzelliklerini her zaman yaşatan çok sevgili canlarım Annem Gönül KURT, Babam Enver KURT, biricik kız kardeşim Gamze Nur KURT, ablam Gülben KOLAK, eşim Emrah GÜLTEKİN ve biricik kızım Defne Derin ile biricik oğlum Rüzgar ve çok yakın zamanda kaybettiğimiz sevgili Anneannem... Sizleri tüm kalbimle seviyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
1.1. Genel Bakış.....	1
BÖLÜM 2.	
ENERJİ ÇEVİRİMİNE FOTO-KİMYASAL VE FOTO - ELEKTROKİMYASAL YAKLAŞIM.....	5
2.1. Enerji Kaynağı Olarak Güneş.....	5
2.2. Fotokimyasal Dönüşüm ve Güneş Enerjisi Depolama.....	5
2.2.1. Doğal fotosentez.....	5
2.2.2. Yapay fotosentez stratejileri.....	11
2.2.3. Doğal ve yapay sistemlerin karşılaştırılması.....	15
BÖLÜM 3.	
FOTOVOLTAİK TEKNOLOJİLERİNE GENEL BAKIŞ.....	18
3.1. Güneş Enerjisinin Fotoelektrokimyasal Çevrimi.....	19
3.1.1. Sıvı bağlantılı fotoelektrokimyasal güneş hücreleri.....	19

3.1.2. Kolloidal yarıiletkenler ve partiküllerin fotoredoks reaksiyonları.....	22
3.2. Yarıiletkenlerin Boya ile Duyarlı Hale Getirilmesi.....	23
3.3. Cihaz Performans Parametreleri.....	24
3.3.1. Kısa devre akımı (ISC).....	24
3.3.2. Açık devre gerilimi (VOC).....	25
3.3.3. Güç (P).....	25
3.3.4. Dolum Faktörü (FF).....	26
3.3.5. Çevrim verimi (η).....	26
3.4. Fotovoltaik Hücre Çeşitleri.....	27

BÖLÜM 4.

BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ.....	38
4.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Gelişimi.....	38
4.2. Boya-Duyarlı Güneş Pili Yapısı ve Çalışma Prensibi.....	39
4.2.1. Metal oksit / boya / elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektron transfer reaksiyonları.....	42
4.3. Boya-Duyarlı Güneş Pili Bileşenleri.....	45
4.3.1. Metal oksit fotoelektrotlar.....	45
4.3.2. Boya molekülleri.....	49
4.3.3. Avantaj-Dezavantajlar.....	50
4.4. ZnO.....	52
4.4.1. ZnO'nun kristal yapısı.....	53
4.4.2. ZnO'nun elektronik bant yapısı ve latis dinamikleri.....	57

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE YÖNTEM.....	59
5.1. Sol-gel Yöntemi ile ZnO İnce Film Üretimi.....	59
5.1.1. Altlık hazırlama.....	59
5.1.2. Solüsyon hazırlama ve ZnO ince film kaplama.....	59
5.2. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubuk Üretimi.....	63
5.2.1. Altlık hazırlama.....	63

5.2.2. Çekirdekleyici tabaka kaplanması.....	63
5.2.3. Solüsyon hazırlama ve ZnO nanoçubukların üretimi.....	63
5.3. Homojen Çöktürme Yöntemi ile ZnO Nanopartikül Üretimi.....	65
5.3.1. Solüsyon hazırlama ve çöktürme.....	65
5.3.2. ZnO nanopartiküllerin Dr.Blade Yöntemi ile kaplanması...	66
5.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Üretimi.....	67
5.4.1. Kaplamalar üzerine boya adsorplaması.....	67
5.4.2. Karşıt elektrot üretimi.....	68
5.4.3. Güneş hücresinin bir araya getirilmesi.....	68
5.5. Karakterizasyon Teknikleri.....	69
5.5.1. Raman spektroskopisi.....	69
5.5.2. Termogravimetrik analiz (DTA/DTG).....	69
5.5.3. X-Işını kırınım analizi (XRD).....	69
5.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	70
5.5.5. Geçirgenlik (UV-Visible) karakterizasyonları.....	70
5.5.6. Güneş hücrelerinin karakterizasyonu.....	70

BÖLÜM 6.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	71
6.1. Sol-gel Yöntemi ile Üretilen ZnO İnce Film Kaplamaların Karakterizasyonu.....	72
6.1.1. Kaplama solüsyonunun Raman analizi.....	73
6.1.2. Kaplama solüsyonunun Termogravimetrik analizi.....	74
6.1.3. ZnO ince film kaplamaların Raman analizi.....	76
6.1.4. ZnO ince film kaplamaların X-ışını analizi.....	77
6.1.5. ZnO ince film kaplamaların SEM analizi.....	84
6.1.6. ZnO ince film kaplamaların UV-Vis analizi.....	92
6.1.7. ZnO ince film kaplamaların J-V analizi.....	95
6.2. Hidrotermal Yöntem ile Üretilen ZnO Nanoçubukların Karakterizasyonu.....	97
6.2.1. Nanoçubuk büyütme prosesi.....	97
6.2.2. Üretim parametrelerinin ZnO nanoçubuk özelliklerine etkisi	101

6.2.3. ZnO nanoçubuk kaplamaların Raman analizi.....	102
6.2.4. ZnO nanoçubuk kaplamaların X-ışını analizi.....	102
6.2.5. ZnO nanoçubuk kaplamaların SEM analizi.....	105
6.2.6. ZnO nanoçubuk kaplamaların J-V analizi.....	109
6.3.Homojen Çöktürme Yöntemi ile Üretilen ZnO Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	114
6.3.1. ZnO nanotozların Termogravimetrik analizi.....	116
6.3.2. ZnO nanotozların Raman analizi.....	117
6.3.3. ZnO nanotozların XRD analizi.....	118
6.3.4. ZnO nanotozların SEM analizi.....	119
6.3.5. ZnO nanotozların J-V analizi.....	124
 BÖLÜM 7.	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	125
7.1. Genel Sonuçlar.....	125
7.2. Öneriler.....	129
 KAYNAKLAR.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	130
	138

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CdTe	: Kadmiyum tellürid
DTGA	: Derivatif termogravimetrik analiz
FTO	: Flor katkılı SnO ₂
HMTA	: Hegzametilentetramine
J	: Akım yoğunluğu
M	: Molarite
MEA	: Monoetanolamin
N719	: cis-Bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato ruthenium(II))
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TBA	: Tetrabütülamonyum
XRD	: X-ışını difraksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Doğal fotosentez prosesinin temsili görünümü	6
Şekil 2.2.	Kloroplastın üç-boyutlu gösterimi.....	9
Şekil 2.3.	Kloroplast içinde enerji transferinin şematik gösterimi. P – reaksiyon merkezi; Chl a – klorofil molekülü; e- – elektron; A – elektron alıcı; D – elektron verici için kullanılan kısaltmalardır.....	10
Şekil 2.4.	Doğal ve yapay pigmentlerin güneş spektrumları: (a) klorofil a ve b, bakterioklorofil a ve b absorpsiyon spektrumları. (b) Kırmızı boya (RuL2(NCS)2•2TBA (L = 2,2'-bipyridil-4,4'-dikarboksilik asit; TBA = tetrabutylamonyum), NBI-Zn-klorin ve Zn-klorin ve NBI (naftalen bisimid).....	17
Şekil 3.1.	n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin birbirleri ile bağlanmalarına göre değişen Fermi enerji seviyelerinin şematik gösterimi	20
Şekil 3.2.	Elektron transfer sürecinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 3.3.	Yarıiletken kolloid ve partikül sistemlerinde meydana gelen muhtemel elektron transfer sürecinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.4.	I-V eğrisinde maksimum gücün belirlenmesi.....	25
Şekil 3.5.	I-V eğrisinden doluluk faktörü hesaplanması	26
Şekil 3.6.	Ru-bpy esaslı N945 boyası ile duyarlı hale gelmiş boya duyarlı güneş hücresinin 1 güneş (AM 1,5 gün ışığı) aydınlatması altında ölçülen fotoakım-gerilim grafiği.....	27
Şekil 3.7.	Fotovoltaik hücrelerin içeriğinde kullanılan malzemelerin doğal özelliklerine göre üç kategoride sınıflandırılmaları	28
Şekil 3.8.	Çok bağlantılı c-Si esaslı güneş hücresinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.9.	Plazma destekli CVD ile üretilen çok katmanlı güneş hücresinin şematik görünümü.....	30

Şekil 3.10.	CIGS ve CdTe güneş hücrelerinin kesit görüntüsü	31
Şekil 3.11.	Eksitonik çok bağlantılı organik fotovoltaiik güneş hücresinin şematik gösterimi. Turuncu ve siyah aktif tabakalar polimerik verici ve fuleren alıcı fazlarının karışımından oluşmaktadır.....	32
Şekil 3.12.	Metal oksit nano kristal yarıiletken üzerine tutunmuş boya molekülü.....	34
Şekil 3.13.	Boya duyarlı güneş hücresinin şematik görünümü.....	35
Şekil 3.14.	Seçilmiş bazı güneş hücrelerinin kuantum verimliliği (QE) hesabı için ASTM G173 küresel spektrum ile kıyaslanmıştır.....	36
Şekil 3.15.	Fotovoltaiik hücreler için kaydedilen son ve güncel verim değerleri.....	37
Şekil 4.1.	Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 4.2.	Boya duyarlı güneş hücresinde elektron transfer adımlarının şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.3.	Boya duyarlı güneş pilinde Metal Oksit/Boya/Elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar.....	45
Şekil 4.4.	Boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoanot görevi gören mezoporlu TiO ₂ yapısının taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	47
Şekil 4.5.	(A) ham (bulk) anataz TiO ₂ 'de ideal atom dizilimi. Partikül boyutu nanometre seviyesine düştüğünde, bağ uzunlukları ve bağ açıları denge durumundan sapar. B) Sapma hali. Bu sapma nano malzemede ilave enerji bölgeleri üretir.....	48
Şekil 4.6.	En çok kullanılan rutenyum esaslı üç boya molekülü	51
Şekil 4.7.	Hegzagonal ZnO (vürtzit) kristal yapısı.....	55
Şekil 4.8.	ZnO kristal yapıların şematik gösterimi a) kübik kayatuzu (B1), (b) kübik Zink-blend (B3), (c) hegzagonal vürtzit (B4) (gri küreler O, siyah küreler ise Zn atomlarını temsil etmektedir).....	56
Şekil 4.9.	ZnO vürtzit yapının şematik gösterimi. a bazal düzlemdeki, c bazal doğrultudaki latis sabitleridir. u parametresi bağ uzunluğunu (b/c) temsil eder. α ve β ideal kristal durumunda	

	109,47°'lik bağ açısını temsil etmektedir.....	57
Şekil 5.1.	FTO kaplı cam altlık malzemelerin görüntüsü.....	60
Şekil 5.2.	ZnO ince film kaplamaların üretim akış şeması.....	62
Şekil 5.3.	Hidrotermal yöntem ile nanoçubuk üretiminin proses şeması.....	64
Şekil 5.4.	Hidrotermal yöntem ile nanoçubuk üretiminin şematik görüntüsü.....	65
Şekil 5.5.	Homojen Çöktürme Yöntemi ile ZnO Nanotoz üretimi.....	66
Şekil 5.6.	Dr. Blade yöntemi ile kaplama yapmanın şematik gösterimi.....	67
Şekil 5.7.	Boya duyarlı güneş hücresi bileşenleri.....	68
Şekil 6.1.	Sol-jel prosesinin şematik gösterimi.....	72
Şekil 6.2.	Ham ve etanolde çözülmüş haldeki Zn-asetat dihidratın Raman analiz sonuçları.....	74
Şekil 6.3.	Kaplama solüsyonunun termogravimetrik analiz grafiği.....	75
Şekil 6.4.	ZnO ince film kaplamaların Raman analiz sonuçları.....	77
Şekil 6.5.	1 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları.....	78
Şekil 6.6.	5 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları.....	79
Şekil 6.7.	10 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları.....	79
Şekil 6.8.	0,5 M konsantrasyona sahip solüsyon kullanılarak üretilmiş ZnO ince filmlerin XRD sonuçlarının kaplama işlemi sayısına göre karşılaştırılması.....	80
Şekil 6.9.	ZnO ince film kaplamaların (a) solüsyon molaritesine göre (b) kaplama sayısına göre kaplama kalınlık grafikleri.....	82
Şekil 6.10.	ZnO ince filmlerin tane boyutlarının solüsyon konsantrasyonu ve kaplama sayısına göre karşılaştırılması.....	83
Şekil 6.11.	0,1 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.....	85
Şekil 6.12.	0,3 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat	

	c) 10 kat kaplama.....	86
Şekil 6.13.	0,5 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.....	87
Şekil 6.14.	0,7 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.....	88
Şekil 6.15.	1 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.....	89
Şekil 6.16.	Ağaç kök dallarının şekline benzetilen ZnO kıvrımlı kaplama yapısının karşılaştırılması olarak adlandırılan yapı	91
Şekil 6.17.	1 kat kaplama yapılarak üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının konsantrasyona göre değişimi	93
Şekil 6.18.	5 kat kaplama yapılarak üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının konsantrasyona göre değişimi.....	93
Şekil 6.19.	10 kat kaplama yapılarak üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının konsantrasyona göre değişimi.....	94
Şekil 6.20.	0,3 M konsantrasyona sahip sol ile üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının kaplama sayısına göre göre karşılaştırılması.....	94
Şekil 6.21.	5 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin J-V grafikleri.....	97
Şekil 6.22.	HMTA moleküler yapısı.....	99
Şekil 6.23.	ZnO nanoçubuk büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.....	99
Şekil 6.24.	ZnO nanoçubukların Raman analiz grafiği.....	103
Şekil 6.25.	ZnO nanoçubukların XRD analiz sonuçları: (a) çekirdekleyici kaplama olmayan altlık üzerine büyütülen nanoçubuklar, (b) tek kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülen nanoçubuklar, (c) 5 kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülen nanoçubuklar.....	104
Şekil 6.26.	ZnO ince film çekirdekleyici tabakaların SEM analiz görüntüleri	

	a) FTO kaplı cam altlık (çekirdekleyici yok), b) 1 kat çekirdekleyici tabaka kaplı altlık, c) 5 kat çekirdekleyici tabaka kaplı altlık.....	106
Şekil 6.27.	ZnO nanoçubuk üretiminin çekirdekleyici tabakaya bağlı değişimini gösteren SEM analiz sonuçları. a) Çekirdekleyici tabaka kaplanmamış, b) 1 kat çekirdekleyici tabaka kaplanmış, c) 5 kat çekirdekleyici tabaka kaplanmış altlıklar ile elde edilen sonuçlar.....	107
Şekil. 6.28.	Çekirdekleyici tabaka kalınlığının nanoçubuk büyümesi üzerindeki etkisinin şematik gösterimi.....	108
Şekil 6.29.	ZnO nanoçubukların yüksek büyütmelede elde edilmiş SEM görüntüleri.....	108
Şekil 6.30.	Üç farklı konsantrasyonda üretilmiş ZnO nanoçubukların SEM analiz görüntüleri a) 0,025 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar, b) 0,05 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar, c) 0,1 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar.....	110
Şekil 6.31.	Nanoçubuk boya duyarlı güneş hücresi üretiminin şematik gösterimi.....	111
Şekil 6.32.	ZnO nanoçubuk kaplamalar kullanılarak üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin J-V analiz sonuçları.....	112
Şekil 6.33.	Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen tozların termogravimetrik analiz grafiği.....	115
Şekil 6.34.	ZnO nanoyapılı tozların Raman analiz sonuçları.....	116
Şekil 6.35.	Farklı konsantrasyona sahip solüsyonlardan elde edilen ZnO tozların XRD kırınım analiz grafikleri.....	117
Şekil 6.36.	0,2 M solüsyondan ile üretilen nanoyapılı ZnO tozların SEM analiz görüntüleri.....	119
Şekil 6.37.	0,5 M solüsyondan ile üretilen nanoyapılı ZnO tozların SEM analiz görüntüleri.....	120
Şekil 6.38.	0,7 M solüsyondan ile üretilen nanoyapılı ZnO tozların SEM analiz görüntüleri.....	121

Şekil 6.39.	Agregasyon olayının şematik gösterimi.....	121
Şekil 6.40.	ZnO nanoçubuk kaplamalar kullanılarak üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin J-V analiz sonuçları.....	123

TABLolar LİSTESİ

Tablo 6.1.	Çinko asetat dihidratın bulk haldeki ve etanol içerisinde çözülmüş haldeki Raman frekans (cm^{-1}) değerlerinin literatür ile karşılaştırılması.....	73
Tablo 6.2.	0,5 M konsantrasyona sahip solüsyon kullanılarak üretilmiş ZnO ince filmlerin tekstür katsayıları.....	81
Tablo 6.3.	ZnO ince filmlerin enerji bant aralığı (eV) değerleri.....	95
Tablo 6.4.	ZnO ince film esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltmik performans değerleri.....	97
Tablo 6.5.	ZnO nanoçubuk esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltmik değerleri.....	112
Tablo 6.6.	Ortalama tane boyutunun ve (101) düzleminin FWHM değerlerinin konsantrasyona bağlı değişimi	118
Tablo 6.7.	ZnO nanopartikül esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltmik değerleri.....	124

ÖZET

Anahtar kelimeler: ZnO, ince film, nanoçubuk, nanotoz, yarıiletken, boya duyarlı güneş hücresi

Işığ, elektrik ya da kimyasal yakıtı dönüştürme fikri yüzyıllardır insanoğlunu kendine çekmiştir. Fotovoltaik bilimi ve teknolojisi güneş enerjisinin elektrik gücüne dönüştürülmesi üzerine uzun yıllardır çalışmalar yapmakta ve oldukça büyük ilerlemeler katedilmektedir. Boya duyarlı güneş hücreleri, yeni nesil güneş hücrelerinin önde gelen bir üyesi olup güneş ışığından elektrik elde etmek amacıyla organik boya kullanılan hücrelerdir.

Bu doktora tez çalışmasında; boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoelektrot olarak kullanmak amacıyla nanopartikül, nanorod ve nanotoz içeren nanoyapılı çinko oksit (ZnO) kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. ZnO nanoyapılı kaplamalar, sol-jel, hidrotermal büyütme ve homojen çöktürme metodlarından oluşan solüsyon esaslı üç farklı üretim yöntemi ile elde edilmiştir. Üretim metodlarının ve parametrelerinin, kaplamaların fiziksel, optik ve fotovoltaik özellikleri üzerine etkilerini araştırmak amacıyla kapsamlı ve sistematik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. ZnO kaplamaların yapısal ve kristalografik özellikleri farklı karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Üretilen tüm kaplamaların çok kristalli yapıda olduğu ve ZnO vürtzit yapısının karakteristik piklerini ihtiva ettikleri belirlenmiştir. Karakterizasyon prosesi sonrası ZnO-esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaik performansları ölçülmüştür. Üretim yöntem ve parametrelerinin ZnO nanoyapıların özelliklerine ve dolayısıyla ZnO esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin performansını doğrudan etkilediği belirlenmiştir.. Hücre performansını etkileyen birçok parametrenin yanında solüsyon konsantrasyonunun artmasıyla artan tane boyutu etkin olmayan boya adsorpsiyonu sebebiyle hücre performans değerlerinin düşük elde edilmesine yol açmaktadır. 0,5 molariteye sahip solüsyon kullanılarak üretilen kıvrımlı ağ morfolojisine sahip ince film kaplama esaslı boya duyarlı güneş hücresinin diğer kaplamalar ile üretilen hücreler arasında en yüksek enerji çevrim verimi sağladığı belirlenmiştir.

IMPROVEMENT OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS BY USING ZnO NANOSTRUCTURED ELECTRODES

SUMMARY

Keywords: ZnO, nanoparticle, nanorod, nanopowder, semiconductor, dye sensitized solar cell

The idea of converting light into electricity or chemical fuel has aroused interests of mankind for centuries. Photovoltaic science and technology carries out works on the conversion of solar energy into electrical power and great strides are covered for many years. Dye-sensitized solar cells are leading members of the group of new generation photovoltaic cells, which use organic dyes in order to obtain electricity from sunlight.

In this PhD study, synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide (ZnO) coatings used as photoelectrode materials in dye-sensitized solar cells, was aimed. Nanostructured ZnO coatings with the content of nanoparticles, nanorods and nanopowders have obtained by three different solution based methods including sol-gel, hydrothermal growth and homogenous precipitation. A comprehensive and systematic study was carried out to examine the effects of production methods and parameters on the physical, optical and photovoltaic properties of coatings. Structural and crystallographic properties of ZnO coatings have examined by various characterization techniques. It is determined that all of the produced coatings have polycrystalline nature and contain characteristic peaks of ZnO wurtzite structure. After characterization process, photovoltaic performances of ZnO-based dye sensitized solar cells have measured. Production methods and parameters on the properties of ZnO nanostructures, and hence the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cell has been found to be affected directly. Besides the many parameters that can affect the cell performance, increasing particle sizes and coating thicknesses with increasing precursor solution concentrations have led to a decrease of the cell efficiency because of ineffective dye adsorption with decreasing active surface area. It has been determined that ZnO thin film coating based dye sensitized solar cell with wrinkle network morphology produced from solution with 0,5 molarity have the highest energy conversion efficiency among the other coatings.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

Nanobilim ve nanoteknoloji 21. yy'ın başlarından itibaren elektronik, malzeme bilimi, kimya, biyoloji, mekanik ve optoelektronik gibi birçok alanda devrimsel nitelikte gelişmelerle hızla ilerlemektedir. En etkileyici gelişmeler ise yarıiletken teknolojisi alanlarında meydana gelmektedir. 20. yy'ın son yarısı boyunca entegrasyonun ve fonksiyonelliğin artırılması yanı sıra enerji tüketiminin de azaltılması yarıiletken cihazların minyatürize edilmesi prosesinde öncelikli odak noktaları olmuştur. Sonuç olarak yarıiletken cihazlar boyut olarak milimetre seviyesinden (transistörler, vb.) mikron mertebesine (ışık yayan diyotlar, vb.) gelebilmiştir. 21.yy'a gelindiğinde ise artık nanometre boyutlarında (kuantum sensörler, vb.) yarıiletken cihazların yapılabilirliği mümkün olmuştur. İnce film teknolojilerindeki gelişmeler, yüksek kristal kalitesi ve saflıktaki malzemelerin üretimine imkan sağlamakla birlikte birçok mikro-nano boyutlu cihazın üretimini de mümkün kılmaktadır [1].

İnsan yaşamının kalitesi enerji kaynaklarının durumuna büyük ölçüde bağlıdır. Kimya dalında Nobel ödüllü bilim insanı Richard Smalley, enerji ihtiyacının önümüzdeki 50 yıl içerisinde insanoğlunun en büyük problemlerinin başında geleceğini öngörmüştür [2]. Temiz ve bol enerji elde edebileceğimiz en önemli kaynak Güneş'tir. Işığı, elektrik ya da kimyasal yakıtla dönüştürme fikri yüzyıllardır insanoğlunu kendine çekmiştir. Bilim insanları ve mühendisler, fotovoltaiik bilimi ve teknolojisi ile bu muazzam enerjinin elektrik gücüne dönüştürülmesi üzerine uzun yıllardır çalışmalar yapmakta ve oldukça büyük ilerlemeler kat edilmektedir [3]. Yeni nesil güneş pillerindeki gelişmeler toplumun dünya yakıt rezervlerinin bu yüzyıl içinde tükeneyeceği konusundaki farkındalığının artmasına da sebep olmaktadır [2, 4].

Boya duyarlı güneş hücreleri, ince film fotovoltaikler grubunun önde gelen bir üyesidir. Oldukça pahalı bir malzeme olan silisyumun kullanıldığı geleneksel güneş pili uygulamalarının en büyük dezavantajı maliyetleridir. Geleneksel güneş hücreleri ile kıyaslandığında oldukça düşük maliyetli, esnek levhalar şeklinde bile üretim yapılma imkanı olan, üretimi için ayrıntılı ve yüksek bütçeli yatırım gerektirmeyen yani kolay üretilebilir malzemelerdir [5]. Boya duyarlı güneş hücreleri silisyum esaslı fotovoltaik teknolojileri ile karşılaştırıldığında ticarileşme açısından avantajlı ürünler olup düşük maliyetli üretim, hafif ağırlıklı ve esnek ürünlerin arzu edildiği yeni pazarlara girebilme potansiyeli nedeniyle araştırılmakta ve geliştirilmektedir [6]. Her ne kadar enerji veriminin en iyi ince film güneş hücresine kıyasla çok düşük olmasına rağmen, ücret/performans ($\text{kWh/m}^2/\text{yılılık}/\text{\$}$) oranı fosil yakıt ile elde edilen enerji ile rekabet edebilecek seviyede yüksektir [5].

Boya duyarlı güneş hücreleri, ince film fotovoltaikler grubunun önde gelen bir üyesi olup güneş ışığından elektrik elde etmek amacıyla organik boya kullanılan hücrelerdir. Grätzel hücreleri olarak da bilinen bu güneş pilleri 1991 yılında Michael Grätzel ve Brian O'Regan adlı araştırmacılar tarafından bulunmuştur. Boya duyarlı güneş hücreleri biri gözenekli nanokristal yapılı metal oksit kaplanmış fotoanot, diğeri katalizör kaplanmış karşı elektrot olan iki geçirgen iletken cam, elektrolit ve boya moleküllerinden meydana gelmektedir [2]. Çalışma prensibi, doğadaki fotosentez olayı ile benzerlik göstermektedir. Boya molekülleri, bitkilerdeki klorofil gibi gelen ışığı absorbe ederek pozitif ve negatif yük taşıyıcılarının oluşmasını sağlar. Bu sebeple bu sistem yapay fotosentez olarak ta adlandırılabilir [7].

Boya-duyarlı güneş hücrelerinde reaksiyonların tamamı ışığın boya molekülüne üzerine düşmesiyle başlamaktadır. Boya molekülleri güneş ışığının fotonlarını emer ve boya içindeki elektronlardan biri uyarılmış hale gelir. Bu olaya foto-uyarılma denir. Uyarılmış elektron titanyum dioksit tabakasına atlar ve film boyunca yayınma (difüzyon) gerçekleştirir. Elektron daha sonra iletken elektroda ulaşır bağlantı teli boyunca hareket eder ve karşı elektroda varır. Bu durumda boya molekülüne bir elektron kaybetmiş duruma gelir ve oksitlenir. Boya molekülüne bu eksik elektronu iyodin elektrolitten sağlayarak başlangıçtaki haline döner. Bu durum ise iyodid

elektrolitin oksitlenmesine sebep olur, orijinal kayıp elektron karşı elektroda ulaşınca, bu elektron elektrolite geri verilir ve devre tamamlanır [7].

Boya duyarlı güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan ve başarılı olan malzeme TiO_2 'dir. TiO_2 yerine başka bir malzemenin kullanılması çalışmaları mevcut olup henüz tatmin edici sonuçların elde edilemediği bildirilmektedir [6]. Tarihsel olarak ZnO boya duyarlı güneş hücre sisteminde kullanılan ilk metal oksitlerden biridir. Bant aralığı ve iletim bant kenarı TiO_2 ile yaklaşık olarak benzer olan ZnO, TiO_2 'den daha yüksek elektron hareketliliğine sahiptir. Kimyasal kararlılığı karşılaştırıldığında ZnO hem asidik hem bazik şartlarda ayrışır [8]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ZnO'nun kullanılması katlanarak artmakta, TiO_2 'ye yetişmektedir. Çalışmalardaki bu artışın ana sebebi olarak yüksek oranda kristalin ZnO vürtzit yapısının yüksek kimyasal kararlılık, geniş oranda radyasyon absorpsiyon edebilme, yüksek foto-kararlılık gibi eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile çok fonksiyonlu önemli bir malzeme olmasıdır. Malzeme biliminde, ZnO, II-VI yarıiletken grubunda sınıflandırılır. Geniş bant aralığına (3.37 eV), yüksek bağ enerjisine (60 meV), yüksek termal ve mekanik kararlılığa sahiptir ki bu özellikleri ile elektronik, optoelektronik ve lazer teknolojilerinde kullanım potansiyeli çok yüksektir. Piezo- ve piro-elektrik özellikleri ile sensörlerde, hidrojen üretiminde fotokatalizör ve enerji üretici olarak da kullanılabilir. Sertlik, rijitlik ve piezoelektrik sabiti değerleri ile seramik endüstrisi için; düşük toksik değerler, biyo uyumluluk ve biyo parçalanabilme özellikleri ile de biyo-ilaç ve ekolojik sistemler için çok önemli bir malzemedir [9].

Boya duyarlı güneş hücrelerinde hücre performansı, fotoanot olarak çalışan metal oksit kaplama tabakasının özelliklerine doğrudan bağlıdır. Bununla birlikte bu kaplamaların morfolojik, kristalografik, optik ve elektriksel özellikleri de üretim teknikleri ve üretim parametrelerine göre değişim göstermekte ve bu durum güneş hücresi verim değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürde çok farklı ZnO nanoyapılarının ve boya duyarlı güneş hücrelerinin farklı üretim yöntemleri ile üretimi ve karakterizasyonları üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur [1 - 46] fakat bu tez çalışması kapsamında kullanılan üretim yöntemlerinin ve malzeme

kombinasyonlarının bir arada kullanıldığı, karakterizasyon sonuçlarının üretim parametrelerine bağlı yorumlandığı ve bu kaplamaların özelliklerinin hücre performansları üzerine etkilerinin bir arada irdelendiği kapsamlı parametrik bir çalışma ile karşılaşılmamıştır.

Bu bağlamda bu tez çalışmasında; geleneksel güneş hücresi teknolojilerine alternatif olabilecek boya duyarlı güneş hücrelerinde foto anot olarak kullanılan nanoyapılı ZnO kaplamaların solüsyon esaslı farklı üretim yöntemleri ve üretim parametreleri ile üretimi, karakterizasyon teknikleri ile yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve bu kaplamalar kullanılarak boya duyarlı güneş hücrelerinin oluşturulması sonrası hücre performans değerlerinin belirlenmesi üzerine sistematik ve parametrik kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. Sol-jel yöntemi ile ZnO nanopartikül ince film kaplamaların, hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubuk kaplamaların ve homojen çöktürme yöntemi ile ZnO nanotozların farklı proses parametrelerine göre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Solüsyon esaslı üretim yöntemlerinde üretim parametreleri ile kaplama özellikleri ve dolayısıyla güneş hücresi performans değerleri arasında doğrudan bir ilişki söz konusu olduğundan ince film kaplamalar için üretim parametrelerinden solüsyon konsantrasyonu ve kaplama kalınlığı değişimi üzerine; nanoçubuk kaplamalar için solüsyon konsantrasyonu ve çekirdekleyici tabaka üzerine; nanotoz üretimi için de başlangıç solüsyon konsantrasyonu üzerine araştırma çalışmaları yapılmıştır. Üretilen nanoyapılı kaplamaların karakterizasyon işlemleri sonrası boya duyarlı güneş hücrelerinin üretimleri gerçekleştirilmiş ve fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. Üretim, karakterizasyon ve performans değerlendirme adımlarının her birinde malzeme üretim parametrelerinin ürün özellikleri üzerine etkisi detaylı irdelenmiş ve sebep-sonuç ilişkisi dahilinde sunulmuştur.

BÖLÜM 2. ENERJİ ÇEVİRİMİNE FOTO-KİMYASAL VE FOTO-ELEKTROKİMYASAL YAKLAŞIM

2.1. Enerji Kaynağı Olarak Güneş

Çağdaş toplumun bir çarpıcı özelliği makinelere ve güç tüketen cihazlara dayalı yaşam tarzıdır. Şu anda yedi milyarlık nüfusun enerji gereksinimi (tüketim) tahmini dünya çapında yaklaşık 13 terawattır (TW) ve bunun 40 yıl içinde 10 TW daha artacağı beklenmektedir. Mevcut fosil yakıt kaynakları sınırlıdır ve hızla tükenmektedir. Dolayısıyla enerji gereksinimi karşılamak için alternatif enerji kaynaklarının bulunması konusunda küresel bilinç artmaktadır. Uygun seçenekler arasında tartışılan 3 ana kaynak mevcuttur: karbon yakıt temelli kaynaklar, nükleer enerji ve güneş gibi yenilenebilir kaynaklar [47].

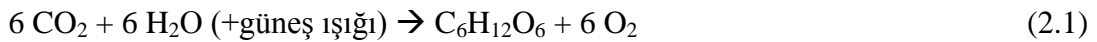
Karbon bazlı enerjinin kullanımının çevre üzerindeki etkisi felaket boyutlarında olmakta, atmosferik CO₂ düzeylerinin arttırarak iklim değişikliklerini meydana getirmektedir. Nükleer enerji cephesinde ise, enerji gereksiniminin karşılanması amacıyla yüzlerce gigawattlık (GW) nükleer tesislerin inşa edilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte hala nükleer atıkların nasıl bertaraf edileceği konusu açıklık kazanmamıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları birçok avantajı ile ilgi çekici ve umut verici bulunmaktadır [47].

Yeryüzünün yüzeyine ulaşan güneş enerjisi miktarı 120.000 TW civarındadır. Bu muazzam enerji kaynağının küçük bir bölümünün alternatif ve kullanılabilir enerji formlarına dönüştürülebilir hale gelmesi bile enerji gereksinimi hakkındaki endişeleri ortadan kaldıracaktır [47].

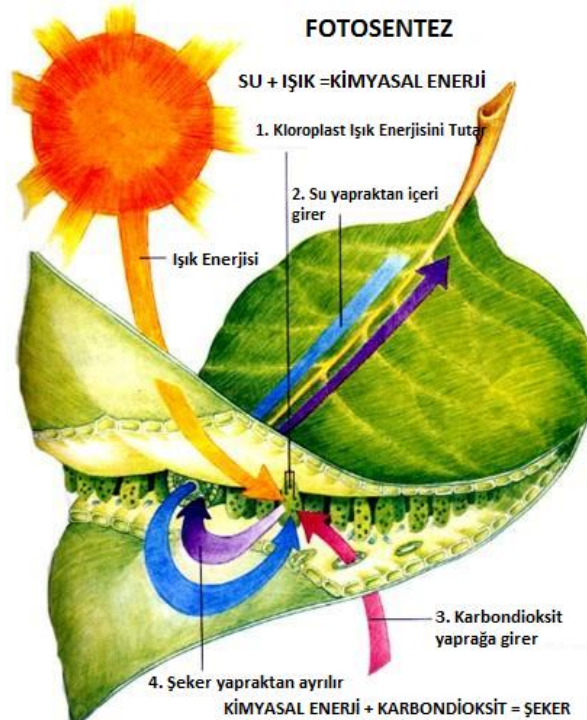
2.2 Fotokimyasal Dönüşüm ve Güneş Enerjisi Depolama

2.2.1 Doğal fotosentez

Bilim insanları birkaç yüzyıl önce malzemelerin güneş ışığına maruz kalması ile birlikte farklı kimyasal dönüşümlerin meydana geldiğini kaydetmişlerdir. Bu ilgi daha çok fotosentez üzerine odaklanmıştır ki bu proses kabaca yeşil yapraklı bitkilerin güneş ışığını kullanarak H₂O'yu ayrıştırması ve atmosferik CO₂'yi karbonhidrata çevirmesi, ışık kullanılarak kimyasal bileşik elde edilmesi olayıdır (Şekil 2.1). Fotosentezin temel süreçlerini anlamak ve taklit etmek için uzun yıllardır çalışmalar yapılmaktadır.



Zincirin ilk adımları aslında doğanın kendi fotovoltajik enerji dönüşüm sistemidir (fotosistem). Tutulan ışık enerjisi ilk olarak hücre zarlarında depolanmış enerjiye dönüştürülür [47].



Şekil 2.1. Doğal fotosentez prosesinin temsili görünümü [48].

Bitkiler, algler ve bazı bakteri türleri ışık enerjisini kimyasal enerjiye çevirme prosesini gerçekleştirmektedir. Bazı istisnalar dışında yeryüzündeki tüm canlı yaşamı direkt ya da direkt olmayan yollardan fotosenteze bağlıdır [49, 50].

Fotosentez ile doğrudan bağlantılı olmayan birçok organizma fotosentez prosesinin ürünleri özellikle moleküler formda oksijene bağlı olarak varlıklarını devam ettirmektedir. Derin sulardaki ekosistemlerin depoladıkları enerjinin çoğu fotosenteze dayalıdır. Canlı yaşamını güneşten gelen ultraviyole ışıklardan koruyan stratosferik ozon tabakası fotokimyasal proses ile açığa çıkan fotosentez destekli oksijenden meydana gelmektedir. CO₂'in fotosentez çevrimi ile gezegende sürdürülebilir yaşam için gerekli iklim sağlanmaktadır [50].

Doğal fotosentez birkaç özellik ile karakterize edilmektedir ki bu özelliklerin belirlenmesi fotosentez benzeri görev yapan yapay sistemlerin de tanımlanmasında yardımcı olmaktadır [50].

1. Enerji konsantre eden anten sistemlerinin kullanılması.
2. Işıqla anten sistemlerinin düzenlenmesi.
3. Verimliliği artırmak için kuantum uyumluluğunun kullanımı.
4. Elektrokimyasal potansiyel farkı artırmak için iki sistemin seri bağlantısı
5. Aşırı yüklenme ve arızayı önlemek için koruyucu sistemler ve emniyet valfleri.
6. Hasarlı bileşenlerin öz onarımı.

Yaygın bulunan ve ucuz malzemelerden yapay fotosentez sistemleri inşa etmek mümkündür. Ancak doğal fotosentezde bitkilerin süreci optimize etmediklerini, enerji dönüşüm veriminin yüksek olmasının organizmalar için belki de iyi bir strateji olmayabileceği gibi durumların göz önünde bulundurulması gerekmektedir [50].

Fotosentezde, organizmalar yeryüzündeki yaşamı sürdürebilecek yeterli biyokütle ve oksijeni sağlamak için yalnızca %1 güneş ışığına ihtiyaç duymaktadırlar. Oksijenik fotosentezde pigmentlerin çoğunu ışık enerjisini toplamak için anten olarak kullanan

ve klorofile ileten oldukça verimli iki fotosistem peşpeşe çalışmaktadır [50].

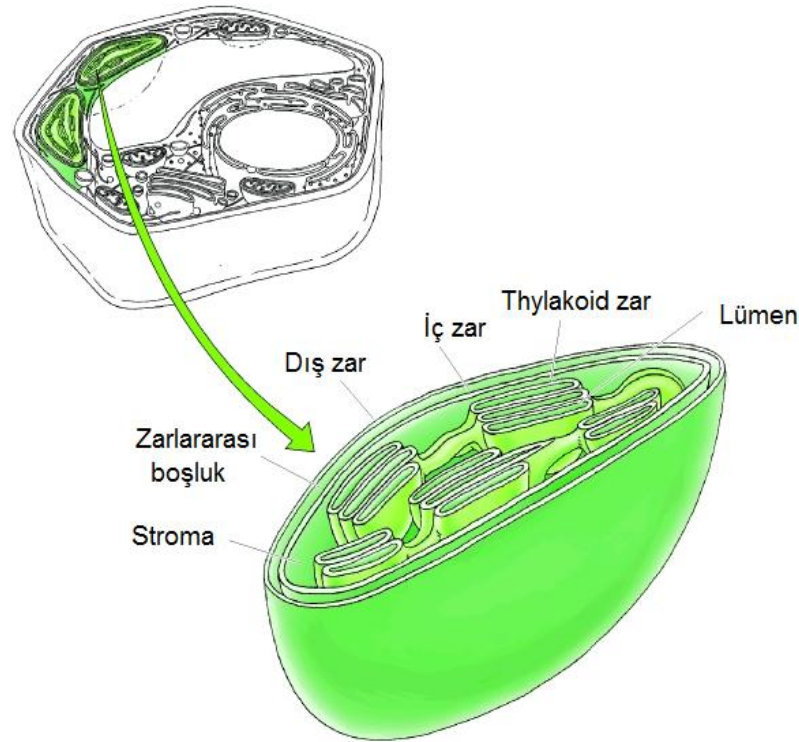
Tüm fotosentez prosesi “ışık” ve “karanlık” reaksiyonları olmak üzere ikiye ana faza ayrılır. Fotosentez reaksiyonları özel bir hücre organeli olan kloroplastta meydana gelmektedir (47, 49, 50). Kloroplast hücre boşluğunu (Stroma) çevreleyen iki dış zara sahiptir. Stromada, içinde ışık reaksiyonlarının gerçekleştiği kapalı bir kesecik şeklinde thylakoid birimi bulunmaktadır. Stroma zarında CO₂ ayarlanması sağlanırken, thylakoid zarında ışık enerjisinin kimyasal enerjiye çevrimi meydana gelmektedir. Kloroplast düzenine önemli bir özelliği, yüksek ve düşük ışık koşullarında işlemin verimliliğini en üst düzeye çıkaran iki tip molekül (anten ve reaksiyon merkezi) kullanmasıdır [47].

Fotosentez yapan organizmalarda ışık toplayan anten yapıların görevi, en genel olarak farklı dalgalarda gelen fotonların absorpsiyonu boyunca ışık enerjisini yakalamak ve fotokimyasal tepkimelerin meydana geldiği reaksiyon merkezi (RC) olarak adlandırılan bileşiğe iletmektir [49, 50].

Kloroplast içinde yer alan fotosentetik thylakoid birimi ve ışık destekli elektron ve proton transferi prosesine dahil olan protein bileşiklerinin şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir. Fotosentezde ışık enerjisi elektron akışını meydana getirir ki bu durum organik bileşenleri redüksiyona uğratan enerji yüklü moleküllere sebep olmaktadır. Absorbe edilen enerji, bağlı pigment-protein bileşiklerinden oluşan fotosistem I ve fotosistem II arasında bulunan reaksiyon merkezine ulaşana dek anten görevi gören bir molekülden diğerine uyarılmış enerji formunda iletilir.

Her fotosistem fotokimyasal olarak yüklü hale getirmek için seri olarak faaliyet göstermektedir. İki farklı zar-bağlı fotokimyasal düzenek olan fotosistem I ve II işbirliği ile oluşan ışık fazında meydana gelen ürünler, fotosentez yapan organizmanın gereksinimlerini karşılaması açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Işık fazında elektrokimyasal reaksiyonların iki hayati “enerji zengini” biyolojik bileşiği olan adenosin trifosfat (ATP) ve indirgenmiş piridin nükleotid (NADPH) bileşikleri üretilmeye başlar. Bu süreçte oksijen ürün olarak açığa çıkar ve ⁸Setabolic8 salınır. Karanlık fazda ise ışık fazının ürünleri olan ATP ve NADPH,

biyokimyasal reaksiyonlar ile hücre içinde CO₂'den karbonhidrat (şeker) oluşumu için kullanılırlar. Bu proses CO₂ ve H₂O'nin şeker moleküllerine sürekli kimyasal çevriminin merkezindedir [49].

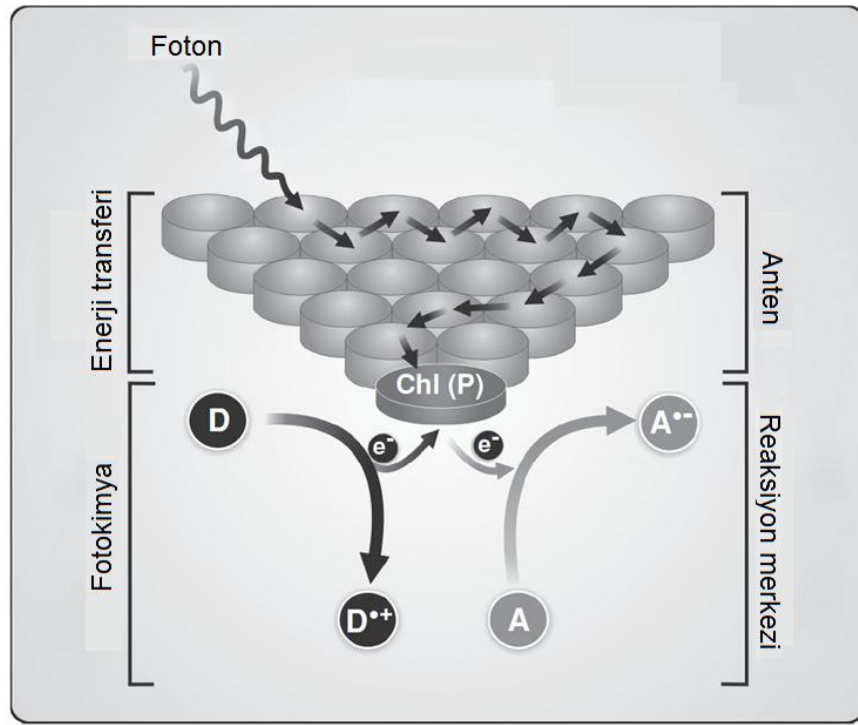


Şekil 2.2. Kloroplastın üç-boyutlu gösterimi [51].

Fotosistem I'de elektron, elektron iletim zinciri boyunca ilerler ve NADPH'a ulaşır. Oksijenik fotosentezde nihai elektron verici sudur ki bu da fotosistem II tarafından oksijene oksitlenmektedir. Reaksiyon merkezinde özel fotoaktif bileşen klorofil tarafından uyarılmış haldeki enerjinin tutulmasından sonra ışık enerjisi kimyasal enerjiye çevrilir. Bu enerji redoks kimyasının sürdürülmesinde ve fotosentez reaksiyonlarının devam ettirilmesinde kullanılmaktadır. Fotosentez prosesi ışığın ışık toplayıcı anten içerisinde yer alan pigment tarafından absorpsiyonu ile saniyenin katrilyonda biri ($\sim 10^{-15}$ sn) kadar bir süre içinde başlar. Saniyeden daha kısa bir süre içinde thylakoid zar O₂ salınımı yapar. Işık toplayıcı anten içerisinde yer alan herhangi bir pigmentte (Klorofil = Chl) eğer foton doğru enerjiye sahipse ışık absorpsiyonu meydana gelir ve molekül uyarılmış hale döner (Chl*). Karşıt yönlerde dönen iki dış elektron biri daha yüksek uyarılmış hale gelir ki bu proses oldukça hızlı

gerçekleşmektedir [50]. Şekil 2.3'te kloroplast içinde bulunan ışık toplayıcı anten kısmında uyarılmış hal enerji transferinin nasıl olduğu; ışık enerjisinin fotosentez pigmentinin anten bölümünün boyunca ilerlemesi ve yük değişiminin meydana geldiği reaksiyon merkezine ulaşması şematik olarak görülmektedir [50].

Tüm bu ışık destekli reaksiyonların sonucu NADPH ve ATP (adenozin tri fosfat) üretimi gerçekleşmektedir. NADPH ve ATP kloroplast boşluğunda çevrimsel 10etabolic yolu izleyerek CO₂ karanlık reaksiyonlarını sürdürür ki bu reaksiyon çevrimine Calvin–Benson–Bassham çevrimi denmektedir [50].



Şekil 2.3. Kloroplast içinde enerji transferinin şematik gösterimi. P – reaksiyon merkezi; Chl a – klorofil molekülü; e⁻ – elektron; A – elektron alıcı; D – elektron verici için kullanılan kısaltmalardır. [50].

Güneş ışığı algımızın ötesinde bir hızda yol kateden bir enerji formudur. Fotosentez yapan organizmalar milyonlarca yıl bu enerjiyi nasıl yakalayacakları, nasıl konsantre edecekleri ve nasıl kullanılabilir bir enerjiye verimli bir şekilde çevirecekleri konusunda deneme yanılma ile mevcut duruma gelmişlerdir. İnsanoğlunun ise bugünkü amacı “yapay fotosentez” diye adlandırabileceğimiz prosesi keşfederek gelecekte karşılaşılabileceğimiz enerji problemlerinin çözümüne adapte etmek olmalıdır [50].

Doğal fotosentez prosesinin moleküler seviyede anlaşılması ve çalışmaların hala devam etmiyor olması alıcı-verici düzenekler gibi yapay fotosentetik model sistemlerinin üretilmesine ve geliştirilmesine de ilham kaynağı olmaktadır [52].

2.2.2. Yapay fotosentez stratejileri

Biyolojik dünyaya enerji vermek ve fasil yakıt formunda depolanmış enerji sağlamak için güneş enerjisini kullanan doğal fotosentez olayı bilim için muhteşem bir meydan okumadır ki sürdürülebilir bir şekilde yakıt yapmak için güneş enerjisini kullanabilen yapay sistemleri yaratmak mümkün olmaktadır [53].

20. yüzyılda, Bologna Üniversitesinde bir kimya profesörü olan Giacomo Ciamician, bitkilerin güneş ışığından yararlanma şekillerinden çok etkilenerek fotokimyasal reaksiyonları sistematik olarak inceleyen ilk bilim insanı olmuştur. Yaptığı çalışmalar sonucunda, 1912 yılında gerçekleştirilen Uluslararası Uygulamalı Kimya Kongresinde fosil yakıtlar yerine yeryüzüne ulaşan güneş radyasyonunun kullanılmasını önermiştir [47]. Fotosentez ürünü karbon tespiti üzerine yaptığı çalışmalar ile 1961 yılında Nobel ödülü alan araştırmacı Melvin Calvin, “yapay fotosentez” terimini ilk kullanan ve bu alanda yeni ufuklar açan çalışmalar yapan bilim insanlarından biridir. Fiziksel organik kimya üzerine eğitim alan Calvin, elektron transfer dizisini başlatmak ve sonrasında ucuz kimyasalların enerji zengini yakıtlar haline çevirmek için ışığı kullanan sentetik “yapay” kromoforlar (renk verici) ve katalizörlerin kullanılabilirliği ile ilgili bir fikir keşfetti [53].

Calvin’in çağdaşı, şuan yaygın olarak çalışılan bir alan ile ilgili 40 yıldan daha uzun süre önce öngörüye sahip olan Joseph J. Katz ise, fotosentetik proteinlerde bulunan klorofil ve diğer kofaktörlerin fiziksel kimyası üzerine yaptığı çalışmalar ile yapay fotosentez ile ilgili gelecekte yapılacak çalışmalar için öncü olmuştur. Katz, fotosentezin ışık absorpsiyonu ve yük dağıtım bileşenlerinin entegre olması için kilit nokta olan “sentetik yaprak” olarak adlandırdığı ve Si-esaslı inorganik güneş hücrelerine benzer şekilde Güneş enerjisi destekli yakıt ya da elektrik eldesini

gerçekleştirmek için proteinsiz biyo-taklit sistemin gerçekleştirildiği “yapay fotosentez” sisteminin gelişimini öngörmüştür [53].

Yapay fotosentez güneş enerjisi kullanarak çevre kirliliğine yol açmayan elektrik üretimi, yakıt üretimi ve karbon tutumu gibi teknolojilerin geliştirilmesini kapsayan bir şemsiye terimdir. Adından da anlaşılacağı gibi, ilham yeryüzünde var olduğu bilinen en erken organizmalarda gelişen doğal fotosentez sistemlerinden alınmıştır. Doğal sistemlerin evrimi 2,5 milyon yıldan fazla sürmüştür [49].

Yapay fotosentezin "büyük vizyonu" verimli güneş enerjisi dönüşümü için büyük ölçekli doğal fotosentez bileşenlerini teknolojik olarak yeniden üretmektir. Program, geleneksel tarıma oranla çok daha az su kullanımını gerektiren gıda üretimi ve ekonomik fotovoltaiik elektrik üretimi umudu sunmaktadır [49].

Yapay ve biyomühendislik ürünü fotosentez küresel ısınma problemlerine karşı bir çözüm sunmaktadır. Ana fikir, doğal fotosentezde meydana gelen foton toplanması için aydınlık; enerji çevrimi ve CO₂ yakalanması için karanlık proseslerinin taklit edilmesidir. Bu yaklaşım ile temiz elektrik enerjisi, fotohidrojen, alternatif karbon ürünleri üretimi ve CO₂ döngüsünün tamamı güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir [49]. Yapay fotosentez çerçevesinde son derece önemli reaksiyonların başında suyun H₂ ve O₂ şeklinde bileşenlerine dekompozisyonu ve CO₂'nin redüksiyonu bulunmaktadır [47]. Sera gazlarının emisyonunun düşürülmesi, su kaynaklarının korunması ve fosil yakıtlara bağımlılığın kaldırılabilmesi açısından bu yapay fotosentez teknolojilerinin günümüze entegre edilmesinin önemi büyüktür [49].

Doğal fotosentez prosesinde ışık absorpsiyonu anten bileşikler tarafından alınır ve fotosentetik reaksiyon merkezi proteinleri tarafından hücre zarı boyunca etkin yük dağıtım sistemi ile iletilir. Boya duyarlı güneş hücreleri ışığı toplamak ve elektrik enerjisine çevirmek için benzer bir mekanizma kullanır. Fotosentez prosesinde ana faktör olan ışık hasadı ve yük dağılımı doğal ve yapay fotosentez de benzer özellikler gösterirken mekanizmalarda birbirinden farklı işleyen prosesler de mevcuttur [52].

Doğal fotosentezde organizmalar kimyasal reaksiyonlar için özel olarak uyarlanmış ortamlar sağlayan proteinler içindeki fotofonksiyonel kromofor ve katalizörler aracılığıyla güneş enerjisi çevrimini optimize ederler. Doğal süreçtekine benzer şekilde yapay fotosentez sürecinde de güneş ışığı toplanması, yük dağılımı ve iletimi benzer tepkimelerle meydana gelmektedir. Araştırmacılar doğal fotosentezdeki ışık hasatı ve yük dağılımı fonksiyonlarını taklit etmek amacıyla kromofor, elektron verici ve elektron alıcıları içeren kovalent moleküler sistemler kullanmışlardır [53].

Yapay fotosenteze yaklaşımlar genel olarak 3 başlık altında toplanabilir [47]:

- (i) homolitik bağ fizyon reaksiyonları;
- (ii) moleküler enerji dönüşüm-depolama sistemleri; ve
- (iii) ışık kaynaklı elektron transfer reaksiyonları.

Birincil ürünler çok yüksek reaktiviteye sahip serbest radikallerdir ve reaksiyonunda depolanan enerjinin tamamını ya da bir kısmını kullanarak ikincil bir reaksiyona girerler. Önemli bir nokta olarak absorbe olan fotonların enerjilerinin AB kimyasal bağından daha fazla enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. Homolitik füzyon reaksiyonları güneş ışığı fotonları ile görünür bölgede meydana gelir ve AB bağ enerjisi 300 kJ mol^{-1} 'den az olmalıdır. Bu kriterlere uygun sayılı reaksiyon mevcuttur, örneğin; NOCl'nin NO ve $\frac{1}{2} \text{ Cl}_2$ 'ye fotolizi. Bu reaksiyonların kuantum verimi çok düşük seviyededir ve bu nedenle hiçbir pratik değer taşımamaktadır [47].

Moleküler enerji depolama reaksiyonları net moleküler enerji depolanmasına neden olan kimyasal reaksiyonlardır. Yeni bağların oluşumu, izomerizasyon ya da moleküldeki mevcut bağların yeniden organizasyonu örnek olarak verilebilir. Şimdiye kadar çalışılan reaksiyonların hemen hemen tamamına yakını doymamış organik moleküllerden oluşmaktadır. Bu reaksiyonların enerji depolama özellikleri genellikle rezonans enerji kaybı ya da ürün molekülün aşırı geriniminden meydana gelmektedir. Norbornadiene - Quadricyclane çifti türevlerinin foto-izomerizasyonu yoğun çalışılan bir sistemdir. Benzofenon ya da bakır-halidleri kullanılarak elde edilen foto-uyarılmış hal olan izomerizasyon reaksiyonunun yüksek enerji

gereksinimi UV bölgesinde çalışan bir foto-uyarıcıya ihtiyaç duyar. Güneş radyasyonunda bu tür yüksek enerjili foton sayısı çok az olduğundan, böyle sistemlerde solar çevrim verimliliği çok düşük olmaktadır [47].

Elektron transfer reaksiyonları olarak bilinen üçüncü tip reaksiyonlar, ışık absorpsiyonunu takiben bir ya da birden fazla elektronun iki reaktan arasındaki transfer sürecinden meydana gelmektedir (Denklem 2.2).



Bu bölümden sonra (D) boya molekülü için, (S) ise foto-duyarlılaştırıcı için kullanılan kısaltmalardır. Işığın molekül ya da bileşikler tarafından absorpsiyonu ile S elektronik olarak uyarılmış hale (S*) gelir ki bu durumda ışık enerjisi elektronik olarak uyarılmış haldeki S* içinde dönüşmüş ve depolanmıştır [47].

Aşağıda verilen reaksiyonlarda görüldüğü gibi uyarılmış haldeki S* molekülü uygun alıcı ya da verici moleküller ile kolayca elektron transferini gerçekleştirmektedir [47]:



S, ışığı absorbe eden duyarlılaştırıcı olmak üzere, 2.4 ve 2.5 de verilen reaksiyonlar oksitleyici ve uyarılmış hali indirgeyici olarak çalışmaktadır.

Işık-kaynaklı elektron transfer reaksiyonları aynı zamanda foto-redoks tepkimeleri olarak da adlandırılmaktadır. Bu tip foto-redoks tepkimeleri absorblanan fotonun ışık enerjisinin büyük bir bölümünü üründe depolanan kimyasal enerjiye çevirmektedir. Enerji bakımından zengin elektron transfer ürünleri geri elektron tepkimelerine meyillidir ki bu da (2.6) ve (2.7)'de verilen reaksiyonlardaki gibi S, D ya da A reaktanlarının ilk baştaki hallerine dönmelerine sebep olur [47]:



Weller, Mataga ve arkadaşları ilk olarak 1960'larda yaptıkları çalışmalarda, organik moleküllerdeki uyarılmış hal oluşumunu aktarmışlardır. Rehm ve Weiler isimli araştırmacıların yaptıkları öncü çalışmalarda ışık-destekli elektron transfer reaksiyonlarının verimi ve serbest enerji ilişkileri kantitatif olarak açıklanmıştır. Rehm-Weiler bağıntısı elektron transfer proseslerinin hız sabiti değerindeki değişimi ve reaksiyonların itici gücü açısından redoks ürünlerinin verimini belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha sonraları Balzani, Sutin, Meyer ve diğer araştırmacılar çeşitli geçiş elementi metal kompleksleri için benzer foto-redoks proseslerini tanımlamışlardır. En çok kullanılan bileşik Rutenyum esaslı (Ru(II), Ru(bpy)₃⁺²) tris (2,2'- bipyridine) bileşiği ve versiyonlarıdır [47].

Rutenyum platin grubuna dahil olup nadir geçiş elementlerindedir. Metalin nadir ve dolayısıyla çok yüksek maliyetli olmasına rağmen rutenyum bileşikleri özellikle rutenyum (II) polipiridil bileşikleri sahip oldukları eşsiz fotoelektrokimyasal özellikleri ile en çok çalışılan bileşiklerdendir [50].

2.2.3. Doğal ve yapay sistemlerin karşılaştırılması

Doğal sistemi taklit ile, ışık toplayıcı birim, yük dağılımı için reaksiyon merkezi olarak görev yapacak bir birim ve eğer yakıt üretimi de hedefleniyorsa katalizör malzeme biraraya getirilerek yapay bir fotosentez düzeneği hazırlanabilir [52].

Yapay sistemlerde ışık hasatı yapan kromoforlar arasından polipiridiler ve ftalasyoninler grubu klorofil molekülünün türevleridir. Nispeten düşük enerji ile metal-ligand yük transferi sergileyen metal koordinasyon bileşikleri, foto duyarlılaştırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Genellikle mezoskopik metal oksit üzerine adsorbe olan Ru esaslı polipiridil bileşikleri görünür ışığı güçlü bir şekilde absorbe eder [52].

Gözenekli ve nanoyapılı TiO₂ filmi çok yüksek bir yüzey pürüzlülüğüne ve verimli ışık hasadı sağlayan küçük parçacık boyutlarına (~ 20 nm) sahiptir ki bu da adsorbe olan boya molekül miktarını arttırarak ışık hasadını arttırmaktadır. Bu gelişmiş ışık absorpsiyonu yeşil yapraklarda olan ile benzerdir. Doğal fotosentezde thylakoid keseciklerine tutunan doğal pigment klorofil ile ışık hasadı mümkün olmaktadır.

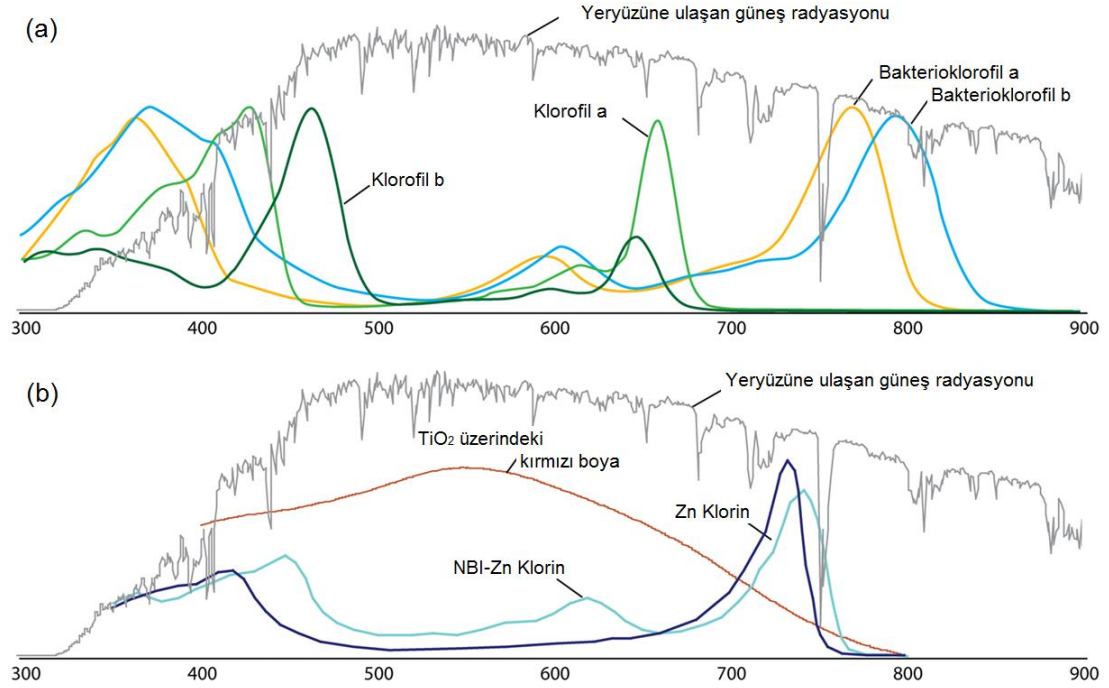
Yük dağılımı açısından da doğal ve yapay fotosentez karşılaştırıldığında benzer davranışlar görülmektedir. Doğal fotosentezde kromofor (boya) ışığı absorbe eder ve yük dağılımını başlatarak elektron vericiden elektron alıcıya doğru bir yük iletimi oluşur. Benzer şekilde boya duyarlı güneş hücrelerinde boya molekülünün ışık ile fotouyarılmasını takiben uyarılmış elektron boya molekülünden metal oksidin iletim bandına ilerler ve yük iletimi gerçekleşir. Güneş hücre verimi ışık hasadına ve oluşan yükün metal oksit - boya molekülü arayüzeyi yük transferine bağlı olarak değişmektedir.

Fotouyarılmış boya molekülünün bozunması çok hızlı olsa da, boya duyarlılaştırıcılar genellikle % 90 aşan şarj enjeksiyon kuantum verimleri elde etmek ve pico ya da femto saniye zaman aralığında arayüzey elektron enjeksiyonu sağlamak için geliştirilmiştir. Bu duyarlılaştırıcılar genellikle karboksilat, hidroksamat veya fosfonat parçalar olarak fonksiyonel gruplar aracılığıyla TiO₂ yüzeylere bağlı kalır. Bu çapa grupları yüzey Ti iyonları ile güçlü koordinatif bağlar oluşturur ve aynı zamanda TiO₂ iletim bandı ile boyanın en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) arasındaki elektronik bağlantıyı artırır [52].

Birçok benzer nokta olmasına karşın doğal ve yapay sistemler arasında bazı farklar da mevcuttur. Doğal fotosentez de ana proseslerden olan ışık hasadı ve yük dağılımı yapay fotosentezde de görülürken, çoklu-elektron katalizör prosesi boya duyarlı güneş hücrelerinde bulunmaz. Yapısal özellikler açısından da farklılıklar söz konusudur [52].

Şekil 2.4'den de görüleceği üzere doğal fotosentez ve boya duyarlı güneş hücrelerinin her ikisinde de güneş ışığının hasadı için pigmentler kullanılmaktadır.

Şekil 2.4 (a) ve (b) karşılaştırıldığında bu iki sistem arasındaki farklardan birinin doğal fotosentez sisteminin organizmanın ortamına uygun güneş spektrumunda birkaç farklı pigmenti bir arada kullanırken, boya duyarlı güneş hücresi sisteminin geniş spektrumlu tek tip pigment kullanması sayılabilir [52].



Şekil 2.4. Doğal ve yapay pigmentlerin güneş spektrumları: (a) klorofil a ve b, bakterioklorofil a ve b absorpsiyon spektrumları. (b) Kırmızı boya ($RuL_2(NCS)_2 \cdot 2TBA$ ($L = 2,2'$ -bipyridil-4,4'-dikarboksilik asit; TBA = tetrabutylamonyum), NBI-Zn-klorin ve Zn-klorin ve NBI (naftalen bisimid) [52].

BÖLÜM 3. FOTOVOLTAİK TEKNOLOJİLERİNE GENEL BAKIŞ

Fotovoltaik hücreler olarak da adlandırılan fotoelektrokimyasal güneş hücreleri güneş ışığını elektrik enerjisine çevirmek amacıyla dizayn edilmiştir. Fotovoltaik hücreler güneş enerjisini çevirmek ve depolamak için kullanılan en etkili yöntemdir [47].

Fotoelektrokimya ve fotovoltaikler ortak geçmişe sahip olup 1839'da Becquerel'in sulu çözeltideki iki metal ile yaptığı deneysel çalışmalar sırasında fotovoltaik etkiyi keşfetmesine kadar uzanmaktadır. Günümüzde Becquerel'in konfigürasyonu "fotoelektrokimyasal fotovoltaik hücre" olarak adlandırılmaktadır. 20. yy'ın yarısına kadar çalışılan bir konu olmayan fotoelektrokimya, Gerischer isimli araştırmacının fotoelektrokimyasal sistemlerin temel enerjileri üzerine yaptığı öncü çalışmalar ile 20 yy.'ın yarısından sonra oldukça ilgi çekmeye başlamıştır [53].

Mevcut güneş pili çeşitleri en genel anlamda iki ana sınıfa ayrılabilir: silisyum p-n eklem güneş hücreleri gibi geleneksel güneş pilleri ve eksitonik güneş pilleri. Bu iki sınıf arasındaki temel fark; organik malzemelerde ışığın Emilimi eksiton olarak bilinen geçici lokalize olmuş uyarılmış hal [3] oluşumuna sebep olurken, p-n eklem hücrelerde ışık Emilimi serbest elektron-boşluk çifti oluşumuna sebep olur ki bu da eklem ya da bağlantının elektrik alanı tarafından hızlandırılır [3, 10]. Boya duyarlı hücreler gibi bir çok organik esaslı güneş hücresi eksitonik güneş pilleri kategorisinde bulunmaktadır [10].

Fotovoltaiklerde, özellikle boya duyarlı güneş pillerinde fotoelektrod olarak ya da p-n eklem güneş pili malzemesi olarak, çevre dostu ve kararlı malzemeler olan metal oksit yarıiletkenler kullanılmaktadır [3]. Fotovoltaik cihazlar farklı iletim

mekanizmasına sahip iki malzeme arasındaki yük dağılımı esasına dayanmaktadır [11, 12] .

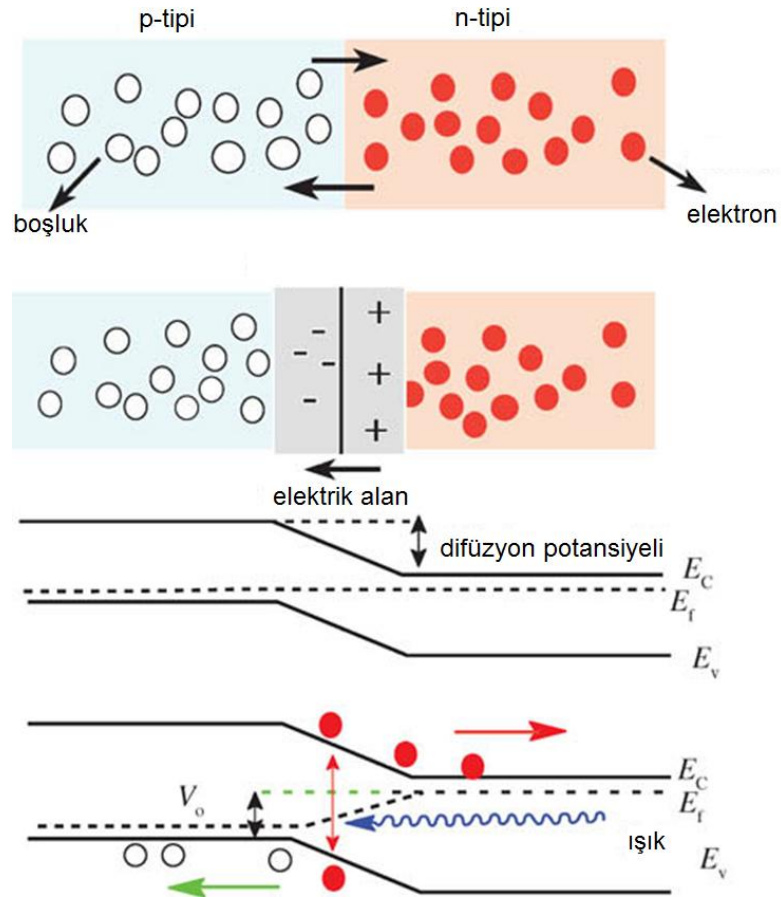
3.1. Güneş Enerjisinin Fotoelektrokimyasal Çevrimi

Yarıiletkenlerin foto-proseslerinin anlaşılması için yük-taşıyıcı neslin birincil mekanizmalarının ve bu malzemelerdeki mobilitenin anlaşılması gerekmektedir. Bulk kristalin yarıiletkenlerde, kurucu atomların ya da moleküllerin en yüksek dolu (HUMO) ve en düşük boş (LUMO) moleküler orbitaller valans ya da iletim bandında birleşirler. Katkılanmamış durumda yarıiletkenin enerji seviyesi (Fermi seviyesi) valans ve iletim bantlarının ortasındadır. Elektron verici (n-tipi) uygun bir element ile katkılama yapılarak malzeme elektronca zengin hale getirildiğinde Fermi seviyesi iletim bandına yaklaşır. Benzer şekilde elektron alıcı (p-tipi) element ile katkılama yapıldığında Fermi seviyesi bu sefer valans bandına yaklaşmaktadır. Yarıiletkenlerin bant aralıklarından daha fazla enerjiye sahip bir ışık enerjisi ile optik uyarımları serbest yük taşıyıcılarının, serbest elektron (e^-) ve boşlukların (h^+) oluşumuna yol açmaktadır. n-katkılı ve p-katkılı yarıiletkenlerden oluşan sandviç yapılarda, arayüzün yakınlarında bantların eğilmesi ile yük dağılımı meydana gelir (Şekil 3.1) [47].

Işık ile ilave yük taşıyıcılar meydana gelir ve tek Fermi seviyesi sırasıyla n-tipi bölümünde ve p-tipi bölümünde iki alt fermi seviyesine bölünür. Elektrod yakınında her iki yarı-Fermi seviyesi, çoğunluk Fermi seviyesine doğru bükülür ki bu durumda temastadır. Elektrodlarda Fermi seviyelerindeki bu kaymalar açık devre gerilimini ortaya çıkarmaktadır [47].

3.1.1. Sıvı bağlantılı fotoelektrokimyasal güneş hücreleri

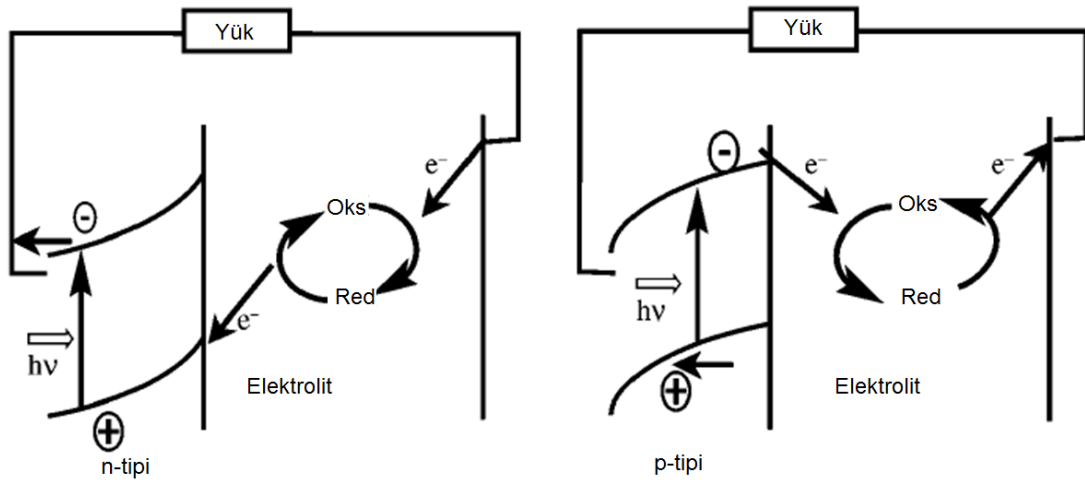
Elektrolit içerisindeki yarıiletken elektrodların davranışları araştırmacılar tarafından sıklıkla çalışılmakta olan bir konudur. Yarıiletken durumunda olduğu gibi elektrolit çözümü doğası gereği ve içeriğine bağlı olarak kendi kimyasal potansiyeline sahiptir. Fiziksel bir temas durumunda yarıiletkenin Fermi seviyeleri etkilenecek bant



Şekil 3.1. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin birbirleri ile bağlanmalarına göre değişen Fermi enerji seviyelerinin şematik gösterimi [47].

eğilmesi (bükülmesi) durumu ortaya çıkar. Fotoanot durumunda bağ eğilmesi ile elektronun iletim bandından yarıiletkenin içine, valans bandındaki boşlukların da oksidasyon reaksiyonuna katılmaları için elektrolite doğru ilerlemesini sağlar. Elektron transfer sürecinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de görülmektedir.

Işık altında ve açık devre şartlarında, fotoanotta negative potansiyel meydana gelir ve bu da fotoanodun Fermi seviyesinin negative yönde kaymasına sebep olur ve bant eğilmesi azalır. Artan yoğunluktaki ışık şartlarında, yarıiletken Fermi seviyesi bant eğilmesinin sıfır olduğu yere kadar sürekli olarak negative potansiyelle doğru kayar ki bu durum bant düzleşmesine sebep olur. İşte bu noktada fotoanot maksimum fotovoltaj değerini verir. İkinci elektrodun da yardımıyla aydınlatılmış koşullarda oksitlenmiş ortamın rejenerasyonunu etkilemek mümkündür [47].



Şekil 3.2. Elektron transfer sürecinin şematik gösterimi [47]

Fotoelektrokimyasal hücrede aydınlanmanın net etkisi ışık enerjisini elektrik enerjisine iki adımda çevrilmesidir: önce elektrolitin modifiye edilmiş kimyasal potansiyeli olarak ve sonrasında elektronların dış devre boyunca ilerlemesi ve devreyi tamamlamasıyla meydana gelen elektrik gücü olarak. Böyle şartlar altında elektrolit içerisinde oluşan redoks ortamı yenilenir ve reaksiyonlar kendini tekrar ederek elektrokimyasal fotovoltaj hücresinin rejeneratif güneş hücresi olarak çalışmasına olanak sağlar. Bu tür fotovoltaj hücreler katı-hal cihazlardan farklı olarak sıvı-bağlantılı güneş hücreleri (örn: boya duyarlı güneş hücreleri) olarak anılırlar [47].

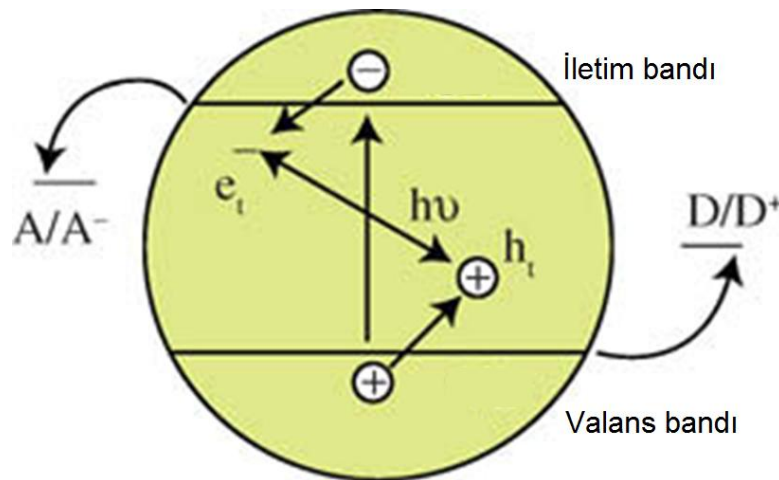
Rejeneratif güneş hücreleri ile ilgili ilk çalışmalar sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda karşılaşılan en önemli problem yarıiletken elektrodun sulu elektrolit içerisindeki dekompozisyonu idi. Işık uyarımı ile oluşan boşluklar yarıiletkenin kendisini oksitleyebilecek kadar güçlü oksitleyici özelliğindedir ki bu durumda elektrolit arayüzeyinde ince bir oksit izolasyon tabakası oluşmaktadır. Yarıiletkenlerin kararlılığı hususunda termodinamik ve kinetik faktörlerin her ikisi de incelenmiştir. Problem özellikle n-tipi malzemelerde daha şiddetlidir. Foto-uyarılma ile meydana gelmiş ve arayüze ilerleyen boşluklar yarıiletkenin kendisini oksitleyebilir. Örneğin pH 0 olan sulu çözelti içerisindeki ZnO'nun yarı reaksiyonu ($E_D^{\circ} = + 0.9 \text{ V}$) valans bandı kenarındaki potansiyelde oluşan boşluklar ile hızlıca gerçekleşebilmektedir. Böylece sulu çözeltideki ZnO elektrodunun ışınması

yarıiletken elektrodun en azından kısmi dekompozisyonuna sebep olur [47].

3.1.2. Kolloidal yarıiletkenler ve partiküllerin fotoredoks reaksiyonları

1970'lerden bu yana, sulu ortamdaki kolloid ya da partiküllerden üretilen yarıiletkenlerin ışık kaynaklı elektron transferi prosesi yoğun olarak çalışılmaktadır. Bulk yarıiletken esaslı elektrod sistemlerinin aksine ışık etkisi ise meydana gelen yük taşıyıcılarının her ikisi de yüzeye ulaşır ve elektron transfer prosesi için uygundur.

Şekil 3.3'de kolloid ve partikül esaslı sistemlerdeki durum şematik olarak görülmektedir. Potansiyel olarak ucuz ve toksik etkisi düşük olan partiküllerden oluşan sistem sıklıkla çalışılmaktadır. Kolloid ve sol-jel kimyasındaki gelişmeler çeşitli yarıiletkenlerin üretimine imkan sağlamaktadır. Bant aralığı absorpsiyonundan öte geçirgen doğaları valans bandı boşlukları ve iletim bantı elektronlarını ihtiva eden uyarılmış hal yük transferi çalışmalarına izin vermektedir [47].



Şekil 3.3. Yarıiletken kolloid ve partikül sistemlerinde meydana gelen muhtemel elektron transfer sürecinin şematik gösterimi [47].

Bu tür sistemlerde tane boyutlarının birkaç nanometre seviyesinde olmasının önemli sonuçları olmaktadır. Öncelikle kusursuz tek kristal ile kıyaslandığında hatalı bölgelerin varlığı ciddi sınırlamalar getirmektedir. Dolayısıyla bu sistemler "potansiyel olarak verimsiz sistemler" olarak görülebilmektedir. Aslında ışık-enerji çevrim proseslerinin partikül esaslı sistemlerde de yüksek olabileceği çalışmalarda

kaydedilmiştir. Partikül esaslı sistemlerde serbest yüzey alanı birkaç kat fazladır ve tek kristal yapılara göre yüzey alanındaki bu artış ile yüzey alanının aktifliği ve üretkenliği çok daha yüksektir. Partikül boyutları gibi parametrelerin kontrollü olarak değiştirilmesi ile yük taşıyıcı difüzyon mesafesi ve verim gibi kritik parametreler değiştirilebilmektedir. Bulk yarıiletkenlerdeki yük taşıyıcının geri reaksiyonu nano-boyutlu sistemlerde kontrol altında alınabilmektedir [47].

3.2. Yarıiletkenlerin Boya ile Duyarlı Hale Getirilmesi

Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin duyarlı hale getirilmesi fotografik sürecin temelleri üzerinde, fotogalvanik hücrelerde, sıvı-bağlantılı ya da rejeneratif hücreler kullanılarak elde edilen ışık enerjisi çevrim verimi üzerinde daha önce yapılan sayısız çalışmaların mantıksal uzantısıdır. Boya ile duyarlı hale getirilmiş bulk yarıiletken elektrodlar üzerine yapılan çalışmalar boya-duyarlı güneş pillerinin temelini oluşturmuştur. Genscher, Calvin, Tributsch, Willig, Spitler, Parkinson ve çalışma arkadaşları gibi çok sayıda araştırmacı bu konunun anlaşılmasına yardımcı olmuştur. Yapılan çalışmalarda ZnO, TiO₂, SnO₂, In₂O₃ ve SrTiO₃ gibi yarıiletkenler Rutenyum polipridil bileşikleri ya da rhodamin B, xanthenes (rose bengal) gibi organik boyalar ile duyarlı hale getirilmiştir. Foto-duyarlılaştırma genel olarak uyarım enerjisinin uygun enerji seviyesindeki alıcıya transferi ya da elektronun transferi ile meydana gelir. Yarıiletkenlerde boyanın oksidasyonu, elektronun boya molekülünün uyarılmış enerji seviyesinden yarıiletkenin iletim bandına doğru transferi ile meydana gelir [47].

Yarıiletken elektrod kullanılan elektrokimyasal hücrelerde uyarılmış hal yük enjeksiyonu foto-akım olarak kendini gösterir ve anodik polarizasyon altında kantitatif olarak ölçülebilir bir değerdir. Boyanın uyarılmış halinin redüksiyonu da aynı zamanda valans bandı boyunca gerçekleşmektedir. Bu proses GaP ya da SiC gibi yarıiletkenlerde görülmektedir [47].

Tributsch, Genscher ve Calvin'in ZnO'nun klorofil türevleri ile foto-uyarılması üzerine yaptıkları araştırmalar, fotosentezdeki birincil proses için model oluşturması

açısından öncü olmuştur. Spliter adlı araştırmacı doktora tezi ve sonrasındaki çalışmalarında tek kristal (rutil) TiO_2 üzerine absorbe olan organik boyaların uyarılmış hal yük enjeksiyonunu çalışmıştır. Parkinson ise bu çalışmaları genişleterek boya molaküllerinin TiO_2 'nin anataz ve rutil formlarının düşük indeksli yüzeylerine kovalent bağ ile nasıl tutunduğu ile ilgili araştırmalar yapmıştır. Yarıiletken elektrotlarda boya ile duyarlılaştırma işleminin sonucunda sıklıkla elde edilen sonuç absorbe edilen fotonların elektrona iletiminin düşük olduğu yönündedir. Boya ile duyarlı hale getirme işleminin etkin olmadığı durumlarda uyarılmış haldeki elektronun yarıiletkenden oksitlenmiş boyaya geri transferi meydana gelmekte ve bu da fotoakım oluşumunu bastırmaktadır. Bu durum ZnO ya da SnO_2 gibi oksitli elektrotların yüzeylerinde bir hidroliz tabakasının oluşabilme ihtimalinden dolayı olabileceği düşünülmektedir [47].

3.3. Cihaz Performans Parametreleri

Bir güneş hücresinden beklenen akım ve gerilim değeri genel olarak, (a) malzemenin enerji bant aralığına, (b) yük taşıyıcı oluşum hızına, (c) yük taşıyıcı geri oluşum (rekombinasyon) hızına bağlıdır. Enerji bant aralığı değeri, yarıiletken malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve daha küçük ölçüde malzeme yapısal özellikleri (örneğin, stres, partikül büyüklüğü) ile ilgili içsel yarıiletken özelliği olduğundan malzemeye bağlı bir değerdir ve her malzemeye göre değişmektedir [53].

Hücresinin karakterizasyonu açık ya da kapalı devrede, monokromatik ışık ya da gün ışığı şartları altında gibi değişik ortamlarda ölçülen fotoakım ve fotogerilim (I_{oc} , V_{oc} , I_{sc} , V_{sc}) gibi ölçülebilir deneysel parametreler ile bağlantılıdır [47].

3.3.1. Kısa devre akımı (I_{sc})

Kısa devre akımı (I_{sc}) güneş hücresinin çalışması göz ardı edildiğinde oluşan yükün empedansı durumundan sorumludur. Gerilim sifıra eşit olduğunda ve kısa devre anında oluşan akımdır [53].

3.3.2. Açık devre gerilimi (V_{OC})

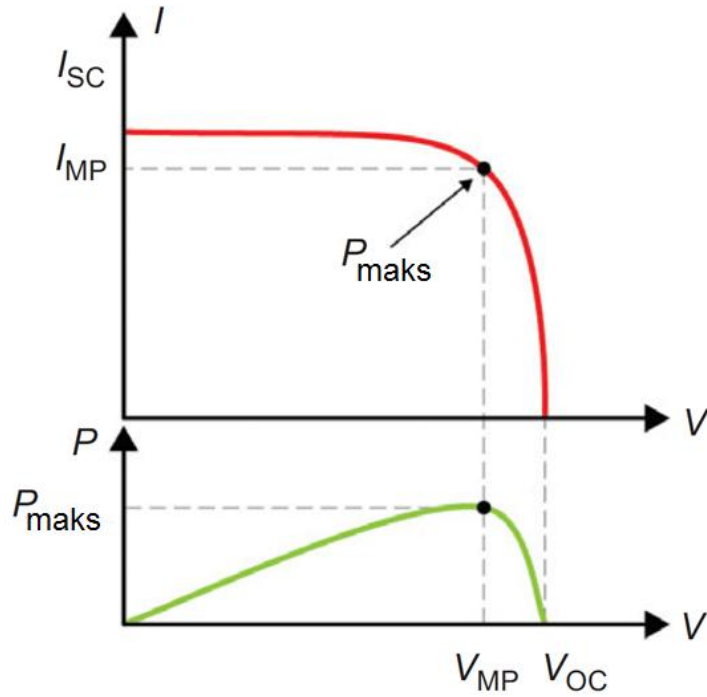
Hücreden hiç akım geçmezken ölçülen gerilime açık devre gerilimi (V_{OC}) denir.

$$V (I=0 \text{ iken}) = V_{OC}$$

3.3.3. Güç (P)

Güç (P), hücre tarafından üretilen ve watt biriminde dağıtılan, I-V eğrisinden $P = I \times V$ şeklinde hesaplanan değerdir. I_{sc} ve V_{OC} olduğu yerde güç sıfır (0) olacaktır ve maksimum değer yine bu iki değer arasında yer alır (Şekil 3.4). Gerilim ve akım gücün maksimum olduğu noktada V_{MP} ve I_{MP} şeklinde yazılır [53].

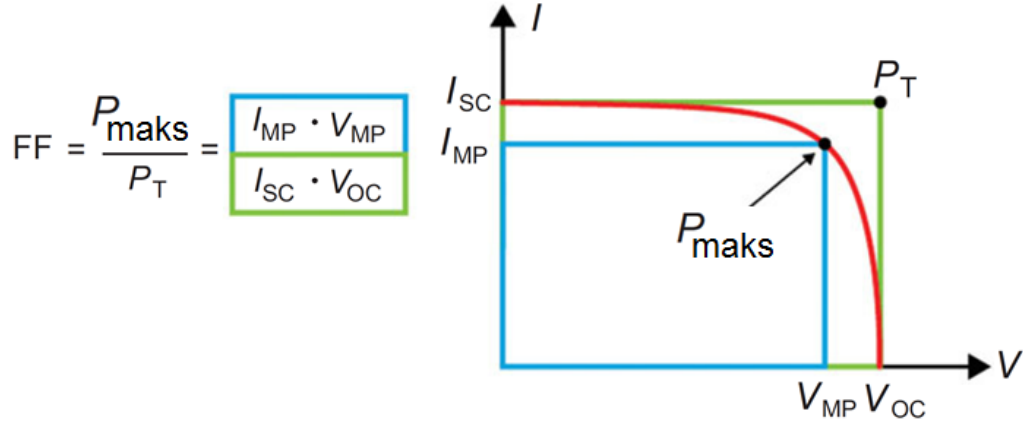
Fotovoltaik cihazlarda elde edilebilen maksimum güç, I_{maks} ve V_{maks} değerleri ile elde edilir. I_{maks} , maksimum güç noktasında elde edilen maksimum akım değeridir. Dolum Faktörü (FF) ise $I_{maks} \cdot V_{maks} / I_{sc} \cdot V_{oc}$ eşitliği ile elde edilir. I_{sc} , V_{oc} , FF ve η değerleri güneş hücreleri için anahtar performans parametreleridir [47].



Şekil 3.4. I-V eğrisinde maksimum gücün belirlenmesi [53].

3.3.4. Dolum Faktörü (FF)

Dolum faktörü genel olarak güneş hücresinin kalitesini ölçmektedir. Hücre eş zamanlı olarak açık devre gerilimi ve kısa devre akımı oluşturduğunda maksimum gücün teorik güç ile kıyaslanmasıyla hesaplanır (Şekil 3.5) [53].



Şekil 3.5. I-V eğrisinden dolum faktörü hesaplanması [53].

Eşitlikten de anlaşılacağı gibi yüksek dolum faktörü çevrim verimi açısından daha iyi bir güneş hücresi anlamına gelmektedir [53].

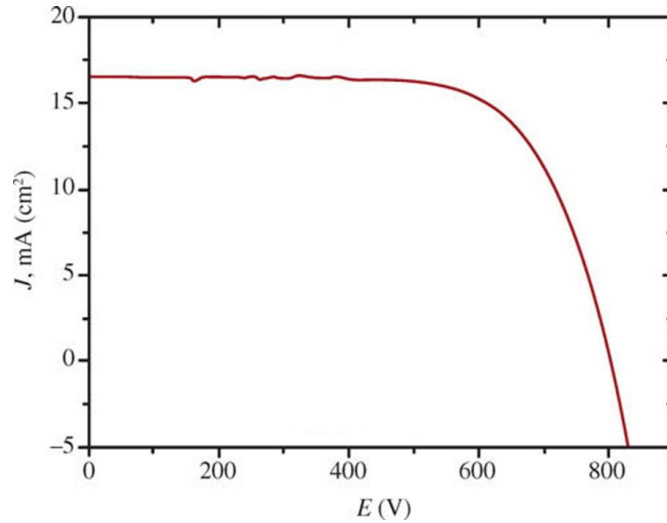
3.3.5. Çevrim verimi (η)

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrim verimi c güneş hücresinde elektriksel güç çıktısının (P_{out}) güneş ışığı güç girdisine (P_{in}) oranıdır. P_{in} gelen ışığın ışınımının ürünüdür ve W/m^2 cinsindedir. Ölçülen maksimum çevrim verimi (η_{maks}) cihaz performansının belirlenmesinde ve temsil edilmesinde kullanılan uygun bir değerdir [53].

Güneş hücrelerinde güneş ışığından elektrik enerjisine çevrim veriminin tamamı aşağıda verilen 3.1 eşitliği ile hesaplanmaktadır [47].

$$\eta = P_{\text{maks}} / P_{\text{in}} = I_{SC} \times V_{OC} \times FF / P_{\text{in}} \quad (3.1)$$

Şekil 3.6, Ru-bpy esaslı N945 boyası ile duyarlı hale gelmiş boya duyarlı güneş hücresinin 1 güneş aydınlatması altında ölçülen fotoakım-gerilim grafiğini temsili olarak göstermektedir. Hücresinin aktif çalışma alanı $0,158 \text{ cm}^2$ 'dir. Şimdiye kadar elde edilmiş en yüksek verimli hücrelerde elde edilen fotoakım yaklaşık $15\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$, fotogerilim $650\text{-}750 \text{ mV}$ ve dolum faktörü (FF) $0,65\text{-}0,80$ arasındadır [47].

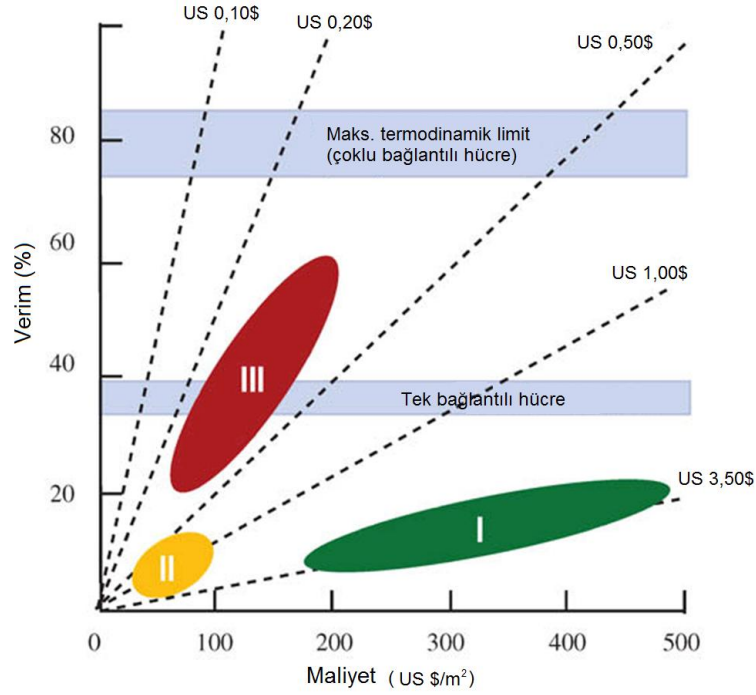


Şekil 3.6. Ru-bpy esaslı N945 boyası ile duyarlı hale gelmiş boya duyarlı güneş hücresinin 1 güneş (AM 1,5 gün ışığı) aydınlatması altında ölçülen fotoakım-gerilim grafiği [47].

3.4. Fotovoltaik Hücre Çeşitleri

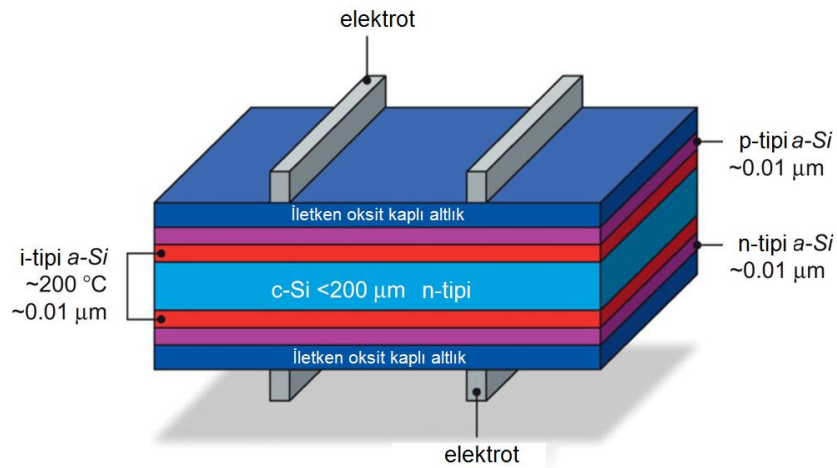
Martin Green ve çalışma arkadaşları, malzemelerin doğasını esas alan, bununla birlikte elde edilen maksimum çevrim verimi ve fotovoltaik gücün maliyetine göre fotovoltaik güneş hücrelerini üç ana kategoride sınıflandırmışlardır (Şekil 3.7) [47].

Birinci nesil fotovoltaikler tek kristal gibi mükemmel kristal yapısına sahip, yüksek saflıktaki malzemelerin kullanıldığı gruptur. Yüksek malzeme ve proses ücretleri sebebiyle watt başına maliyet yüksektir. Tek bileşen silisyumun yanı sıra katmanlı yarıiletkenler, II-IV ve III-V gruplarından ikili yarıiletkenler de çalışılmaktadır [47]. Birinci nesil fotovoltaik teknolojisinde silikon (Si) devre levhası olarak adlandırılan düz levha şeklinde tek kristal ya da çok kristalli silikon kullanılır. Bu levhalar %99.999999 gibi çok yüksek saflıktaki silikondan meydana gelmektedir ve ışığı elektrik enerjisine çevirmekte oldukça etkin bir rol almaktadır. Çok kristalli Si dünya fotovoltaik pazarının %63'ünü kapsamaktadır [53].



Şekil 3.7. Fotovoltaik hücrelerin içeriğinde kullanılan malzemelerin doğal özelliklerine göre üç kategoride sınıflandırılmaları [47].

Doğrudan güneş ışığı altında termodinamik hususlar ile sınırlı yaklaşık % 30 maksimum teorik güç dönüşüm verimliliği sağlayan cihazlardır. İdeal şartlardaki bir Si esaslı güneş hücresi direkt gün ışığı altında yaklaşık %29 çevrim verimi sağlamaktadır. Hücre dizaynı da verim üzerinde etkili bir parametre olup Şekil 3.8'de şematik görünümü verilen çok bağlantılı Si esaslı güneş hücresinin verim değerinin %22,3 olduğu bildirilmiştir [53].



Şekil 3.8. Çok bağlantılı c-Si esaslı güneş hücresinin şematik gösterimi [53].

Birinci nesil fotovoltaik kolektörün maliyetinin yaklaşık yarısının silikon üretimine harcandığı bilinmektedir ki bu durumda bu teknolojinin enerji piyasasına nüfuz etmesi zorlaşmakta ve rekabet gücü sınırlanmaya devam etmektedir. Özellikle metalurjik saflıkta silikon üretimi için yaklaşık 86 Gjt^{-1} gibi bir enerji girdisi gerekmektedir. Bununla birlikte yüksek kalitede silisyum birinci nesil fotovoltaiklere nazaran çok daha kıymetli ürünlerin elde edildiği diğer birçok yüksek teknoloji uygulamasında kullanılmaktadır. Maliyetin azaltılması amacıyla daha sonralarda mantıklı bir adım atılarak fotovoltaik teknolojilerinde kullanılan Si miktarı azaltılmıştır [53].

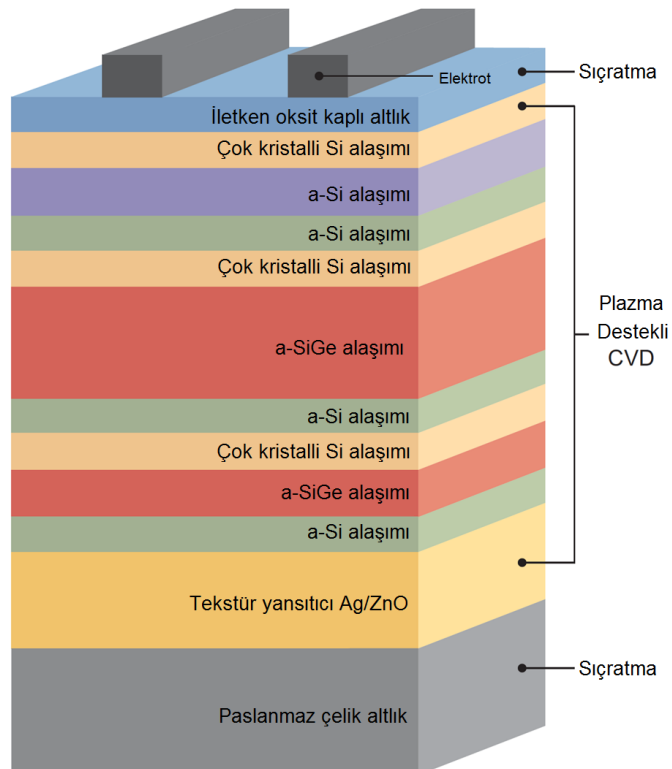
Birinci nesil cihazlarda kullanılan yüksek maliyetli levhalara kıyasla buhar biriktirme gibi düşük maliyetli ve düşük enerji gereksinimine sahip yöntemlerle tabakalar üretilebilmektedir. [47, 53]. Bu sistemlerde ürünün hatasız üretilebilmesi zorlaşmakta ve dolayısıyla maksimum güç çevrimi ve verim azalmaktadır. Neredeyse tüm ince film fotovoltaikler bu gruba girmektedir ve güç maliyeti 1 \$/watt'tan daha düşüktür [47]. Nitekim, küçük hacimli malzemeler kullanılarak yapılan ikinci nesil fotovoltaik cihazlar baskı pres teknolojisi ile seri üretilebilmekte ve yapı malzemelerine entegre edilebilmektedir. Bununla birlikte düşük maliyetli üretim prosesleri ile meydana gelen malzeme kusurları mevcuttur [53]. Amorf silikon (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIGS), CdTe/CdS (CdTe), ve çok kristalli silikon (p-Si) ince film fotovoltaik ailesini oluşturur [47, 53]. Tek kristal silikona göre daha düşük kristalin kalitesi olan a-Si ve p-Si kullanıldığında foton enerjisinin elektriğe dönüşüm verimi düşmektedir. Tüm ikinci nesil fotovoltaik teknolojilerin içerisinde verim/maliyet hesabına göre CIGS ve CdTe'nin en ekonomik malzemeler olduğu düşünülmektedir. İnce film teknolojilerinde daha düşük maliyet ile daha yüksek verim elde edilebilmesi için çalışmalar devam etmektedir. Bu teknolojiler enerji geri ödeme süresi açısından ya da üretimine eşit miktarda enerjiyi geri üretmesi için sisteme gereken zaman açısından değerlendirilmektedir [53].

İkinci nesil güneş hücreleri sıçratma, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri gibi kaplama ve mikroelektronik alanlarında yaygın kullanılan teknikler ile üretilebilmektedir. Maliyetlerin düşürülmesi ve hücre verimlerinin artırılması en

çok üzerinde durulan iki başlıktır [53].

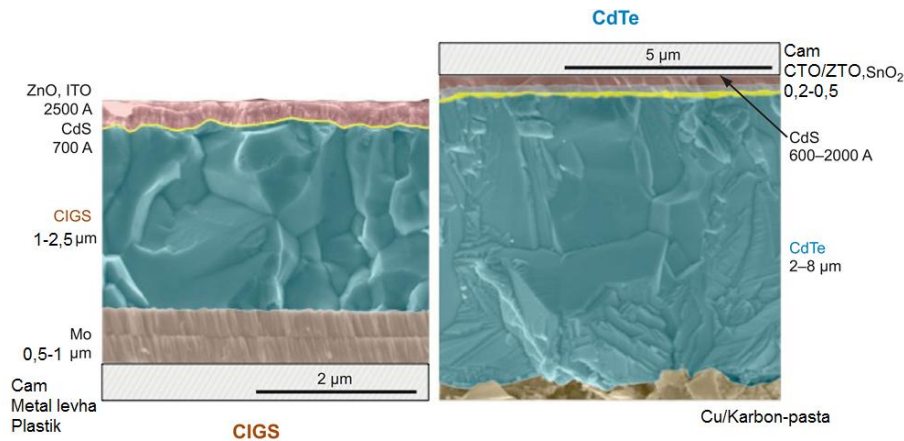
On yıldan fazla bir süredir, yüksek maliyetli Si levha altlıklara ihtiyaç duymayacak ince film ikinci nesil teknolojiler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. CdTe, CIGS, ve amorf Si üzerine yapılan laboratuvar ölçekli verim çalışmalarında ilerlemeler kaydedilmektedir [53].

CdTe teknolojisindeki ilerlemelere kadar amorf-Si güneş hücreleri ticari olarak en yaygın başarılı ince film fotovoltaik teknoloji olmuştur. Göreceli olarak daha düşük maliyetli üretimi, elektroniklere entegre edilebilmesi ve binalarda enerji üretimi için geniş ölçekli kullanılabilmesi önemli özelliklerindedir. Cihazlar genellikle vakum biriktirme teknikleri ile çok katmanlı olarak üstüste üretilmiş tabakaların birleştirilmesi ile tek, iki ya da çoklu bağlantılı olacak şekilde dizayn edilebilmektedir. Şekil 3.9’da görülen çok katmanlı ve karmaşık bağlantılı dizaynlar geliştirilme aşamasında olup devam eden araştırma-geliştirme çalışmalar malzemeden beklenen özellikleri, üretim ve süreç limitlerini zorlamaktadır [53].



Şekil 3.9. Plazma destekli CVD ile üretilen çok katmanlı güneş hücresinin şematik görünümü [53].

CIGS (ya da CuInSe_2 , CIS) ve CdTe güneş hücrelerinin tipik kesit görüntüsü Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekilde görülen her iki hücre de n-tipi CdS tabakası ile p-tipi CdTe ya da CIGS absorbe edici tabakanın bağlantısı ile meydana gelen çoklu bağlantılı cihaz olup ışık cihazın üst bölgesinden girecek şekilde tasarlanmıştır. CdTe hücreler için kaydedilen en yüksek verim değeri %16 iken CIGS hücreler %20 verime ulaşmıştır [53].



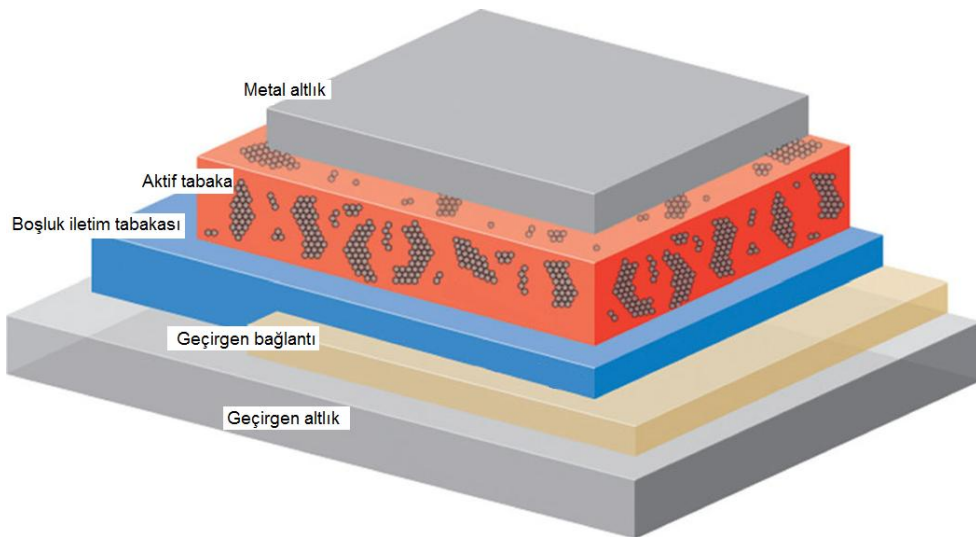
Şekil 3.10. CIGS ve CdTe güneş hücrelerinin kesit görüntüsü [53].

Si, a-Si, CIGS ve CdTe gibi ince film malzemelerin daha fazla güneş ışığı yakalamaları için tandem hücreler şeklinde çok bağlantılı yapıda kullanılma potansiyelleri mevcuttur. Birbirine benzemeyen malzemeler arasındaki arayüzeylerin davranışlarının anlaşılması ve kontrol edilmesi ile mümkün olabilmektedir [47].

Katı-katı ve katı-sıvı arayüzeyler üzerine sahip olunan bilgilerin artması ile tek tek dağılmış kolloidler, polimerler, jeller ve elektrolitlerden yapılmış çok farklı çeşitli yarı kristalin hatta amorf malzemelerin kullanılması mümkün olmuştur. Bu malzemelerin fotovoltaj sistemlerde kullanılmaları için mükemmel potansiyel açığa çıktığından bu yana oldukça düşük maliyetli (0,1-0,5 \$/watt) yeni nanoteknoloji ürünü malzemeler kullanılarak elde edilen güneş hücreleri olan boya duyarlı, polimer organik çoklu bağlantılı ve kuantum-nokta güneş hücreleri üçüncü nesil hücreler olarak sınıflandırılmışlardır [47].

Üçüncü nesil cihazlar çok bağlantılı hücreler, optik malzemeler, kuantum teknolojisi, nanoteknoloji ve polimer yarıiletken biliminde kapsayan çok çeşitli teknolojilerin birlikte çalışması ile yaratılmıştır. Hücre ya da panel üretiminde organik bileşiklerin solüsyonundan kolay ve düşük maliyetli üretim, esnek altlıklar ile çalışılabilme gibi üretim prosesini kolaylaştıran avantajlara sahiptir. Işığın elektrik akımına çevrimi prosesi ve verimli hücre dizaynı geleneksel güneş farklıdır. Organik malzemeler, silisyum gibi inorganik yarıiletkenlerin sahip olduğundan dört ya da beş kat daha küçük dielektrik sabitine sahiptir. Dolayısıyla absorbe edilen foton Si esaslı hücrelerde olduğu gibi kolayca serbest elektron ya da boşluk oluşturamamaktadır. Bunun yerine uyarılmış halin eksiton olarak adlandırılan bağlı elektron-boşluk çiftinden oluştuğu düşünülebilir [53].

Organik fotovoltaikler düşük maliyetli ve vakumsuz üretim prosesleri ile birlikte hızla gelişen bir teknolojidir. Bu çeşit cihazlarda polimerler, küçük moleküller ve/veya inorganik nanoboyutlu yapılar birlikte kullanılarak eksitonik güneş pili oluşturulabilmektedir. Hücrenin kalbi ışığın çoğunu absorbe eden organik verici (organik moleküller ve polimerler) ve elektron alıcıdan (inorganik kuantum nokta, nanotel vs.) oluşan absorbe tabakasıdır. Şekil 3.11’de tipik bir eksitonik çok bağlantılı organik fotovoltaik güneş hücresinin şematik gösterimi verilmiştir [53].



Şekil 3.11. Eksitonik çok bağlantılı organik fotovoltaik güneş hücresinin şematik gösterimi. Turuncu ve siyah aktif tabakalar polimerik verici ve fuleren alıcı fazlarının karışımından oluşmaktadır [53].

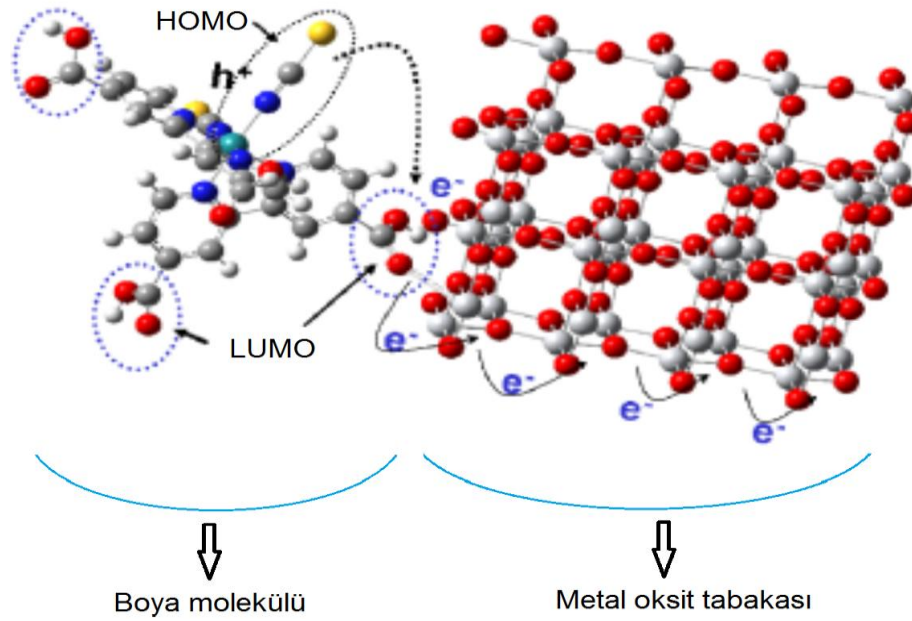
Yarıgeçirgen, hafif ve esnek modüller şeklinde üretilebilen ve kolay entegre olabilen, geleneksel inorganik malzemelere kıyasla düşük maliyetli olan bu organik fotovoltaiikleri ilgi çekici yapan bir diğer özellik de mevcut ikinci nesil cihazlar ile karşılaştırılabilir verim ihtimalidir. 2001 yılında kaydedilen verim değeri % 2,5 iken son on yılda yapılan geliştirme çalışmaları sonucu bildirilen değer % 10'un üzerindedir (aktif alan 1 cm^2) [54].

Organik yarıiletkende foto-uyarılma ile medyana gelen bir eksiton (genellikle güçlü bağlanmış Frenkel eksitonu) bazen birbirine bağlı elektron-boşluk çifti olarak ta düşünülür. Eksiton, kristal içinde dolaşıp enerji iletebilir ancak yüksüz olduğu için yük iletmez. Elektronötr olmasından ve elektron-boşluk arasında yüksek bağlanmaya sahip olmasından ötürü hareketli uyarılmış bölge olarak karakterize edilmesi daha uygun olmaktadır [10]. Eksitonik üçüncü nesil güneş hücreleri moleküler yarıiletken güneş pilleri, iletken polimer hücreler, boya-duyarlı güneş hücreleri ve kuantum-nokta güneş pilleri şeklinde sınıflandırılabilir [3, 10]. Her halükarda, ara yüzey eksitonların ayrışması ile oluşan yük oluşumu foto-çevrim mekanizmasını meydana getirir ki bu da geleneksel güneş piller ile arasındaki temel farktır [10].

Bir yarıiletken molekül ya da kristal, iletim bandı daha düşük enerjili (LUMO) olan diğer bir malzemeye tutunduğunda, eksiton malzeme sisteminin ara yüzeyinde ayrışarak hareketli taşıyıcıya dönüşür. Şekil 3.12'de gösterildiği üzere foton emilimi esnasında elektron en yüksek dolu orbitalden (HOMO) (siyah daire ile gösterilen) ayrılıp bulunabileceği en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) (mavi daireler ile gösterilen) yerleşir. Daha sonra bu elektron metal oksitin iletim bandına geçer ve dolayısıyla elektrik akımı meydana gelir [3].

Foton emilimi esnasında elektron en yüksek dolu orbitalden (HOMO) (siyah daire ile gösterilen) ayrılıp bulunabileceği düşük boş moleküler orbitale (LUMO) (mavi daireler ile gösterilen) yerleşir. Daha sonra bu elektron metal oksitin iletim bandına geçer ve dolayısıyla elektrik akımı meydana gelir [3].

Fotouyarılma molekülün kendisinde direkt olarak meydana gelebilirken boya duyarlı güneş hücrelerinde ışık absorpsiyonu görevi ile yük taşıma görevi farklı moleküller tarafından gerçekleştirilmektedir. Fotouyarılma önce boya molekülünde meydana gelir daha sonra fotouyarılmış yük geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlere geçer. Bu alternatif yük taşıyıcı modu etkin bir yük dağılımına imkan vermektedir (Şekil 3.13) [53].

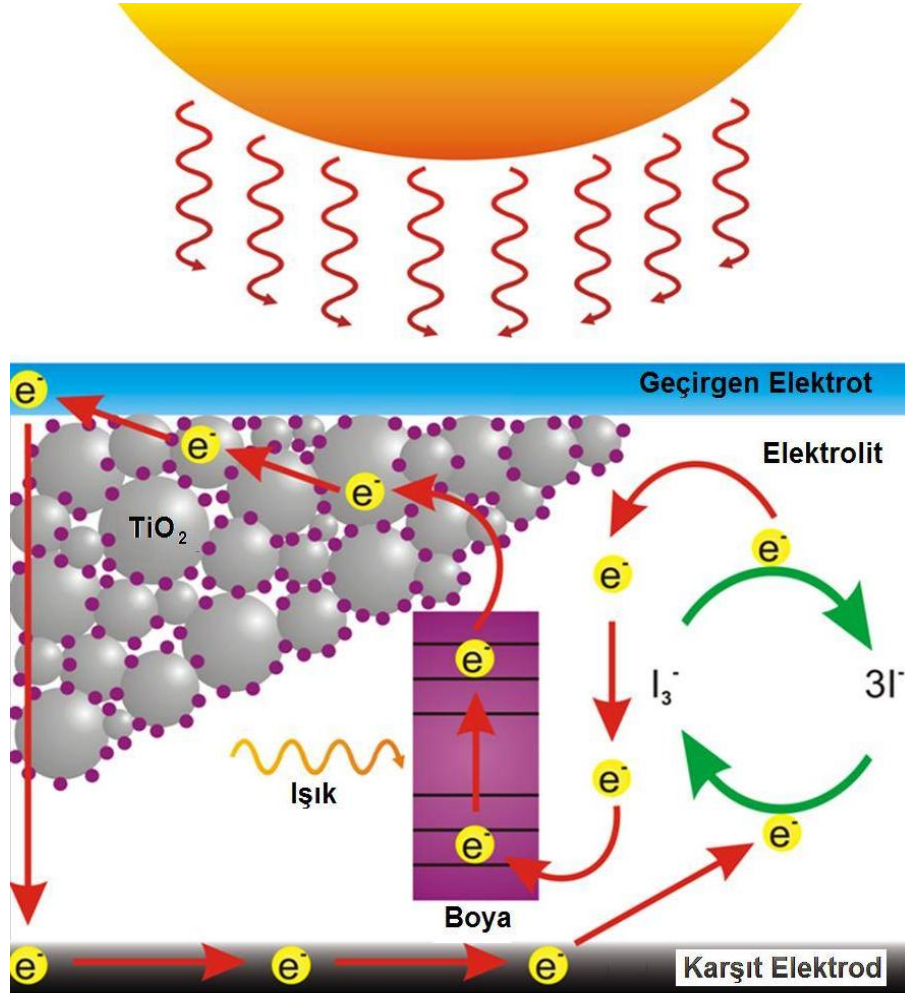


Şekil 3.12. Metal oksit nano kristal yarıiletken üzerine tutunmuş boya molekülü [3].

Boya duyarlı güneş hücreleri düşük maliyetli, kolay üretilebilir ve değiştirilebilir optik özellikleri (renk, geçirgenlik vs.) ile son yılların oldukça ilgi çekici çalışma alanlarından biri olmuştur. Grätzel'in çalışma grubunun 2014 yılında yayınladıkları çalışmada [55], porpirin esaslı boya kullanarak üretilen boya duyarlı güneş hücresinin $V_{OC} = 0,91V$, $J_{SC} = 18,1 \text{ mA/cm}^2$, dolum faktörü $FF = 0,78$ ve kaydedilen son enerji çevrim verim değerinin %13 olduğu bildirilmiştir. Yine Grätzel ve çalışma grubunun organik-inorganik hibrit perovskit boya kullanılarak üretilen güneş hücresi üzerine yaptıkları çalışmada [56], verim değerinin %14,1 olarak kaydedildiği bildirilmiştir [53].

Oluşum ve geri oluşum (rekombinasyon) prosesleri, güneş hücresi performansını kontrol eden esas fiziksel fenomendir. Güneş hücresinin oluşum ve geri oluşum

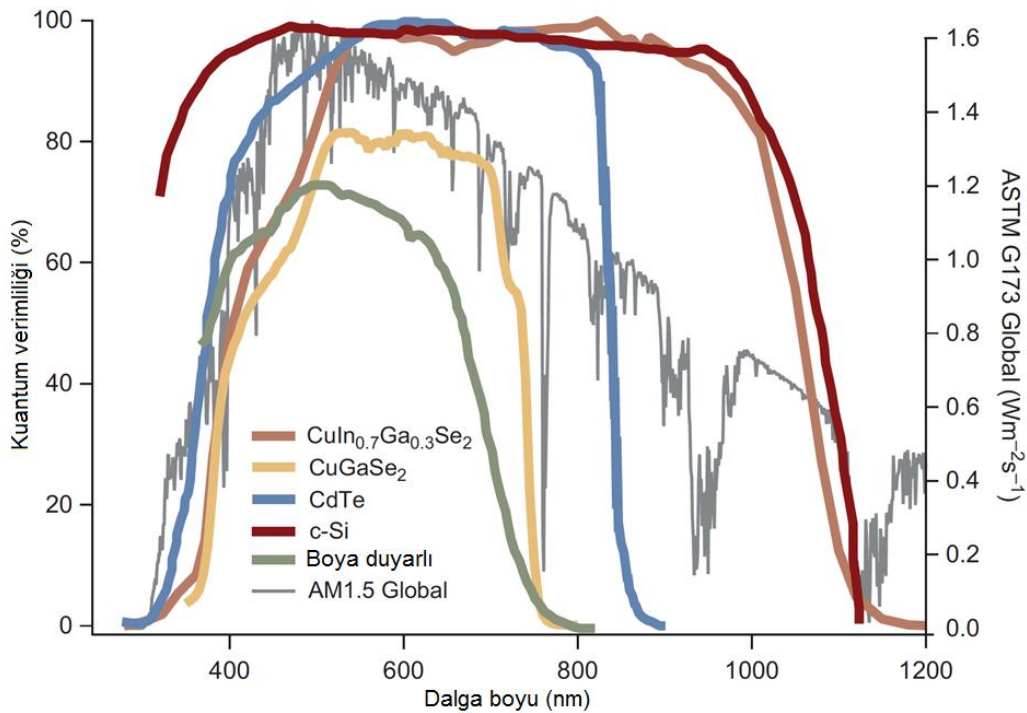
reaksiyonları ile ilgili bilgi sağlayan standart işlev kuantum verimliliği (QE) olarak adlandırılır. Kuantum verimliliği bir birim hücrede, güneş hücresine çalışan elektronların (yük taşıyıcı) sayısı ile fotonların sayısı arasındaki orandır [53].



Şekil 3.13. Boya duyarlı güneş hücresinin şematik görünümü [53].

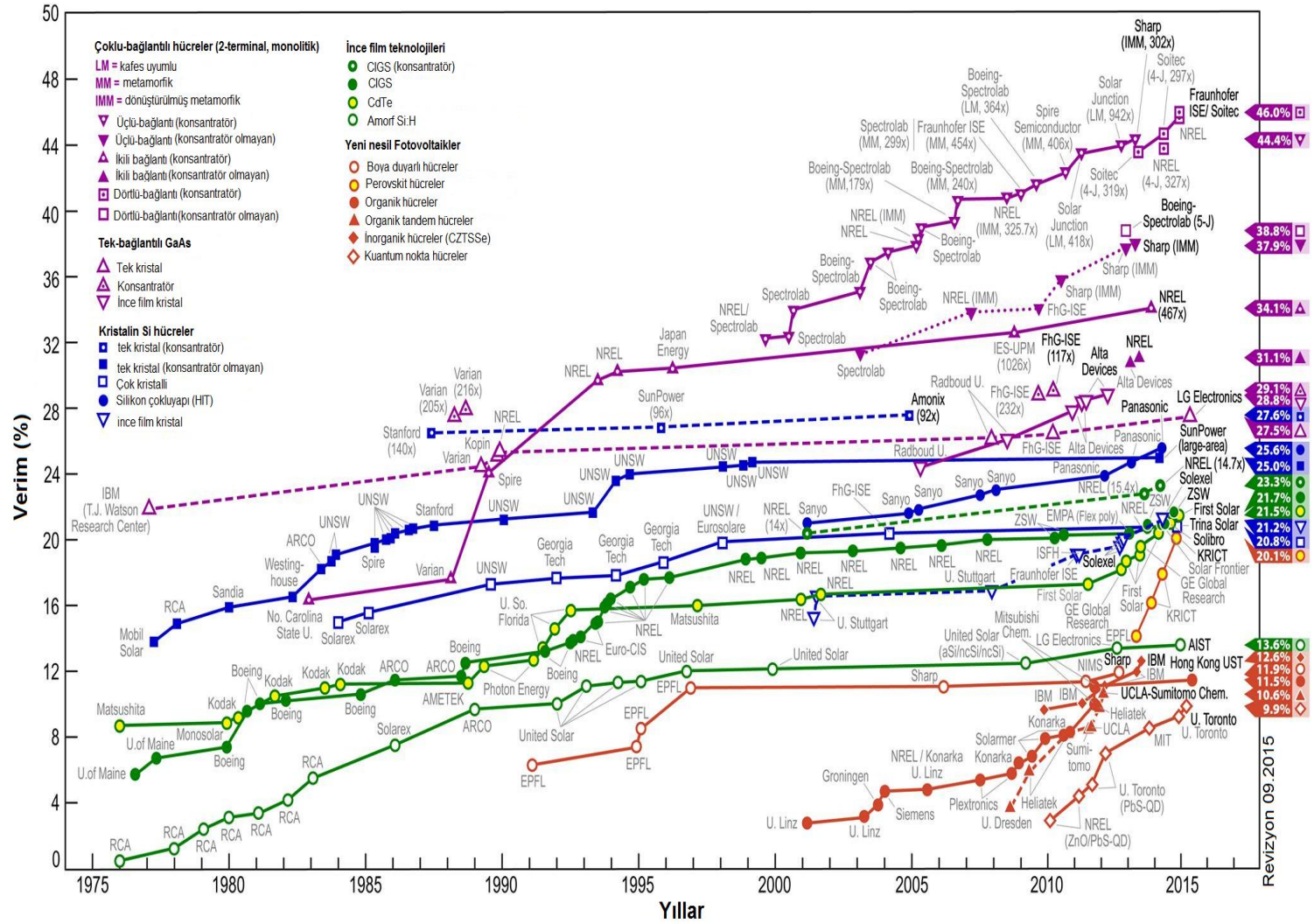
Bu tanımdan yola çıkılarak QE değeri her bir elektro-boşluk çifti ya da yük taşıyıcıya karşılık bir foton anlamına gelebilir. Uygulamada, $QE < 1$ değeri en yüksek verime sahip fotovoltaik hücrede bile olsa bu o hücrenin hala geliştirilebilir ve veriminin artırılabilir olduğunu göstermektedir. Şekil 3.14'de bazı fotovoltaik hücrelerin tipik QE eğrileri verilmiştir. Klasik teoriler bir fotonun bir elektron-boşluk çifti oluşturabileceğini kabul eder ama üçüncü nesil güneş hücrelerinin performanslarına bakıldığında $QE > 1$ değerinin başarılacağı öngörülmektedir [53].

Neredeyse her teknolojide, malzemelerin ve aygıt özelliklerinin araştırılması ve daha iyi anlaşılması verimlilikte sürekli bir artışa imkan vermektedir. Günümüzde fotovoltaiklerin teknolojik gelişiminde hücre veriminin geliştirilmesi, dayanımın artırılması ve maliyetlerin azaltılması konularına odaklanılmıştır. Son 30 yıl içerisinde teknolojideki gelişimler bu alanda etkin ilerlemelere yol açmıştır. Tüm fotovoltaik hücreler için kaydedilen son ve güncel verim değerleri Şekil 3.15’de verilmiştir [53].



Şekil 3.14. Seçilmiş bazı güneş hücrelerinin kuantum verimliliği (QE) hesabı için ASTM G173 küresel spektrum ile kıyaslanmıştır [53].

Yapılan çalışmalar ile tek kristal ve çok kristalli silisyum esaslı güneş pillerinde %20-24,7, ince film güneş pillerinde %20, III-V grubu yarıiletkenleri ile üretilen çok bağlantılı cihazlarda %40-46 gibi ultra yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Tek ve çok kristalli silikon esaslı mevcut ticari güneş hücrelerinin dayanımının 25-30 yıl olacağı öngörülmektedir. İnce film teknolojileri için de yaklaşık 20 yıl gibi bir dayanım süresi tahmin edilmektedir. Kuantum nokta, boya duyarlı gibi üçüncü nesil güneş hücreleri halen geliştirilme aşamasında olduğundan ticari uygulamaları ve dayanımları hakkındaki öngörüler henüz kesinleşmemiştir [53].



Şekil 3.15. Fotovoltaik hücreler için kaydedilen son ve güncel verim değerleri [57]

BÖLÜM 4. BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİ

4.1. Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Gelişimi

Organik boyalar kullanarak geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin yüzeyine boya adsorplanması 19.yy'a kadar geri gitmektedir [3] ve görünür bölgeye duyarlı hale getirme işlemi ilk olarak 1873'te Alman kimyacı Herman Vogel tarafından fotoğraf tekniğinin geliştirilmesi için kullanılmıştır [7, 12, 14]. 1873'te Alman kimyacı Herman Vogel, gümüş halojenür kristallerine uygun boyaların ilavesi ile bu kristaller yeşil ışığa duyarlı hale gelerek daha öncesine kıyasla çok daha gerçekçi fotoğraflar meydana gelmektedir [7]. 60'larda Gerischer ve Tributsch adlı araştırmacılar, 70'lerin başında ise Hauffe ve arkadaşları fotoelektrokimyasal hücreler üzerine çalışmalar yapmışlardır. Tsubomura ve arkadaşları 70'lerde yaptıkları çalışmalarda %1 çevrim verimliliğine sahip boya-duyarlı ZnO fotoelektrot üretimi gerçekleştirdiklerini bildirmiştir [15].

Fotoelektrotların ilk duyarlılaştırılması ilk olarak Moser tarafından rapor edilmiştir. Daha önce, geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin boya kullanarak görünür bölgeye duyarlı hale getirilmesi Fujihira ve Anderson tarafından rapor edilmiştir [7]. Daha sonraki yıllarda, güneş pilleri üretilmeye çalışılmış fakat verimin çok düşük elde edilmiştir. İlk denemelerde verimin düşük çıkmasının nedeni olarak; yarıiletken yüzeyinin, tek tabaka boya ile duyarlılaştırılması sonucu soğurulan ışık miktarının az olmasına atfedilmektedir [14]. Tek kristal elektrotun yüzeyinin birden fazla boya tabakası ile duyarlılaştırılması daha fazla ışık soğurulması için alternatiflerden biriydi. Ancak, birden fazla boya tabakasının kullanılmasının, akım üretimine katkıda bulunmayacağı anlaşıldı. En dış tabakadaki boya molekülleri filtre görevi yaparak alt tabakalardaki boya moleküllerinin ışık soğurmasını önleyeceklerdir Bu problemin çözümü, tek kristal tabaka yerine nano kristal yapıları kullanarak çözülmüş [7], bu

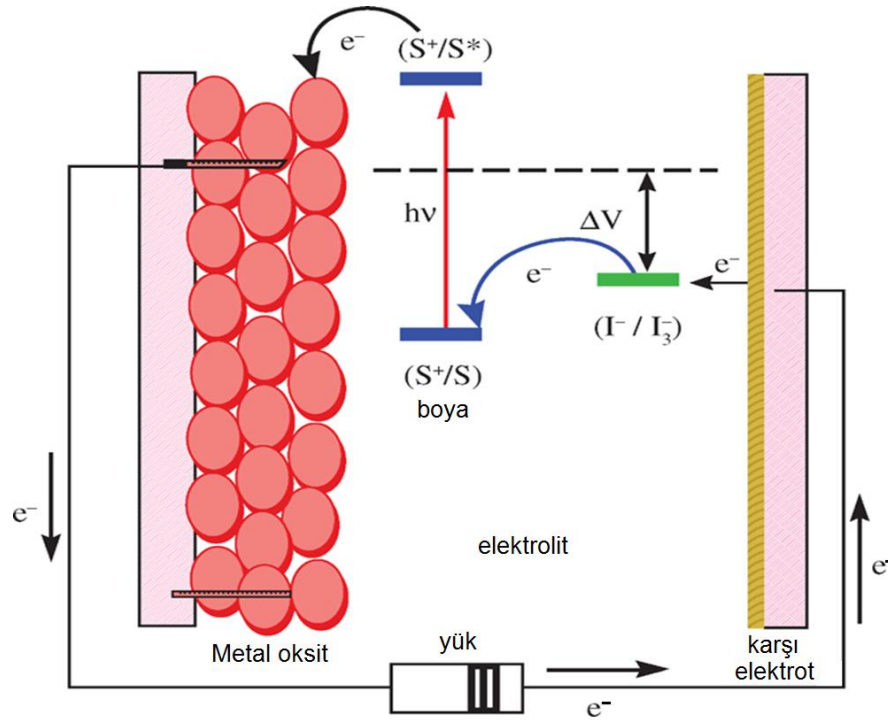
yolla yüzeye daha çok boya emilimi sağlanmış dolayısıyla güneş pillerinde verimin artırılması gerçekleştirilmiştir. Örneğin, 10 µm kalınlığında ve 15 nm kristal boyutundan oluşan bir TiO₂ filminin etkin yüzey alanı, aynı alana sahip tek kristalden oluşan filmin etkin alanından yaklaşık 1000 kat daha fazladır. Yüzey alanındaki bu aşırı büyüme nano-kristal yapıli film yüzeyinde aynı oranda daha çok boya adsorplanmasına neden olmakta, bu da daha fazla görünür bölgede ışık soğurulmasını sağlamaktadır.

Boya molekülleri tarafından duyarlı hale getirilmiş gözenekli ince film tabanlı ve geniş bant aralıklı oksit yarıiletken güneş pilleri, O'Regan ve Grätzel'in yaklaşık %10 verimli foto-akım dönüşümünü gösterdiklerinden beri büyük ilgi görmeye başlamıştır [14]. 1991'de Grätzel ve O'Regan %7 verimli güneş pillerini rapor etmişlerdir [16]. Şimdiye kadar ki en iyi çevrim veriminin laboratuvar ortamında %11-12 (alan < 1 cm²) ve geniş modüllerde %8,5 civarında olduğu, Grätzel ve araştırma grubunun açıkladıkları onaylanmış güncel verim değerinin ise kullanılan boya bileşenlerine bağıli değışmekle birlikte %12-14 arasında olduğu bildirilmiştir [57].

4.2. Boya-Duyarlı Güneş Pilinin Yapısı ve Çalışma Prensibi

Boya duyarlı güneş hücrelerinde reaksiyonların tamamı ışığın boya molekülü üzerine düşmesiyle başlamaktadır. Boya duyarlı güneş hücrelerinin çalışma prensibi, doğadaki fotosentez olayı ile benzerlik göstermektedir. Boya molekülleri, bitkilerdeki klorofil gibi gelen ışığı absorbe ederek pozitif ve negatif yük taşıyıcılarının oluşmasını sağlar. Bu sebeple bu sistem yapay fotosentez olarak da adlandırılabilir [6, 18]. Boya duyarlı güneş hücresi sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.1'de görülmektedir. Mezoporoz metal oksit (nano-çubuk ya da küresel partikül) foto elektrod gibi davranır. Boya molekülleri metal oksit yüzeyine tutunur, üzerine güneş ışığının düşmesi ile foto uyarılma gerçekleşir ve boya molekülünden ayrılan elektron metal oksit elektrodun iletim bandına geçerek elektrik akımı meydana getirir. Elektrod malzemeleri elektrolit ile temastadır. Bu elektrolit

malzemesi de redoks tepkimesi ile elektronunu kaybetmiş boya molekülüne eksik elektronunu geri kazandırır ve böylece çevrim enerji çevrimi gerçekleşir [3, 5].



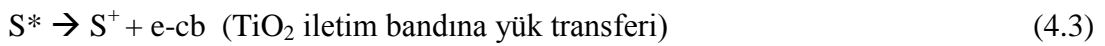
Şekil 4.1. Boya duyarlı güneş hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [47].

Ölçülen fotoakım; ışığın yoğunluğuna, uyarılmış halden yük transferinin verimine, oksitlenmiş boya molekülü (S^+) ile elektronların geri transferine ve metal oksit tabakasından karşı elektroda yük transferinin verimine bağlı olarak değişmektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde elde edilen maksimum fotogerilim redoks ortamı olan elektrolitin kimyasal potansiyel seviyesi ile TiO_2 'nin iletim bandı seviyesinin arasında bir enerji aralığıdır. Boya duyarlı güneş hücrelerinin spektral cevabı boya molekülünün absorpsiyon özellikleri ile doğrudan bağlıdır [47].

Boya-duyarlı güneş hücreleri, güneş ışığından elektrik elde etmek amacıyla organik boya kullanılan hücrelerdir [2]. Boya-duyarlı güneş hücreleri, iletken cam yüzeyine kaplanmış nanokristal ve mezoporlu metal oksit ince filmin organik boya ile duyarlılaştırılması ile oluşturulan fotoanot, karşı tarafta bulunan platin kaplı iletken cam (sayıcı elektrot) fotokatot ve ile bu iki elektrotu birbirine bağlayan ve metaloksit tabaksının gözeneklerini dolduran elektrolitten meydana gelmektedir [4, 5, 7, 12]. Sistemin kalbi nanometre boyutlu partiküllerden meydana gelen mezoporoz oksit

tabakasıdır [12]. Sıvı elektrolitli pillerde elektrolit ise, çözücüde çözülmüş halde iyodür / triiyodür (I^- / I_3^-) redoks çiftinden meydana gelmektedir. Uçuculuğu yüksek çözücülü elektrolitlerde iyi bir yalıtım gerekmektedir [7].

Güneş hücresi düzeneğinin görünür ışığa maruz kalması ile başlayan bir dizi reaksiyondan öncelikle anotta meydana gelen reaksiyonları incelediğimizde, ışığın ($h\nu$), boya molekülü (S) üzerine düşmesi ile elektronik olarak uyarılmış hal (S^*) meydana gelmektedir [47].



Bu uyarılmış haldeki boya molekülü, elektronlarını metal oksitin iletim bandına iletilerek uyarılmamış hale geri döner. Enjekte olmuş elektronlar mezoporoz partikül ağı boyunca ilerleyerek arka-toplayıcı altlık elektroda ulaşır ve buradan dış devreye katılır. Oksidasyona uğramış boya (S^+) elektrolit (I) yardımı ile ilk haline (S) geri döner [47].



İki elektrod arasında redoks ortamının (elektrolit) yokluğunda, herhangi bir ölçülebilir akım oluşmaksızın elektronun geri reaksiyonu gerçekleşir.



Elektronlar dış devre boyunca ilerleyip karşı elektroda ulaştıklarında oksitlenmiş iyodürü redükler ve aşağıdaki reaksiyona katılarak düzenli tekrar eden elektron akış çevrimini tamamlarlar [47].



Mezoporoz metal oksit yüzeyine tutunan boya molekülü güneş ışığının fotonlarını emer ve boya içindeki elektronlardan biri uyarılmış hale gelir. Bu olaya foto-uyarılma denir. Foton emilimi esnasında elektron en yüksek dolu orbitalden (HOMO) ayrılıp bulunabileceği en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) yerleşir. Daha sonra bu elektron metal oksitin iletim bandına geçer ve dolayısıyla elektrik akımı meydana gelir. Elektrod malzemeleri elektrolit ile temastadır. Bu elektrolit malzemesi de redoks tepkimesi ile elektronunu kaybetmiş boya molekülüne eksik elektronunu geri kazandırır ve böylece enerji çevrimi gerçekleşir [3, 6, 18, 20-22]. Organik boya esaslı güneş pilinde sürekli akım elde etmek için bu redoks reaksiyonlarının sürekli tekrarlanması gerekmektedir.

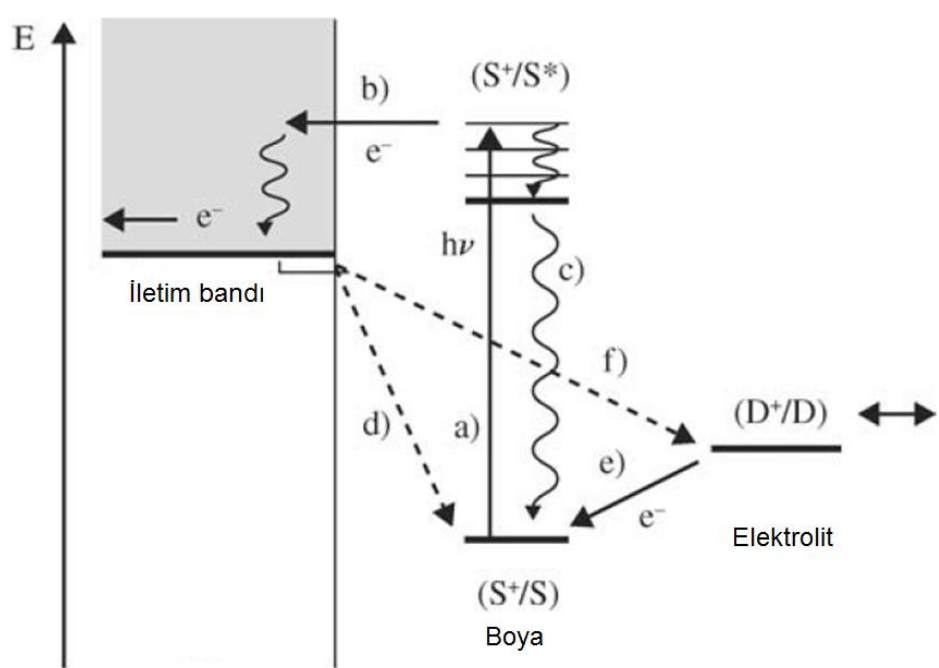
Tri-iyodid reaksiyonu safhasında yeterince hızlı reaksiyon kinetiği için döndürme kaplama, sıçratma ya da elektrokimyasal biriktirme yöntemlerinden biri ile ince bir platin film tabakası karşı elektrod üzerine biriktirilmektedir. Tri-iyodid reaksiyonu boyunca platinin çok etkin bir katalizör görevi görmesine rağmen oldukça pahalı olması bir dezavantajdır. Boya duyarlı güneş hücresinin ticari boyutlarda üretimi için bol bulunmayan platinden yüksek miktarda gerekmektedir. Bu sebeple platine alternatif olan grafit gibi malzemelerin kullanımı da mevcuttur [24].

Grätzel ve grubunun yapmış olduğu çalışmalarda $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ boya ile duyarlılaştırılmış TiO_2 güneş pili performansında belirgin bir düşme meydana gelmeden en az 10^7 adet devir yaptığı bildirilmiştir [7]. Yarıiletken yüzeyi duyarlılaştırmada kullanılan boya, kullanılan yarıiletkenin türüne (ZnO , TiO_2 , SnO_2) göre değişiklik arz etmektedir. ZnO yarı iletkeni için N719 rutenyum kompleksi boyasından (%5), TiO_2 yarıiletkeni için ise N3 (%10) ve Z907 (%11) boyalarından elde edilmiştir [14].

4.2.1. Metal oksit / boya / elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektron transfer reaksiyonları

Boya duyarlı güneş hücresindeki fotovoltajik etki metal oksit-boya-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelmektedir. Boya molekülünde HOMO, genellikle gevşek bağlı

elektronlu (π elektronları) atomik orbitallerin (π bağları) nispeten zayıf yanal bağlarla bağlanarak üst üste dizilmesiyle meydana gelir. Işığı soğuran boya uyarılmış hale geçer ve π - π^* dönüşümü gerçekleştirerek HOMO'dan LUMO'ya daha sonra ışınımsız bir geçiş ile birkaç pikosaniyede metal oksit malzemenin iletim bandına geçer. Daha sonra elektronlar, elektrodun iletim bandı ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki enerji farkına eşit olacak kadar bir iş yapacak şekilde, metal oksidin iletim bandından geçip mezoporoz ağ boyunca ilerleyerek karşı elektroda ilerlerler [3].



Şekil 4.2. Boya duyarlı güneş hücresinde elektron transfer adımlarının şematik gösterimi [47].

Foto-akım oluşmasından sorumlu reaksiyonlar dışında gerçekleşen birçok reaksiyon vardır ancak bunlar pil performansı üzerinde olumlu etkiye sahip değildir. Bu reaksiyonlar pil içerisindeki kayıplara neden olan reaksiyonlardır. Bunlardan en önemlisi, soğurulan ışığın kullanılamamasına neden olan uyarılmış haldeki boyanın ışınımsız yolla veya ışınım yaparak temel hale geri dönmesidir. Kayıplara sebep olan diğer önemli reaksiyon ise, metal oksitin iletkenlik bandına enjekte edilmiş olan elektronun, boya katyonu (geri yük transferi) veya yükseltgenmiş haldeki redoks çifti ile birleşmesidir (karanlık reaksiyonu). Bu reaksiyonların tamamı metal oksit/boya/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelmekte ve Şekil 4.3.'teki gibi

gösterilebilmektedir [3]. Bu reaksiyonların kinetikleri, pil performansı üzerinde kritik düzeyde etkilidirler.

Temel süreç aşağıdaki basamaklarda incelenebilir [3]:

i. Foton emilimi.

ii. Işınlı rekombinasyon; boya molekülünün uyarılmış halden uyarılmamış hale geri dönüşüdür (relaxation) ve hız sabiti (k_1) ile gösterilmiştir. Bu proses birkaç nanosaniyede gerçekleşmektedir.

iii. Eksiton difüzyon uzunluğu (D_{EXT}).

iv. Ara yüzey elektron transferi; uyarılmış elektronun boyadan fotoelektroda geçmesi olayıdır ve hız sabiti (k_2) ile gösterilmiştir. Bu proses birkaç piko saniyede (10^{-12}) gerçekleşmektedir.

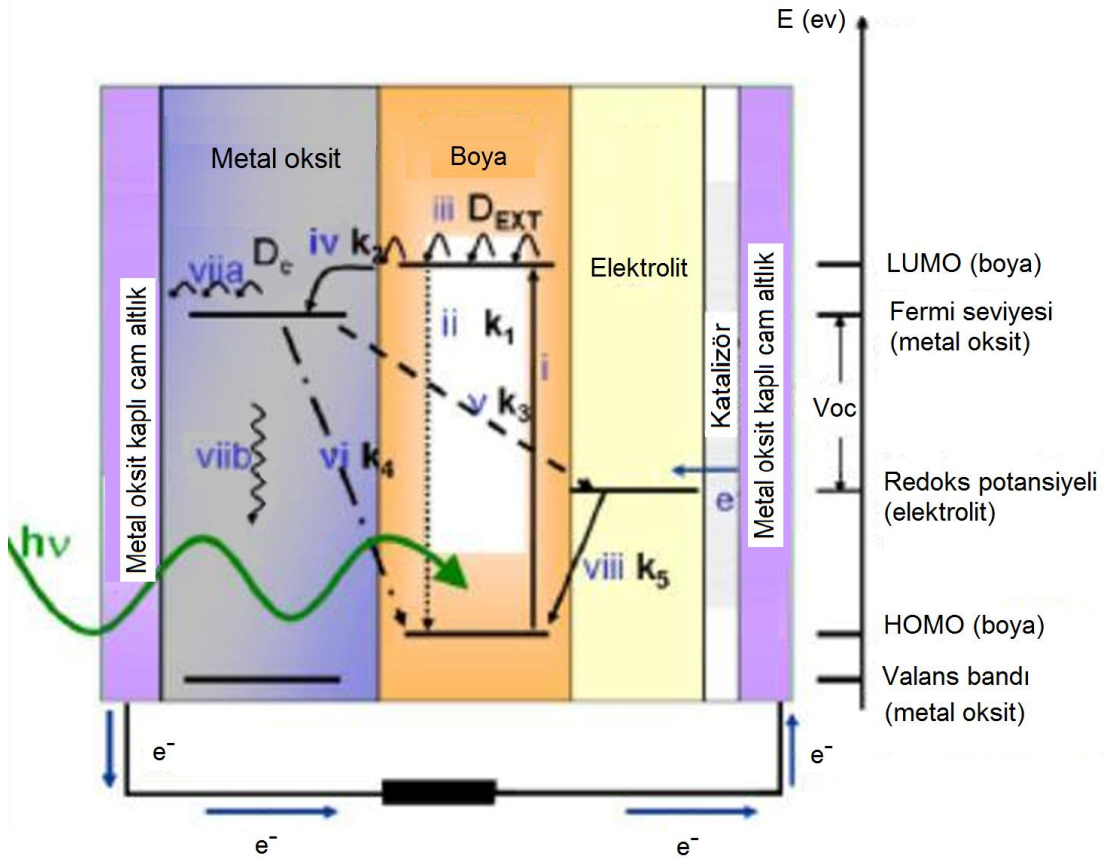
v. Elektronun geri transferi; iletim bandına geçen elektronun elektrolitteki yükseltgenmiş bölgeler tarafından yakalanmasıdır ve hız sabiti (k_3) ile gösterilmiştir.

vi. Arayüzey yük rekombinasyonu; iletim bandına geçen elektronun boya molekülündeki yükseltgenmiş bölgeler tarafından yakalanmasıdır ve hız sabiti (k_4) ile gösterilmiştir.

vii. Fotoelektrod boyunca elektronun transferi; (a) elektronun difüzyon katsayısı (D_e) tarafından kontrol edilmektedir, (b) foton gevşemesi (relaxation), elektron-foton etkileşmesi boyunca elektronun enerjisinin düşmesi olayıdır.

viii. Elektrodun redoks potansiyeli ve yükseltgenmiş boyaya elektron transferidir ve hız sabiti (k_5) ile gösterilmiştir.

Bu proses esnasında, arayüzey yük transferi ışınımsal rekombinasyondan üç kat daha fazla $k_2/k_1 \sim 1000$, elektron geri transferi ise arayüzey yük rekombinasyonundan iki kat daha fazladır $k_3/k_4 \sim 100$. Işınımsal rekombinasyonun ve arayüzey elektron transferinin son çevrim verimliliği üzerine önemli bir etkilerinin bulunmadığı kabul edilebilir. (i), (vii), ve (viii) sırasıyla boya, fotoelektrod ve elektrolit tarafından kontrol edilirken; (iv) ve (v) boya-fotoelektrod ve fotoelektrod-elektrolit ara yüzeylerinde gerçekleşen proseslerdir [3].



Şekil 4.3. Boya duyarlı güneş pilinde Metal Oksit/Boya/Elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar [3]

4.3. Boya-Duyarlı Güneş Pili Bileşenleri

4.3.1. Metal oksit fotoelektrotlar

Boya-duyarlı mezoporoz güneş pilleri ilk ortaya çıktığında metal oksit tabakası boyunca yüksek verimli yük transferi muhtemelen en karmaşık fenomen olmuştur. Mezoporoz elektrotlar bulk hallerinden oldukça farklı davranırlar çünkü filmin doğal iletkenliği düşüktür. Küçük kolloidal partiküller dahili elektrik alanı desteklenmezler ve oksit partiküllerinin faz sınırlarındaki gözenek ağının içine işleyen elektrolit ile mezoporoz kaplama büyük temas alanı içerisinde bulunmaktadır. Elektronların bir kristalden diğerine atlayarak ilerlediği bireysel partikül topluluğu şeklinde görülebilir. Boya duyarlı güneş pillerinde yük transfer mekanizması hala şiddetli tartışmalara sebep olmaktadır [8].

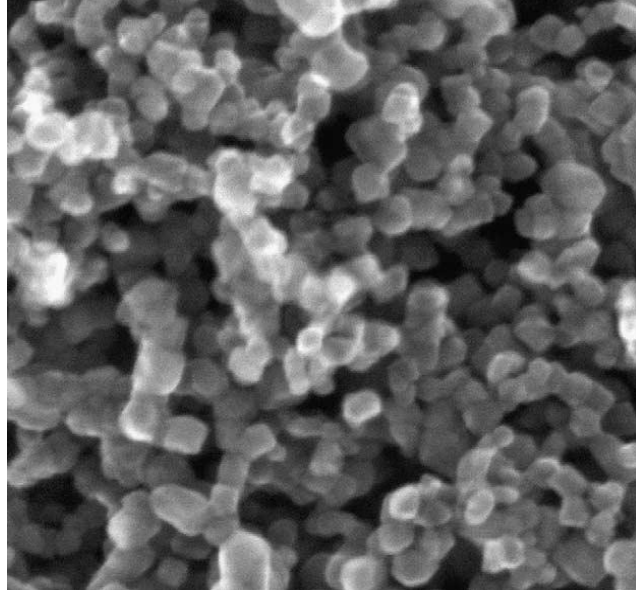
Metal oksit fotoelektrod hücre içinde boya ve elektrolitten daha fazla sayıda prosese katılmaktadır. Dolayısıyla metal oksit yarıiletken fotoelektrodun boya duyarlı güneş pillerinde son enerji çevrim verimi üzerinde önemli etkisi olduğu açıktır [3].

Boya molekülünde meydana gelen eksitonlar boya-fotoelektrod arayüzeyinde serbest taşıyıcılara ayrılırlar. Bu yük dağılımı için iki itici güç mevcuttur. Birincisi; yük dağılımı enerji bakımından tercih edilir çünkü metal oksitin iletim bandı boya molekülünün LUMO seviyesinden daha düşük enerjiye sahiptir. İkincisi; yük dağılımı enerji bakımından tercih edilir çünkü elektronik enerji bölgeleri kristal metal oksitin iletim bandında boyanın moleküler orbitalinde bulunandan daha yoğundur [3].

TiO₂ [8, 12, 25-27], ZnO [25, 28], Fe₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅ [4, 8], SnO₂ [4, 8], Al₂O₃, ve CeO₂ ikili metal oksitler, SrTiO₃, Zn₂SnO₄ [8, 29, 30] ZnTiO₃ [31] gibi üçlü bileşiklerin boya duyarlı güneş hücre sisteminde fotoelektrod olarak kullanılmaları üzerine birçok araştırma mevcuttur [4, 6]. TiO₂, ZnO ve Fe₂O₃ 3d geçiş metal oksitleri, ZrO₂, Nb₂O₅ 4d blok geçiş metal oksitleri, Al₂O₃ p blok ve CeO₂ f blok metal oksitlerindedir [3].

TiO₂, ucuz, bol bulunan, zehirsiz, biyo-uyumlu oksit yarıiletken malzemedir. TiO₂'in üç farklı kristal formu mevcuttur, anataz ($E_g = 3.23$ eV), rutil ($E_g = 3.05$ eV), ve brukit ($E_g = 3.26$ eV) [3, 7, 8]. Anataz form, piramit yapısındadır ve düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Rutil formunun kristalleri ise iğne yapısındadır ve yüksek sıcaklıklarda oluşur. TiO₂'in tek kristali de rutil formundadır. Rutil formu güneş ışığının % 4'lük bir kısmını soğurmakta ve bu soğurma sonucunda uyarılarak güçlü yükseltgen duruma gelmektedir. Bu özellik boya esaslı güneş pilleri için istenmeyen bir özelliktir. Güçlü yükseltgen yapı, istenmeyen reaksiyonlara sebep olarak güneş pilinin kararlılığını azaltmaktadır. TiO₂'in üçüncü formu brukit ise, eldesi çok zor olduğu için organik boya esaslı güneş pillerinin ilgi alanına girmemektedir [12]. İlave olarak yüksek basınç altında yarı-kararlı orta ortorombik, ortorombik kulombik, kotunnite, monoklinik baddeleyite ve kübik florit gibi fazlarda da bulunabilmektedir. Rutil fazı en yaygın ve kararlı faz olmasına karşın anataz fazının Fermi seviyesinin 0,1 eV daha yüksek olmasından dolayı boya duyarlı güneş pili

uygulamalarında anataz fazı tercih edilmektedir. Yapılan bir çalışmada [12] elde edilen tipik TiO_2 taramalı elektron mikroskop görüntüsü Şekil 4.4'de verilmektedir. Bu çalışmada film kalınlığının 5-20 nm, TiO_2 kütlesinin yaklaşık $1-4 \text{ mg/cm}^2$, porozite oranının %50-60 ve gözenek çapının 15 nm olduğu belirtilmektedir.



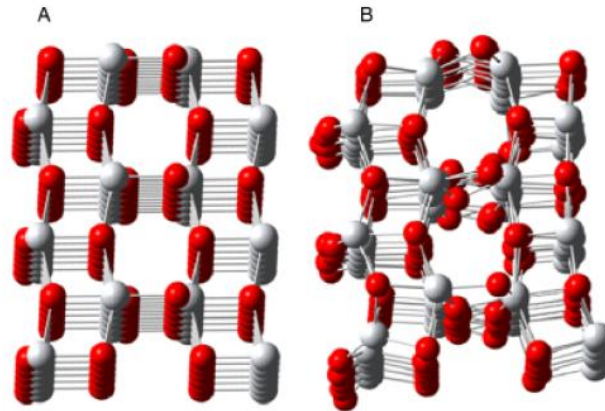
Şekil 4.4. Boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoanot görevi gören mezoporlu TiO_2 yapısının taramalı elektron mikroskop görüntüsü [12].

TiO_2 , yüzeyinin devamlı elektron geçişine dayanıklı olması sebebiyle de tercih edilen bir malzemedir. Ancak TiO_2 sadece düşük kırınımlardaki güneş fotonlarını absorbe etmektedir.

TiO_2 'de Ti iyonları distorse olmuş oktahedral şeklindedir ve $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$ elektronik dizilimindedir (Şekil 4.5). TiO_2 'nin valans bandı, Ti 3d bölgeleri ile hibridleşmiş oksijen 2p orbitallerinden oluşurken iletim bandı sadece titanyumun 3d orbitalinden meydana gelmiştir. Valans bandındaki elektronlar ile iletim bandındaki elektronlar farklı eşitlikte (parity) olduklarından, uyarılmış elektronların valans bandına geri dönüşü ve (e^-h^+) rekombinasyon (uyarılmış elektronun uyarılmamış haline dönmesi) olabirliği azalır [3].

Fe_2O_3 'te iletim ve valans bandının her ikisinde de 3d bölgesi mevcuttur ve bu durum da benzer bölgelere sebep olarak rekombinasyon olabirliği arttırır. Tamamen dolu 3d ($3d^{10}$) orbitaline sahip ZnO 'te, valans bandı sadece d orbitalini ve iletim bandı ise

hibridleşmiş s-p orbitallerini içermektedir. Elektronik konfigürasyonundan dolayı ZnO'da da TiO₂'ye benzer durum söz konusu olmakta ve düşük rekombinasyon olabirliği meydana gelir. Böylece TiO₂ ve ZnO, fotoelektrod olarak kullanılması düşünülen 3d geçiş metal oksitleri arasında, rekombinasyon olabirliğinin düşük olması ve elektronik konfigürasyonlarından dolayı en iyi tercih olmaktadır [3].



Sitokimiyetik Al₂O₃, ZrO₂, ve Nb₂O₅ sırasıyla ~6,6, ~5, ve ~3,5 eV band aralıklarıyla oda sıcaklığında yalıtıcıdır. Farklı olarak Nb₂O₅ düşük oksijen içeriğinde n-tipi yarıiletkeneye dönüşür. TiO₂'e benzer şekilde Nb₂O₅'in iletim bandı niyobyumun 4d orbitallerini, valans bandı ise oksijenin 2p orbitalini içermektedir ki bu durum da TiO₂ ile benzer olarak düşük rekombinasyon durumunu ortaya çıkarmaktadır. Elektronik bant yapılarından dolayı en iyi adaylar ve tabii ki boya duyarlı güneş hücresi sisteminde fotoelektrod olarak kullanılan en yaygın metal oksitler TiO₂, ZnO, ve Nb₂O₅ olmaktadır [3].

SnO₂ kimyasal olarak kararlı bir oksit olup iletim bant kenarı (Ec), anataz TiO₂'ninkinden 0,5 eV daha düşüktür. Bu sebeple alçakta bulunan LUMO'ya sahip ve TiO₂'ye tutunması zayıf olan boya moleküllerinin kullanılmasına imkan vermektedir, örn: perylene. SnO₂ fotoelektrodlü hücre ile yapılan çalışmalarda rapor edilen en yüksek verim D149 organik boyası kullanılarak elde edilmiş ve %2,8 olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada N719 boyası kullanıldığında ise verim %1,2 olarak kaydedilmiştir. ZnO kaplı SnO₂ ile yapılmış bir çalışmada en iyi verimin %6,3

olarak bulunduğu ancak ZnO yerine yapıda ne kadar çinko stannat (Zn_2SnO_4) oluştuğundan tam emin olunamadığı bildirilmektedir. Zn_2SnO_4 kimyasal olarak kararlı geniş bant aralığına sahip bir malzemedir [18]. Zn_2SnO_4 'in 2.96–3.36 eV bant aralığına, sahip olduğu [33], bir başka çalışmada ise DSC testinde %3,8 verim elde edildiği bildirilmektedir. Fotoelektrokimyasal karakterizasyonuna bakıldığında ise TiO_2 'den daha yüksek iletim bant kenar enerjisine sahip olduğu öne sürülmektedir [8]. Zn_2SnO_4 gibi yarıiletkenler, boya duyarlı güneş hücrelerinde aktif elektrod malzemeleri, lityum-iyon pillerde anot malzemesi, geçirgen ve iletken oksit malzemesi ve fotokatalitik malzemeler gibi ileri uygulamalarda kullanılan malzemelerdir [33].

Tarihsel olarak ZnO, boya duyarlı güneş pili sisteminde kullanılan ilk metal oksitlerden biridir. Bant aralığı ve iletim bant kenarı TiO_2 ile yaklaşık olarak benzer olan ZnO, TiO_2 'den daha yüksek elektron hareketliliğine sahiptir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ZnO'nun kullanılması katlanarak artmakta, TiO_2 'ye yetişmektedir [8]. Çalışmalardaki bu artışın ana sebebi olarak yüksek oranda kristalin ZnO (wurtzite) yapısının nano-tel, nano-yüzük, nano-kemer, nano-çubuk, nano-gözenek gibi çeşitli morfolojilere sahip ve farklı tekniklerle kolay, ucuz bir şekilde elde edilebilir olması gösterilebilir [8, 14].

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda en iyi sonuç Saito ve Fujihara tarafından, ticari ZnO tozlarının (20 nm boyutlu) kullanıldığı çalışmada ZnO 90 dk boyunca 60 °C sıcaklıkta ve etanol içerisinde çözülmüş 0.3 mM N719 boya içerisinde bekletilerek elde edilmiştir. Verimin %6.6 olduğu bildirilmektedir [8].

4.3.2. Boya molekülleri

Etkin bir fotoduyarlılaştırıcının görünür bölgede yoğun soğurma, yarıiletken yüzeyine güçlü adsorpsiyon ve yarı iletkenin iletim bandı içine etkili elektron enjeksiyonu gibi bazı şartları yerine getirmesi gerekmektedir [23].

İdeal bir duyarlılaştırıcı fotovoltaiik hücre sınır dalga boyu 900 nm'nin üzerindeki tüm ışığı soğurmalıdır ki bu da 1.4 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken eşdeğerdir. Şimdiye kadar çevrim verimliliği ve uzun süre kararlı davranış sergilemesi açısından en iyi fotovoltaiik performans rutenyum ve osmiyumun polypyridyl bileşiklerinde başarılmıştır [23].

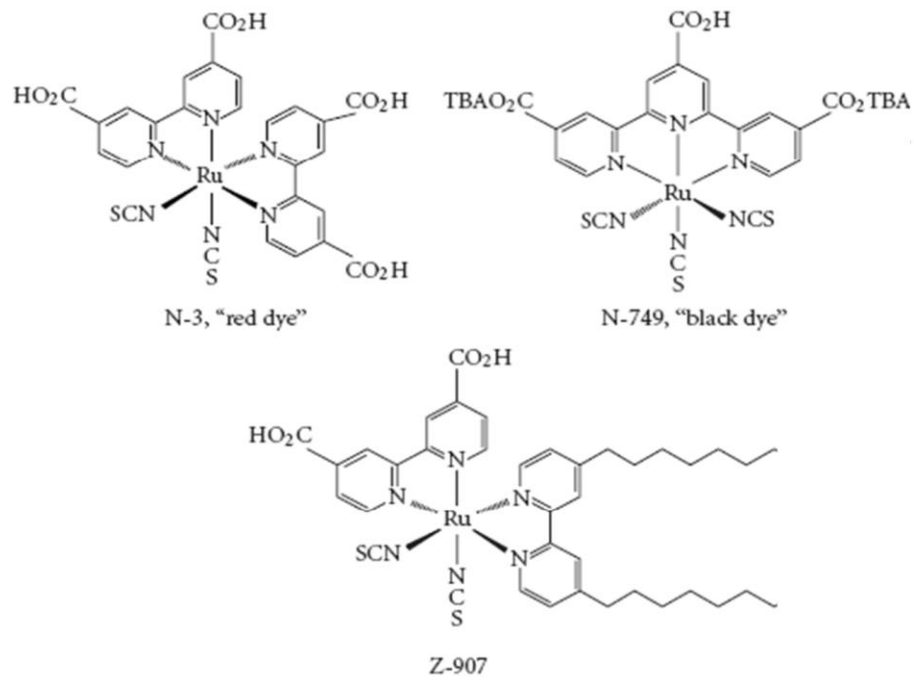
Duyarlılaştırıcılar ML_2X_2 genel formülüne sahiptirler. Buradaki L simgesi, 2,2'-bipyridyl-4,4'-dikarboksilik asit, dcbH₂, M simgesi Ru ya da Os ve X'te halojen, siyanür, thiocyanate ya da su yerine kullanılmıştır. Böylece N3 olarak bilinen rutenyum bileşiği cis-RuL₂(NCS), güneş hücreleri için heterojen yük taşıyıcı duyarlılaştırıcıya bir örnek olmaktadır [8]. 1993'te bulunmasından sonra N3 dye molekülü belki de yüzlerce bileşik üstüne yapılan çalışmalara rağmen sekiz sene boyunca benzersiz fotovoltaiik performans sergilemiştir. Ancak 2001 yılında bulunan "black dye" (tri(cyanato)-2,2'2"-terpyridyl-4,4'4"-tricarboxylate) Ru(II) ile % 10,4 güç çevrim verimliliği elde edilerek gelişme sağlanmıştır [12].

Şekil 4.6'de yeni nesil güneş hücrelerinde en çok kullanılan dye moleküllerinin molekül yapıları görülmektedir. Karmaşık kimyasal terminolojisinden dolayı boya molekülleri kısaca N3, N749, Z907 gibi terimlerle adlandırılmaktadır [6].

Moleküler duyarlılaştırıcılar daha önce de bahsedildiği gibi yarıiletken yüzeyine tutunarak güneş ışığının büyük bir bölümünü toplamak görevini gerçekleştirirler. Esas boya molekülleri, bir adet Ru metal atomu içermek, geniş soğurma aralığına, hızlı elektron enjeksiyonuna sahip olmak ve kimyasal kararlılık gibi gerekli özellikleri sağlayan geniş bir organik yapıdan ibarettir [34].

4.3.3. Avantaj-dezavantajlar

Boya duyarlı güneş hücreleri, günümüz p-n fotovoltaiik cihazlarına alternatif olabilecek teknik ve ekonomik şartları sağlamaktadır. Hem ışık emme hem de elektriksel yükü taşıma görevi üstlenen geleneksel yarıiletken sistemlerin aksine dye-duyarlı sistemde bu iki görev birbirinden ayrılmıştır. Işık, geniş bant aralığına sahip



Şekil 4.6. En çok kullanılan rutenyum esaslı üç boya molekülü [6].

yarıiletken üzerine emdirilen ışığa duyarlı boya molekülü tarafından absorbe edilir. Şarj dağılımı arayüzeyde foto-uyarılmış elektronun boya molekülünden katının iletim bandına doğru enjeksiyonu yoluyla meydana gelir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin bir diğer avantajı sıcaklık değişimlerine duyarlı olmalarıdır. Sıcaklığın 20 °C' den 60 °C' ye yükselmesinin güç dönüşüm verimliliğine hemen hemen hiçbir etkisi yoktur. Tersine geleneksel silisyum hücreler aynı sıcaklık aralığında %20 düşüş gösterirler [12].

Boya duyarlı güneş hücrelerinin temel dezavantajlarından en önemlisi geleneksel güneş hücre teknolojisine göre düşük verime sahip olmasıdır [5]. Gratzel ve arkadaşlarının 1991'de yaptığı çalışmada %7 verim rapor edildikten iki yıl sonra yayınladıkları başka bir çalışmada, hücre veriminin %10'a çıkarıldığı [12], son yapılan çalışmalarda ışık çevrim verimliliğinin %15 civarında olduğu ve bu verim değerlerinin de silisyum hücre teknolojisinden iki kat az olduğu bildirilmiştir [57].

Boya duyarlı güneş hücrelerinin temel dezavantajlarından biri de sıvı elektrolit kullanılmasıdır. Bu elektrolitlerin sıcaklığa bağlı kararlılık problemleri bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda elektrolit donabilir, güç üretimi sonlanır ve

potansiyel olarak fiziksel hasar meydana gelir. Yüksek sıcaklıklar ise sıvının genişmesine ve panellerin zarar görmesine sebep olabilecek bir problemdir [5]. Bu ve bunun gibi problemlerin üstesinden gelmek amacıyla araştırmalar sıvı yerine katı organik çözeltiler ve bunların karışımlarından oluşan yeni katı elektrolitler üzerine yönelmektedir. Gratzel ve arkadaşlarının yaptıkları benzer bir çalışmada [15] üç farklı katının doğru oranlarda biraraya getirilmesiyle mükemmel kararlılık ve verim sağlayan bir eriyik elektrolitin elde edildiği bildirilmiştir.

Boya duyarlı güneş hücreleri ultraviyole radyasyona maruz kaldıklarında bozunurlar. Bu sebeple bariyer tabakası UV stabilize edici ve/veya uzun dalga boyuna sahip ışınları yayan UV soğurucu kromoforlar ve hücreyi korumak ve verimi arttırmak amacıyla antioksidanlar içermelidir [6].

Bir güneş hücresinin veriminde önemli bir düşüş olmadan en azından yirmi sene boyunca elektrik üretebilme kapasitesinin olması gerekmektedir. “Siyah boya” hücreler ile yapılan çalışmalarda bu süre 50 milyon çevrim yani yaklaşık on sene olarak bulunduğu ve performansta herhangi bir değişme olmadığı bildirilmektedir [5].

4.4. ZnO

Nanoyapılı ZnO malzemeler elektronik, optik ve fotonik performansları ile bilim insanlarının yoğun ilgisini çekmektedir. 1960’ların başından beri ZnO ince filmlerin üretimi, sensörler, transdüserler ve fotokatalizörler gibi alanlardaki yüksek kullanım potansiyeli sebebiyle oldukça aktif olarak çalışılan bir alan olmuştur [38].

ZnO, geniş bant aralığına (3.37eV) sahip bir yarıiletkenidir. Bu özelliği ile kısa dalga boyunda çalışan opto-elektronik uygulamalarda önemi büyüktür. Yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir [1, 9, 38-41]. Görünür ışıktaki geçirendir ve dop edilerek iletkenliği artırılabilir. ZnO nanoyapılar yüzey akustik dalga filtreleri, fotonik kristaller, fotodetektörler, fotodiyotlar, gaz sensörleri, bataryalar, varistörler ve güneş pilleri gibi yüksek teknoloji uygulamalarında yaygın bir şekilde

kullanım alanı bulmaktadır [9, 38, 40]

Karbon nanotüplerin keşfi, Si, Ge, InP, GaAs ve ZnO gibi elementel veya bileşik olan yarıiletkenlerin tek boyutlu büyütülmesi ve karakterizasyonu gibi alanlarda aktif olarak çalışılmasına liderlik etmiştir. Son yıllarda, özellikle tek boyutlu malzemeler nanobilim ve nanoteknoloji için önem arz etmeye başlamıştır. Boyutlardaki küçülme ile eşsiz elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler elde edilmektedir. ZnO da bu sebeple önemli bir teknolojik malzemedir. Würtzit yapısında simetrik bir merkezi olmaması ve bununla birlikte geniş elektromekanik çift oluşturması sonucu güçlü piezoelektrik ve piroelektrik özellikleri açığa çıkar. Dolayısıyla ZnO, piezoelektrik sensorlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [38]. ZnO'nun nanotel, nanoçubuk, nanotarak, nanohalka, nanohelezon, nanokemer gibi farklı nanoyapıları olduğu bildirilmektedir. Bu yapılar belirgin büyüme şartları altında başarıyla üretilmektedir [9, 38]. Nanometrik çinko oksit yapılarının çeşitliliği nanoteknolojinin çok farklı alanlarında kullanılabilme potansiyelini arttırmaktadır. ZnO nanolevha ve nanopelet şeklindeki 2 boyutlu şekillerde de olabilmektedir. 3 boyutlu yapılara örnek olarak ise çinko oksit nano-çiçekler, nano-dandelion, nano-kar kristali gibi yapılar sayılabilir [9].

ZnO nanoyapılar ayrıca gaz fazından da büyütülebilmektedir ancak gaz fazından üretim yöntemleri daha komplike ve pahalı olduğundan genellikle solüsyon esaslı üretim teknikleri tercih edilmektedir. Hidrotermal büyütme ile üretim tekniği, basit uygulanabilirliği, düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilme, kontrol edilebilir büyütme şartları ve düşük maliyet gibi faktörler göz önüne alınca oldukça popüler bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Sulu çözelti kullanılarak yapılan üretimlerde proses sıcaklığı suyun kaynama noktasından azdır [38].

Bu bölümde ZnO'nun kristal yapısı, latis parametreleri, elektronik bant yapısı, latis dinamikleri ve titreşimsel proses özelliklerinden bahsedilecektir.

4.4.1. ZnO'nun kristal yapısı

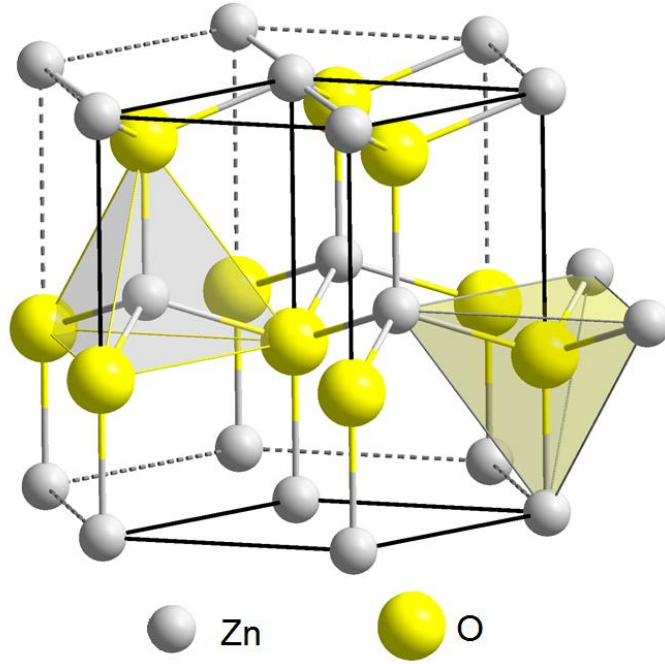
ZnO kristali hegzagonal vürtzit yapıdadır. ZnO'nun yapısı, tetrahedral olarak koordine olmuş O^{2-} ve Zn^{2+} 'nin c eksenine boyunca dönüşümlü olarak istiflenmiş alternatif düzlemler dizisi olarak tanımlanabilir [1, 41, 42]. ZnO'nun latis parametreleri 300K'de $a = 0,32495$ nm ve $c = 0,52069$ nm şeklindedir [1, 41]. c/a oranı 1,602 ile neredeyse ideal sıkı paket hegzagonal ($c/a=1,633$) yapıya yakındır. c eksenine paralel yönde Zn-O mesafesi 0,1992 nm, diğer yönlerde ise Zn-O mesafesi 0,1973 nm'dir. Sıkı paket (0001) düzlemi iki alt düzlemden oluşur (A ve a), ki bunların herbiri katyonik (Zn) ve anyonik (O) bileşenlerden meydana gelir (Şekil 4.7). Kristal şu düzende oluşmaktadır: ...AaBbAaBb... GaAs ve elmas kübik silisyumun dizilişi olan ...AaBbCcAaBbCc... ile karşılaştırılınca ZnO'nun diziliminin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu durum (0001) ve (0001⁻¹) düzlemlerinin özellikleri arasında önemli değişikliklere sebep olmaktadır. En önemli sonuçlarından biri ZnO'ya piezoelektriksel özellik kazandırmasıdır [1].

ZnO kristalinde (0001) düzlemleri polardır ve pasivasyona ya da yeniden yapılanmaya uğramadan düşük indeksli düzlemler boyunca maksimum yüzey enerjisine sahiptir. Kristaller [0001] yönü boyunca uzar ve prizmatik kısımları genellikle {1010} ya da {1120} düzlemleridir. (0001) düzlemi en yüksek enerjiye sahiptir. Bunun sonucu olarak büyüme oranı c-ekseni boyunca en fazladır. Yönlenmiş nanoçubuklar kolayca c-ekseninde büyütülebilmektedir [1].

Tetrahedral koordinasyon çinko oksitinin piezo- ve piro-elektrik özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. ZnO'nun bir diğer karakteristik özelliği ise polar yüzeyleridir. En bilinen polar yüzey bazal düzlemi olan (0001)'dir [1, 9].

ZnO, yarıiletken alanında yeni bir malzeme değildir. Karakterizasyon ve latis parametreleri ile ilgili çalışmalar 1935'lere ve daha da eskilere kadar gitmektedir. 1954 yılında optik özellikleri üzerine çalışmalar, 1965 yılında Schottky bariyer ile ilgili çalışmalar, 1966 yılında titreşim özellikleri üzerine Raman çalışmaları, 1970'te CVD ile üretimi üzerine çalışmalar, 1974 yılında ise metal-yalıtkan-yarıiletken

özellikleri üzerine çalışmalar yapıldığı bildirilmiştir [39].



Şekil 4.7. Hegzagonal ZnO (vürtzit) kristal yapısı [43]

ZnO yeni keşfedilen bir malzeme olmamasına rağmen onyıllardır ZnO üzerine olan ilgi git gide artmakta, çok sayıda çalışma yayınlanmaktadır. Kolay kristal büyütülmesine olanak sağlaması çok daha düşük maliyetli ZnO-esaslı cihazlara olanak sağlamaktadır [39].

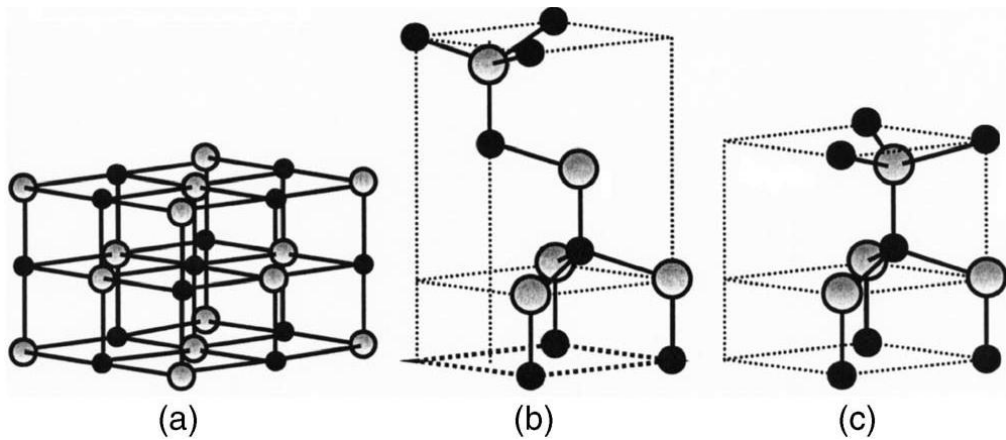
ZnO kristali çok çeşitli metodlar ile elde edilebilmekte, yüksek kaliteli ZnO ince filmler 700 °C'nin altındaki sıcaklıklarda üretilebilmektedir. Bunların dışında diğer geniş bant aralığına sahip malzemelerle karşılaştırıldığında ilave edilmesi gereken bir diğer özelliği yüksek enerji radyasyon kararlılığıdır ki bu özellik ZnO'nun uzay uygulamalarında kullanılması için uygun bir aday olduğunu gösterir. Bir diğer özelliği de ıslak kimyasal aşındırmaya yatkınlığıdır. Tüm asitler ve alkalilerde kolayca kimyasal olarak aşınır ki bu da çok küçük cihazların yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Katkı seviyesini kontrol ederek optik geçirgenliği aynı kalırken elektriksel özelliği yalıtkan, n-tipi yarıiletken ya da metale değiştirilebilmektedir ki bu da düz-panel oynatıcılar ve güneş pilleri için geçirgen elektrod olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır [39].

Birçok II-VI grubu yarıiletken kübik Zink-blend ya da hegzagonal vürtzit yapısında kristalize olur. Tetrahedronların köşelerinde her bir anyon dört katyon tarafından sarılmıştır. Bu tetrahedral dizilim sp^3 kovalent bağlanmanın tipik özelliğidir ancak bu malzemeler büyük ölçüde iyonik karakterdedir [1, 39].

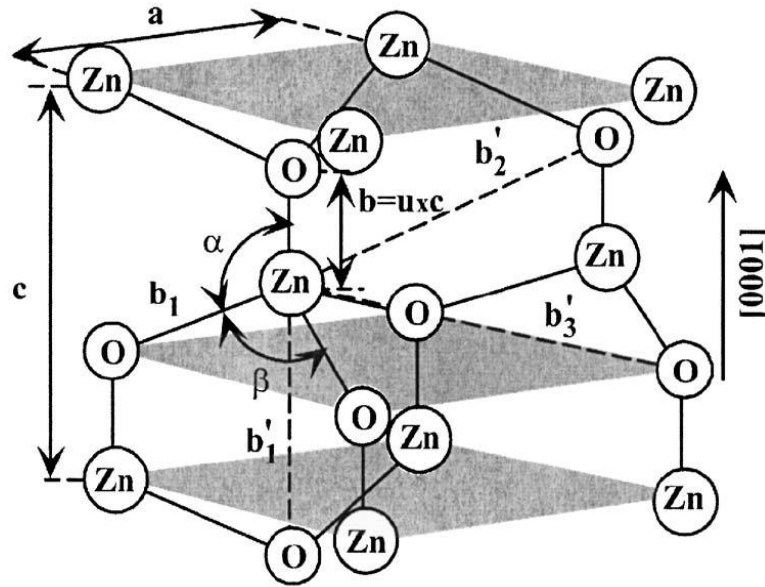
ZnO yapısı tetrahedral olarak dönüşümlü düzlemlerden meydana gelmektedir. Polar yüzeylerden oluşan ZnO'da en yaygın yüzey pozitif yüklü (0001) bazal düzlemidir [1].

ZnO, II- VI gurubu olup iyonikligi kovalent ve iyonik yarıiletkenlerin ortasında sınırdaki bulunan yarıiletkendir. ZnO'nun kristal hali genellikle, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi Vürtzit (B4), Zink-blend (B3) ve Kayatuzu (B1) yapıdadır. Dış ortam şartlarında termodinamiksel olarak dengeli faz Vürtzit fazıdır. Zink-blend yapıdaki ZnO dengeli olarak kübik altlıklar kullanılarak büyütülebilir. Diğer yarıiletkenlerde olduğu gibi ZnO'da yüksek hidrostatik basınç uygulanarak kayatuzu yapısına dönüştürülebilir [39].

Vürtzit ZnO'nun oda sıcaklığı ortamındaki latis parametreleri birçok deneysel ölçüm ve teorik hesaplamalar ile belirlenmiştir. Latis sabitleri a parametresi için 3,2475 ile 3,2501 Å ve c parametresi için de 5,2042 ile 5,2075 Å arasında bulunmuştur. $c/a = 8/3 = 1,633$ 'tür [39, 42]. Vürtzit yapının şematik gösterimi Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. ZnO kristal yapıların şematik gösterimi a) kübik kayatuzu (B1), (b) kübik Zink-blend (B3), (c) hegzagonal vürtzit (B4) (gri küreler O, siyah küreler ise Zn atomlarını temsil etmektedir) [39].



Şekil 4.9. ZnO vürtzit yapının şematik gösterimi. a bazal düzlemdeki, c bazal doğrultudaki latis sabitleridir. u parametresi bağ uzunluğunu (b/c) temsil eder. α ve β ideal kristal durumunda $109,47^\circ$ lik bağ açısını temsil etmektedir [39].

4.4.2. ZnO'nun elektronik bant yapısı ve latis dinamikleri

Belirli bir yarıiletken malzemenin bant yapısı, onun potansiyel kabiliyetlerinin belirlenmesinde önemlidir. Dolayısıyla söz konusu malzeme eğer bir cihaz uygulamasında kullanılacaksa, bant yapısının bilinmesi kritik önem arz etmektedir. ZnO'nun bant yapısının belirlenmesinde basitten karmaşığa kadar birçok teorik yaklaşım devreye girmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. Bir malzemenin elektriksel ya da termal özelliklerinin temellerinin anlaşılması için tek kristalin titreşimsel modlarının bilinmesi gerekir [39].

En düşük iletim bandı baskın olarak s-tipi olup, valans bandı ise p-tipidir. Direk bantlararası geçiş Brillouin bölgesinin merkezinde ($k = 0$) gerçekleşmektedir. Valans bandı A, B ve C şeklinde üç alt banda ayrılmıştır. A, B ve C bantlarının serbest eksiton bağlanma enerjileri sırasıyla 63, 50 ve 49 meV'dir. Yüksek eksiton bağlanma enerjisi oda sıcaklığında bile eksitonik rekombinasyona sebep olmaktadır ki bu da fotonik cihazlar için yüksek verim ve düşük eşik değerleri demektir [1].

Vürtzit ZnO'da her birim hücredeki atom sayısı $s=4$ 'tür ve bir adet boyuna-akustik (LA), iki adet enine-akustik (TA), üç adet boyuna-optik (LO) ve altı adet enine-optik

(TO) olmak üzere toplam 12 fonon modu bulunmaktadır. İnfrared yansıma ve Raman spektroskopisi ZnO'daki zon-merkezi ve bazı zon-sınır fonon modlarını bulmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. A_1 ve E_1 olarak adlandırılan değerlerin ikisi Raman ve infrared aktif, iki polar olmayan E_2 değeri sadece Raman aktif ve B_1 değeri ise inaktif moddur. A_1 ve E_1 modları makroskopik elektriksel alan ile farklı frekanslardaki LO ve TO şeklinde ikiye ayrılmaktadır. A_1 ve E_1 simetrilerindeki latis titreşimleri atomların c-ksenine sırasıyla paralel ve dik hareketleri ile ilgilidir. Düşük frekanslı E_2 modu Zn alt-latisinin titreşimi ile bağlantılı iken yüksek frekanslı E_2 modu oksijen atomları içermektedir. Yüksek derecede yönlendirilmiş bir ZnO filminde eğer ışık tam olarak yüzeye normal açı ile ulaşıyorsa, sadece $A_1(\text{LO})$ ve E_2 modları gözlenir [39].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde boya duyarlı güneş pillerinde çalışma elektrodu olarak kullanılması hedeflenen nanoyapılı ZnO kaplamaların üretimi amaçlanmış, solüsyon esaslı farklı üretim yöntemlerinin ve farklı üretim parametrelerinin malzemenin fiziksel, optik ve fotovoltaiik özellikleri üzerine etkilerinin incelendiği kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Üretilen ZnO malzemesinin çeşitli karakterizasyon teknikleri ile yapısal, kristalografik ve optik özellikleri belirlenmiş, en uygun özelliklerdeki ürünler seçilerek boya duyarlı güneş pillerinin üretimi gerçekleştirilmiş ve bu hücrelerin fotovoltaiik performansları incelenmiştir.

5.1. Sol-gel Yöntemi ile ZnO İnce Film Üretimi

5.1.1. Altık hazırlama

Boya duyarlı güneş pili üretiminde elektrod altık malzemesi olarak kullanılan, geçirgen ve iletken oksit kaplı cam altık malzeme 2,2 mm kalınlıkta, bir yüzeyi flor katkılı kalayoksit ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ile kaplı (FTO) soda camıdır (Şekil 5.1). FTO tabakasının direnci ~ 7 ohm/sq'dir. Solaronix (İsviçre) firmasından tedarik edilmiştir. Kaplama öncesi cam altık malzemeler çift destile su ve etanol ile yıkanarak temizlenmiş ve 5x5 cm boyutlarında kesilmiştir.

5.1.2. Solüsyon hazırlama ve ZnO ince film kaplama

Sol jel yöntemi diğer kaplama tekniklerine nazaran uygulaması kolay bir yöntem olması ile birlikte dikkat edilmesi ve araştırılması gereken noktalar mevcuttur.



Şekil 5.1. FTO kaplı cam altlık malzemelerin görüntüsü.

Sol konsantrasyonu, ön ısıtma sıcaklığı, ısıl işlem sıcaklığı, yaşlandırma süresi gibi üretim parametreleri, kaplama kalitesini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Bu sebeple çalışmalarımızda, üretim parametrelerinden solüsyon konsantrasyonu ve kaplama kalınlığı değişimi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

ZnO ince film kaplamaların üretilmesi amacıyla sol-jel yöntemi ile elde edilen solüsyonlar, daldırma kaplama tekniği kullanılarak flor katkılı kalay oksit geçirgen ve iletken ince film kaplı cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Çinko kaynağı olarak Çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) ve çözücü olarak Etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır. Çinko kaynağı olarak kullanılacak başlangıç kimyasalları çok çeşitlidir: nitratlar, klorürler, perkloratlar ve etoksit, propoksit gibi alkoksitler. Ama en yaygın kullanım alanı olan başlangıç malzemesi asetat dihidrattır. Düşük maliyet, kolay kullanım ve ticari olarak yaygın bulunma gibi özellikleriyle metal tuzları geniş uygulama alanı bulan önemli başlangıç malzemelerindendir. pH dengeleyici olarak solüsyon içerisine belirli oranlarda monoetanolamine (MEA = $H_2N-CH_2CH_2OH$) katılmıştır. Asetat, nitrat gibi hidratlı çinko tuzları Monoetanolamine mevcudiyetinde etanol içerisinde çözünürler [44]. Üretim aşamasında MEA, farklı molar oranlarda hazırlanan solüsyonlar homojen, berrak ve geçirgen bir hale gelene kadar bir şırınga yardımı ile kontrollü bir şekilde ilave edilmiştir.

Konsantrasyonun etkisinin araştırılması amacıyla başlangıç malzemeleri uygun oranlarda ölçülerek nihai solüsyonlar 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 ve 1M oranlarında olacak

şekilde beher içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırmaya başlanmış, bu esnada MEA ilavesi yapılarak karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma süresi 1 saat, sıcaklık ise 60 °C olarak belirlenmiştir. Bir saat sonunda oda sıcaklığına soğutulan solüsyonların homojen ve saydam oldukları, herhangi bir topaklanma ya da çökelmenin olmadığı gözlemlenmiştir. 24 saat süre ile yaşlandırma işlemine tabi tutulduktan sonra solüsyonlar Raman spektroskopisi ile analiz edilmiş, sonuçlar ham çinko asetat dihidrat malzemesi ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Ayrıca seçilen bir solüsyona termal analiz yapılarak termogravimetrik inceleme gerçekleştirilmiştir.

Kaplama işlemine başlamadan önce kullanılacak cam altlık malzemeler, altlık hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. FTO kaplı cam altlıkların kaplanması hedeflenen yüzeyleri dışında kalan tüm alan, bir bant yardımı ile maskelenerek solüsyon teması engellenmiştir. Daha sonra farklı molaritelere sahip solüsyonlar kullanılarak daldırma yöntemi ile altlık malzemeler kaplanmıştır. Molaritenin yanı sıra kaplama kalınlığının da etkisinin araştırılması amacıyla kaplama sayısı 1, 5 ve 10 kat olacak şekilde kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplama adımından sonra numuneler etüvde 100 °C'de 10 dakika bekletilerek kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına soğutularak bir diğer kaplama işlemi uygulanmıştır. Son kaplama adımından sonra yine etüvde kurutulmuş numuneler 400 °C'de açık atmosfer şartlarında fırın içerisinde 1 saat nihai ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Uygun ısıl işlem sıcaklığına karar verme aşamasında, solüsyona uygulanan termal analiz sonuçlarından ve ayrıca literatürden destek alınmıştır. Ivanona ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [45], yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlem uygulamalarının görünür bölgedeki ışık geçirgenliğini azalttığı belirtilmiştir. Çalışmaya göre 400 °C'de işlem görmüş ZnO filmin $\lambda=550$ nm dalga boyunda geçirgenliğinin % 91 olduğu, 500 ve 600 °C'de işlem görmüş filmlerin ise aynı dalga boyunda geçirgenliklerinin sırasıyla % 87 ve % 80 olarak kaydedildiği bildirilmiştir. Ayrıca MEA'nın kaynama noktasının 170 °C olması, dolayısıyla 400 °C'de yapılan ısıl işlemin organik katkıların buharlaşacağı ve kristalleşme sürecinin başlayacağı yeterli bir sıcaklık olduğu tespit edilmiştir [46].

İnce film ZnO üretiminin genel işleyiş şeması Şekil 5.2’de verilmiştir. Kaplama morfolojileri ve detaylı yapısal analizler SEM, XRD, Raman, UV-Vis cihazları ile analiz edilmiştir. Gerekli tüm sonuçlar elde edildikten sonra, en uygun sonuçlara göre çalışma elektrodu olarak seçilen kaplamalar kullanılarak boya duyarlı güneş pili oluşturma adımına geçilmiştir.



Şekil 5.2. ZnO ince film kaplamaların üretim akış şeması

5.2. Hidrotermal Yöntem ile ZnO Nanoçubuk Üretimi

5.2.1. Altlık hazırlama

Hidrotermal yöntem ile üretilecek ZnO nanoçubukların büyütülmesi için öncelikle FTO kaplı cam altlık malzemesi üzerine çekirdekleyici bir tabakanın biriktirilmesi gerekmektedir. Elektrod olarak çalışacak parçanın hazırlanması için FTO kaplı cam altlıklar öncelikle su ve etanol ile yapılan yüzey temizleme işlemini takiben, kaplanacak yüzey maskelenerek çekirdekleyici tabaka kaplanması için hazırlanmıştır.

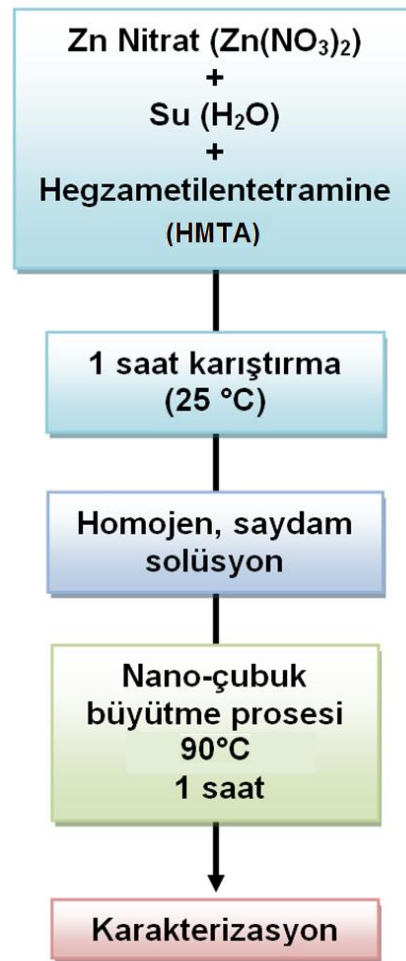
5.2.2. Çekirdekleyici tabaka kaplanması

Çekirdekleyici ZnO tabakasının üretilmesi amacıyla bir önceki bölümde aktarılan ZnO ince film üretim prosedürünün aynısı kullanılmıştır. Zn kaynağı olarak kullanılan çinko asetat dihidrat, 100 ml etanol içerisinde çözülmüştür. OH⁻ iyon kaynağı olarak MEA ilave edilerek solüsyon 1 saat boyunca karıştırılmış, 24 saat yaşlandırma işlemine tabii tutulmuştur. Daldırma kaplama yöntemi ile 1 kat ve 5 kat olmak üzere iki farklı çekirdekleyici tabaka kaplama gerçekleştirilmiştir. 400° C'de 1 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra geçirgen ince film kaplama elde edilmiştir. SEM, XRD incelemesi yapılmış ve daha sonra ZnO nanoçubuk üretim prosesine geçilmiştir.

5.2.3. Solüsyon hazırlama ve ZnO nanoçubukların üretimi

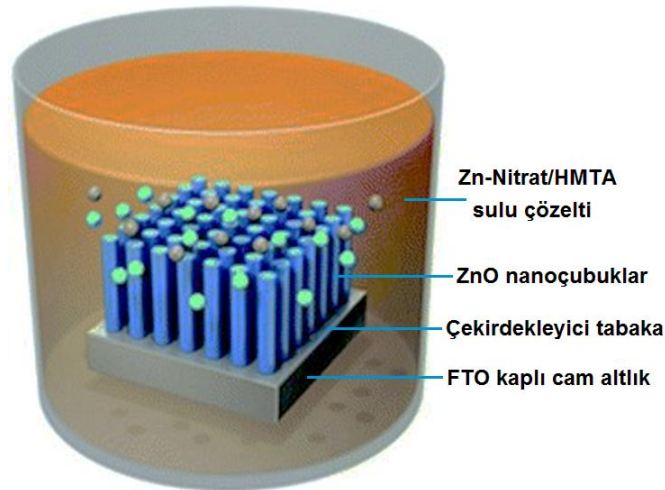
ZnO nanoçubukların üretilmesi için Zn kaynağı olarak Zn Nitrat (Zn(NO₃)₂) (Merck), çözücü olarak ise saf su (H₂O) kullanılmıştır. Konsantrasyonun etkisini incelemek amacı ile 100 ml saf su içerisinde 0,025, 0,05 ve 0,1 molariteye sahip solüsyonlar elde edilecek miktarda Zn-Nitrat ve sisteme gerekli OH⁻ iyonlarının kazandırılması amacıyla 1:1 oranlarında hegzametilentetramine (HMTA) ilave edilerek solüsyon 1 saat boyunca önce oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Kaplama işlemine başlamadan önce çekirdekleyici tabaka kaplı cam altlıkların ZnO nanoçubuk büyütülmesi hedeflenen yüzeyleri dışında kalan tüm alanlar tekrar maskelenmiştir. Zn-Nitrat-HMTA sulu çözeltisi içerisine gömülen altlıklar 90 °C'de 1'er saat bekletilerek ZnO nano-çubukların büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. ZnO nanoçubuk üretiminin genel işleyiş şeması Şekil 5.3'de, kaplama işleminin şematik görünümü ise Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Hidrotermal yöntem ile nanoçubuk üretiminin proses şeması

Kaplama morfolojileri ve detaylı yapısal analizler SEM, XRD, Raman cihazları ile analiz edilmiştir. Gerekli tüm sonuçlar elde edildikten sonra, en uygun sonuçlara göre çalışma elektrodu olarak seçilen kaplamalar kullanılarak boya duyarlı güneş pili oluşturma adımına geçilmiştir.

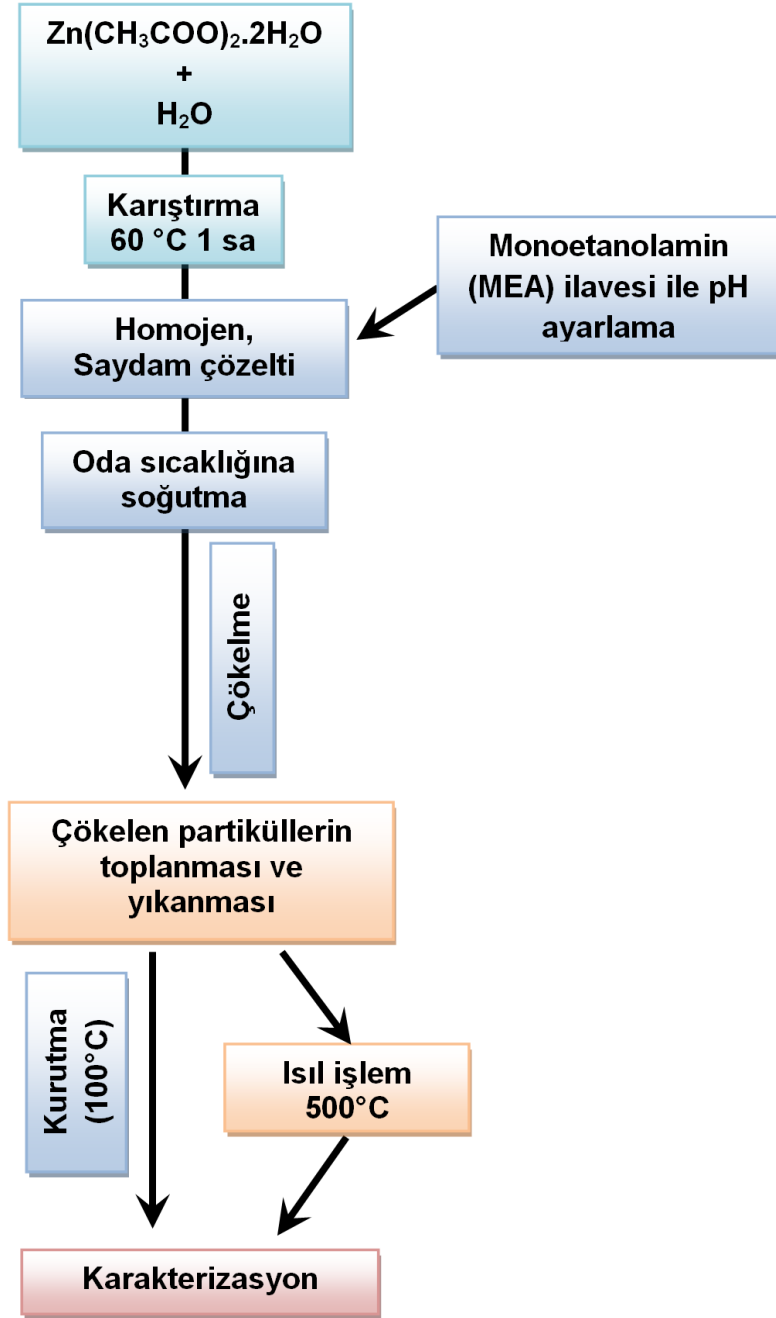


Şekil 5.4. Hidrotermal yöntem ile nanoçubuk üretiminin şematik görüntüsü [58].

5.3. Homojen Çöktürme Yöntemi ile ZnO Nanopartikül Üretimi

5.3.1. Solüsyon hazırlama ve çöktürme

Nanoboyutlu toz üretimi için uygulanan işlemler ve iş akışı Şekil 5.5’de detaylı olarak gösterilmektedir. Başlangıç malzemesi olarak çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda çalışmak amacı ile solüsyonlar 0,2, 0,5 ve 0,7 M olacak şekilde uygun miktarlardaki Zn-asetat başlangıç malzemesi ayrı ayrı beherlerdeki saf su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat boyunca ve 60 °C sıcaklıkta karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra homojen ve saydam bir sol elde edildikten sonra solüsyonun pH değerini değiştirmek amacı ile Monoetanolamin (MEA) ilave edilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğuma esnasında oluşan beyaz renkli Zn-esaslı ön-çökelti beherin dibinde birikmiştir. Oluşan bu çökelti toplanarak, sırasıyla etanol ve saf su ile yıkanarak Zn-esaslı nanoboyutlu tozlar elde edilmiştir. Yıkanan tozlara hiçbir ısıl işlem yapılmaksızın önce termogravimetrik analiz uygulanmış, daha sonra 100 °C sıcaklıkta etüvde kurutulduktan sonra 500 °C’de ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrası ürünler TG, SEM ve XRD cihazları ile karakterize edilmiştir.

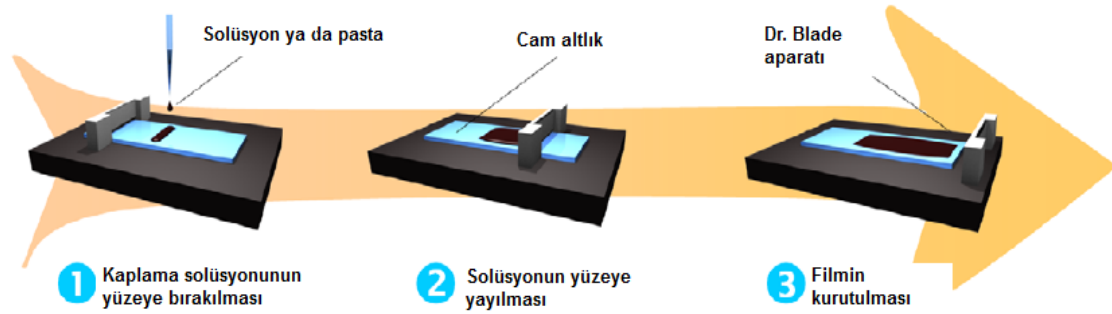


Şekil 5.5. Homojen Çöktürme Yöntemi ile ZnO Nanotoz üretimi

5.3.2. ZnO nanopartiküllerin Dr.Blade Yöntemi ile kaplanması

Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen ZnO nanopartiküller, su ve etanol ile yüzey temizlenme işleminden geçirilmiş ve daha sonra maskelenen FTO kaplı cam altlıklar üzerine Dr. Blade yöntemi kullanılarak kaplanmışlardır. Farklı molaritelerdeki

çözeltilerden elde edilen ZnO nanopartiküller ısı işlem adımından sonra bir beher içerisinde birkaç damla etanol ile cam çubuk yardımı ile karıştırılarak pasta haline getirilmiştir. Karıştırma esnasında herhangi bir topaklanma ya da tekrar çözünme gibi bir problem ile karşılaşılması. Maskelenen ve sadece kaplanması istenen kısmı açık bırakılan yüzey üzerine bırakılan bir miktar ZnO nanopartikül esaslı pasta Dr. Blade adı verilen bir aparat yardımı ile yüzey üzerine homojen olarak yayılmıştır (Şekil 5.6). Yaklaşık 10 dk oda sıcaklığında bekletilerek etanolün uzaklaşması, nanopartiküllerin yüzey üzerinde yerleşmeleri sağlanmış daha sonra kaplanmış altlıklar maskeleyen bant çıkarılarak bir sıcak yüzey üzerinde 100 °C’de kurutulurak karakterizasyon ve güneş hücresi oluşturma adımları için hazır hale getirilmiştir.



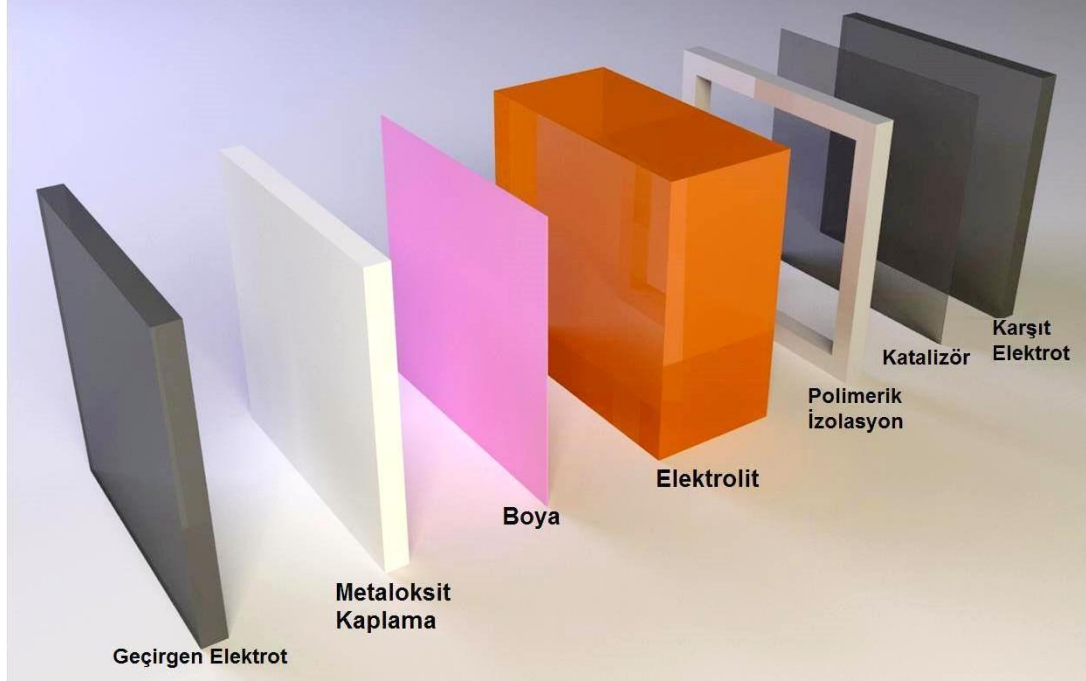
Şekil 5.6. Dr. Blade yöntemi ile kaplama yapmanın şematik gösterimi [59].

5.4. Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Üretimi

Boya duyarlı güneş hücreleri herbirinin farklı görevi olan çok sayıda bileşenden oluşmaktadır. Şekil 5.7’de görülen bileşenlerin herbiri ayrı prosesler ile hazırlanmış ve nihai hücreler elde edilmiştir.

5.4.1. Kaplamalar üzerine boya adsorplaması

Üretilen ZnO kaplamaların ışığa duyarlı hale getirilmesi amacıyla ticari ismi N719- kimyasal formülü $C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$ olan cis-Bis(isothiocyanato) bis(2,2’-bipyridyl-4,4’-dicarboxylato ruthenium(II) boyası (Solaronix) kullanılmıştır. Boya, 100 ml etanol içerisinde çözülerek boya solüsyonu hazırlanmış ve ZnO kaplı cam altlıklar bu solüsyonda 24 saat boyunca tutularak, boya moleküllerinin kaplama



Şekil 5.7. Boya duyarlı güneş hücresi bileşenleri

yüzeyine tutunmaları sağlanmıştır. 24 saat sonunda boya içerisinden çıkarılan ZnO kaplı camlar etanol ile yıkandıktan sonra açık atmosferde kurutulmuş ve hazır hale getirilmiştir.

5.4.2. Karşit elektrot üretimi

Karşı elektrod olarak kullanılmak üzere yine FTO kaplı cam altlık malzemeler uygun boyutlarda kesildikten sonra FTO kaplı tarafları kenarlarda boşluk kalacak şekilde bir bant yardımı ile maskelenerek PVD kaplama yöntemi ile 10 mA akım altında 90 sn boyunca Platin kaplanmıştır. Daha sonra elektrolit ilavesi yapılması için gerekli girişi sağlamak amacıyla iki yerinden cam delme aparatı ile delinmiştir.

5.4.3. Güneş hücresinin bir araya getirilmesi

Üretilen elektrodlar yüz yüze bakacak şekilde getirilerek ve üst üste konarak, arada sızdırmazlık sağlamak amacıyla kullanılan polimerik esaslı bir şerit (Meltonix; Solaronix) ile 120 °C'de yapıştırılmıştır. Elektrolit solüsyonu (Iodolyte Z-100; Solaronix) daha önceden cam delme aparatı ile delinmiş karşı elektrottaki boşluklar

yardımı ile hücre içerisine enjekte edildikten sonra delikler yine Meltonix ile kapatılmıştır.

5.5. Karakterizasyon Teknikleri

5.5.1. Raman spektroskopisi

Ham malzeme, solüsyon ve nihai kaplamaların Raman analizleri Kaiser Raman Rxn System markalı cihaz ile yapılmıştır. Analiz öncesi herhangi bir işlem uygulanmamıştır.

5.5.2. Termogravimetrik analiz (DTA/DTG)

Deneysel çalışmalarımızda ham ve solüsyon analizleri için TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Testler 5 °C/dk ısıtma hızında açık atmosferde yapılmıştır.

5.5.3. X-Işını kırınım analizi (XRD)

X-ışınları analizlerine göre Scherrer formülü ile kristal boyutu tayini yapılmıştır;

$$D = 0,9 \lambda / B \cdot \cos.\theta \quad (5.1)$$

D; kristal boyutu

λ ; x-ışını dalga boyu

B; pik genişliği (FWHM)

θ ; kırınım açısı

Tez çalışması kapsamında üretilen ince filmlerin ve kompozit malzemelerin X-ışınları kırınım analizleri Rigaku D-Max 2000 markalı cihaz ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile yapılmıştır. Taramalar $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında 10° geliş açısı ile ve $2^\circ/\text{dakika}$ hızında yapılmıştır. Tekstür katsayısı XRD analiz sonuçları kullanılarak aşağıdaki

eşitliğe göre hesaplanmıştır [60-62]:

$$T_C(hkl) = [I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}] / [1/N \times [\Sigma (I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})]] \quad (5.2)$$

h, k, l; Miller indisleri

$T_C(hkl)$; tekstür katsayısı

$I_{(hkl)}$; ölçülen pik şiddeti

$\Sigma I_{(hkl)}$; tüm piklerin şiddetlerinin toplamı

5.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tez çalışması kapsamında üretilen tüm kaplamaların taramalı elektron mikroskobu analizleri Sakarya Üniversitesi Malzeme Laboratuvarı bünyesinde bulunan JEOL marka JSM 6060 LV model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

5.5.5. Geçirgenlik (UV-Visible) karakterizasyonları

UV-Visible soğurma ve transmitans özellikleri, Perkin-Elmer UV-VIS Lambda 2S spektrometre ile incelenmiştir. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir.

5.5.6. Güneş hücrelerinin karakterizasyonu

Hücrelerin akım-voltaj karakteristiklerinin ölçümleri, Oriel Newport Solar Simülatör cihazı ile gün ışığını simüle eden ve standart 1,5 AM (air mass) aydınlatma sağlayan 150W Xenon lamba aydınlatması altında ve IR filtre kullanılarak yapılmıştır. Cihaz standart silisyum fotodiyot kullanılarak kalibre edilmiştir. Akım ve voltaj değerlerinin ölçümleri Keithley 2400 akım ölçer ile tespit edilerek eş zamanlı olarak bilgisayar ortamına aktarılmıştır.

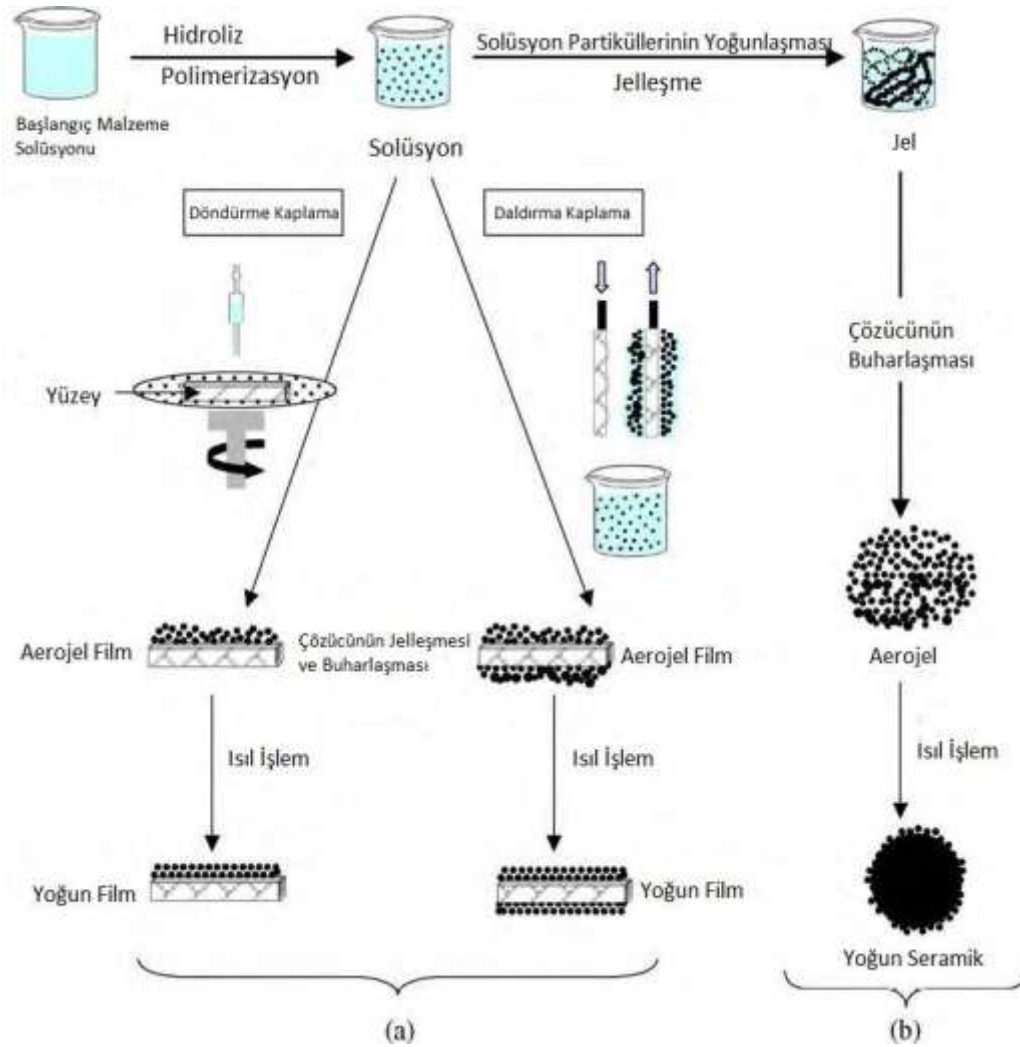
BÖLÜM 6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Boya duyarlı güneş hücrelerinde foto-elektrot olarak kullanılması amacıyla, Sol-jel yöntemi ile ZnO nanopartikül ince film kaplamaların, hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubuk kaplamaların ve homojen çöktürme yöntemi ile ZnO nanotozların farklı proses parametrelerine göre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Farklı parametreler kullanılarak elde edilen bu kaplamaların karakterizasyon teknikleri ile fiziksel, kristalografik ve optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Solüsyon esaslı üretim yöntemlerinde üretim parametreleri ve kaplama özellikleri arasında doğrudan bir ilişki söz konusudur. Sol konsantrasyonu, ön ısıtma sıcaklığı, ısıtma işlem sıcaklığı, yaşlandırma süresi gibi üretim parametreleri, kaplama kalitesini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir. Bu sebeple bu çalışmada, ince film kaplamalar için üretim parametrelerinden solüsyon konsantrasyonu ve kaplama kalınlığı değişimi üzerine; nanoçubuk kaplamalar için solüsyon konsantrasyonu ve çekirdekleyici tabaka üzerine; nanotoz üretimi için de başlangıç solüsyon konsantrasyonu üzerine kapsamlı sistematik parametrik araştırma çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon sonrası boya duyarlı güneş hücrelerinin üretimleri gerçekleştirilmiş ve fotovoltajik özellikleri incelenmiştir.

6.1. Sol-jel Yöntemi ile Üretilen ZnO İnce Film Kaplamaların Karakterizasyonu

Sol-jel prosesi bir solüsyon ya da jel kullanılarak geleneksel üretim yöntemlerine kıyasla çok düşük sıcaklıklarda bir katı malzemeyi elde etmeyi sağlamaktadır. Yöntem, toz kullanılmadan camların, seramiklerin ve ince filmlerin ya da fiberlerin direkt solüsyondan üretilmesine olanak vermektedir. Bu proses ile katı maddenin üretimi sıklıkla ıslak kimya reaksiyonlarını içerir ve sol-jel kimyasında moleküler başlangıç maddelerinin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile oksit ağına

dönüşümleri esas alır. Şekil 6.1’de sol-jel prosesinin adımları şematik olarak verilmiştir. Şemada sol-jel prosesi ile toz ya da ince film hazırlamanın ana adımları gösterilmektedir. İnce film hazırlamanın adımları: (i) başlangıç solüsyonunun hazırlanması, (ii) seçilen bir teknik ile solün altlık üzerine biriktirilmesi ve (iii) ısı işlemi şeklinde özetlenebilir [63].



Şekil 6.1. Sol-jel prosesinin şematik gösterimi [63].

Sol-jel yöntemi ile üretilen ZnO ince film özellikleri, başlangıç malzemesinin doğası ve konsantrasyonu, sol yaşlandırma süresi, çözücü çeşidi, ısı işlem sıcaklığı, ısı işlem atmosferi gibi çok sayıda parametreden etkilenmektedir [48]. Bu çalışmada solüsyon konsantrasyonu ve kaplama kalınlığına bağlı olarak özelliklerin değişimi irdelenmektedir.

6.1.1. Kaplama solüsyonunun Raman analizi

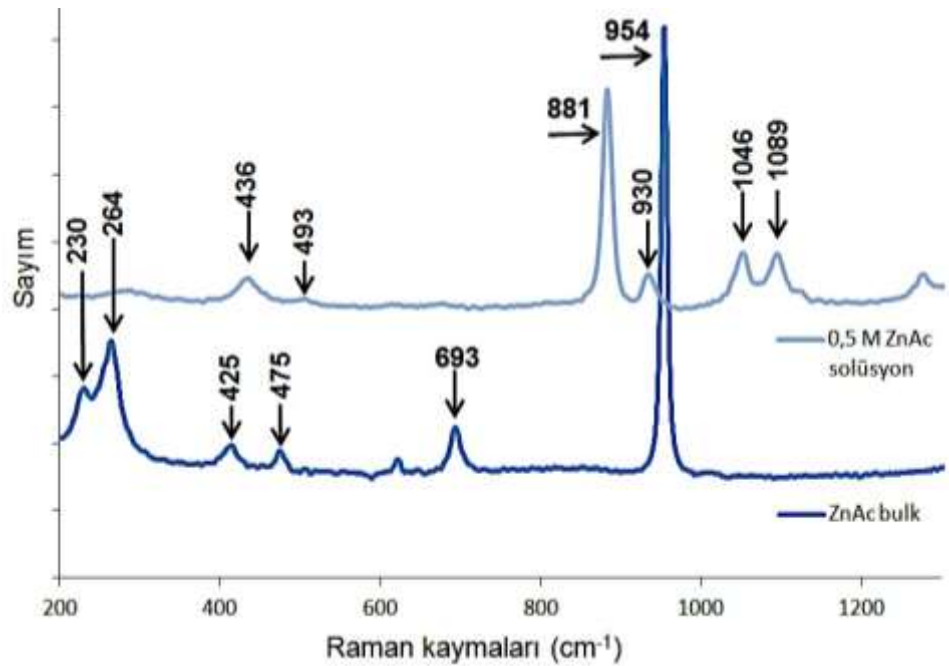
Kaplama solüsyonu sistemine giren kimyasal bileşenlerin ham (bulk) halden solüsyona geçişini görmek açısından, öncelikle çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) başlangıç malzemesinin bulk hali analiz edilmiştir. Daha sonra etanol içerisinde çözüldükten sonra elde edilen kaplama solüsyonu ve aynı solüsyon kullanılarak üretilen ZnO ince filmler, Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Tablo 6.1’ de bulk çinko asetat dihidratın ve etanol içerisinde çözülmüş çinko asetat dihidratın literatür ile karşılaştırmalı Raman ölçüm değerleri verilmektedir. Şekil 6.2’de de çinko asetat dihidrat başlangıç malzemesinin bulk halinden ve etanol içerisinde çözüldükten sonra elde edilen solüsyondan alınan Raman analiz grafiği görülmektedir. Benzer sonuçların bir araya gelmesini önlemek adına sadece 0,5 molariteye sahip olan çözeltinin grafiği gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Çinko asetat dihidratın bulk haldeki ve etanol içerisinde çözülmüş haldeki Raman frekans (cm^{-1}) değerlerinin literatür ile karşılaştırılması.

Mod	Zn-asetat dihidrat (cm^{-1}) [65]	Zn-asetat dihidrat (cm^{-1}) [bu çalışmada]	Zn-asetat dihidrat (etanolde çözülmüş cm^{-1}) [65]	Zn-asetat dihidrat (etanolde çöz. cm^{-1}) [bu çalışmada]
$\text{B}_{1g}, \nu(\text{B}_{2g})(\text{ZnO}_4)$	229	230	-	-
$\text{A}_g, \nu(\text{A}_{1g})(\text{ZnO}_4)$	264	264	-	-
$\nu_{\text{sym}}(\text{Zn-OH}_2)$	415		-	-
$\text{E}_2^{\text{high}}, (\text{Zn-O})$	-	425	429	436
$\text{B}_{2g}, \rho_r(\text{B}_1)(\text{COO})$	478	475	493	493
$\text{A}_g, \nu(\text{A}_1)(\text{COO})$	696	693	-	-
$\text{A}_g, \nu(\text{A}_1)(\text{CC})$	956	954	936	930

Znaidi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [65], solüsyon hazırlanırken ilave

edilen MEA'nın spektrumu etkilemediği ve bunun sebebinin de etanole oranla çok düşük oranlarda ilave edilmesi olduğunu belirtmişlerdir. Çinko asetat dihidrat spektrumunda 690 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} olmak üzere temel iki mod bulunmaktadır [66]. Yapılan ölçümlerde bu temel iki modun 693 cm^{-1} ve 954 cm^{-1} değerlerinde elde edildiği görülmektedir. Solüsyon grafiğinde 930 cm^{-1} da görülen pikin çinko asetat dihidratın radikal (CH_3COO^-) grubundaki C-C titreşiminden kaynaklandığı belirtilmektedir. 881 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} and 1089 cm^{-1} değerlerinde görülen piklerin etanole ait olduğu belirlenmiştir. 693 cm^{-1} 'deki COO bağı temsil eden pik solüsyon halde bulunmamaktadır. Ham çinko asetat dihidrat grafiğine bakıldığında 425 cm^{-1} de görülen pikin Zn-O bağı temsil ettiği, çinko asetat dihidrat etanol içerisinde çözüldüğünde, bulk haldeki E_2 modunun 425 cm^{-1} 'den 436 cm^{-1} 'ye kaydığı anlaşılmıştır. Bu değişimin nedeni ise moleküller arası gerilime atfedilmiştir. Zn-O bağı daha solüsyon halindeyken oluştuğu ve bu bağların ısıtma işlem süreci boyunca kristalleşme prosesini başlatacakları anlaşılmaktadır [65].

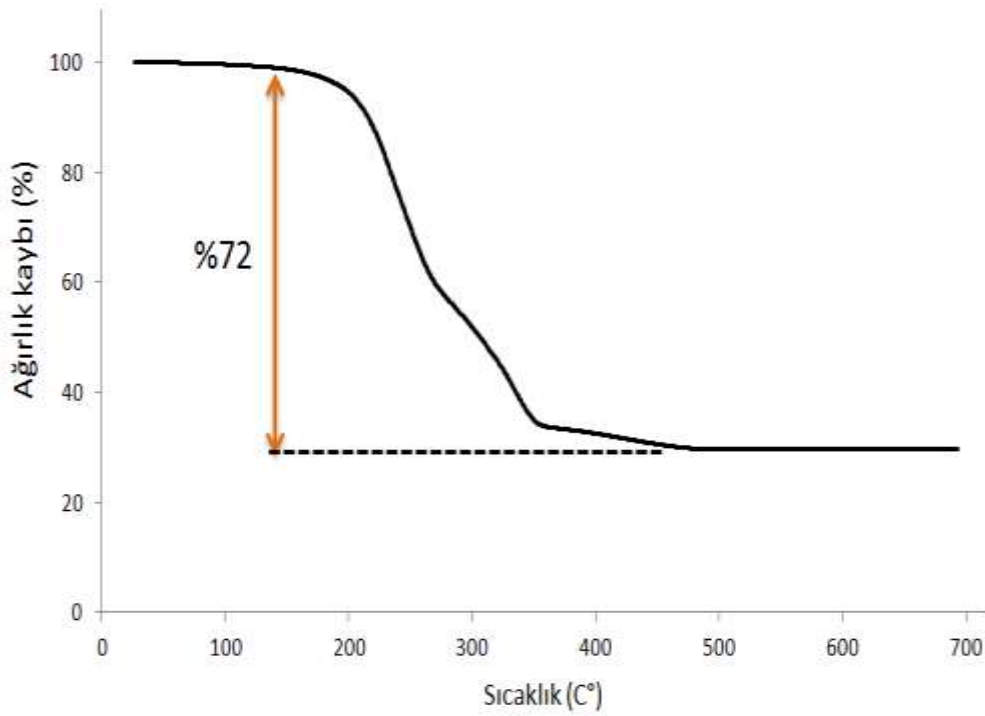


Şekil 6.2. Ham ve etanolde çözülmüş haldeki Zn-asetat dihidratın Raman analiz sonuçları.

6.1.2. Kaplama solüsyonunun Termogravimetrik analizi

İnce film üretiminde son adım olan ısıtma işlem sıcaklığının belirlenmesi ve sıcaklığa

bağlı olarak bileşenlerin dekompozisyon davranışlarının incelenmesi için hazırlanan kaplama solüsyonuna Termogravimetrik analiz uygulanmıştır. Zn-esaslı kaplama solüsyonu hazırlandıktan sonra termal analiz işleminin gerçekleştirilmesi amacıyla öncelikle açık atmosferde ve 150 °C’de 24 saat boyunca jelleştirme işlemi uygulanmış, daha sonra termogravimetrik analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3’de verilen grafik incelendiğinde, 700 °C sıcaklığa kadar işlem yapılan numunede yaklaşık olarak toplam %72 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Fiziksel su jelleştirme işlemi boyunca, kimyasal bağlı su ise 200 °C civarında yapıdan uzaklaşmakta ve böylece çinko asetat susuz formuna dönüşmektedir. 210-270 °C arasında çinko asetat endotermik ya da egzotermik reaksiyonlarla ZnO’ya ve organik bileşiklere ayrılmaktadır [9].



Şekil 6.3. Kaplama solüsyonunun termogravimetrik analiz grafiği.

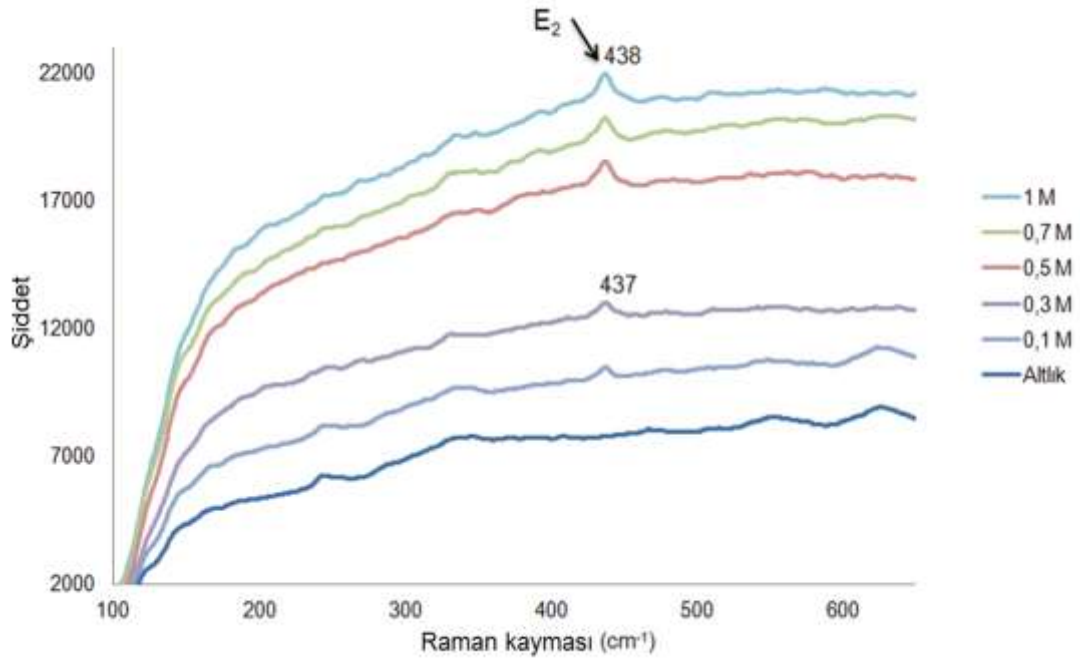
Isıl işlem sıcaklığı düşük ise jel içerisinde artı kalan solvent konsantrasyonu fazla olur ve bu durum film üzerinde geniş deformasyon bölgelerine yol açar [50]. Bu çalışmada üretilen filmlerin ısıl işlem sıcaklığı çözücü buharlaşma sıcaklığından daha yüksek olduğundan dolayı kaplama içerisinde deformasyona sebep olabilecek herhangi bir kalıntı bulunmamaktadır. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 'nin dekompozisyon ve

tüm organik bileşenlerin uzaklaşması 470 °C’ de tamamlanmakta, bu sıcaklıktan sonra herhangi bir ağırlık değişimi görülmemektedir.

6.1.3. ZnO ince film kaplamaların Raman analizi

Raman spektroskopisi latis dinamikleri hakkında bilgi edinebileceğimiz önemli analiz tekniklerinden biridir. ZnO ince filmler üzerine yıllar boyunca çok çeşitli Raman analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir [65]. Würtzit yapıdaki ZnO kristalleri C_{6v}^4 uzay grubuna dahildir. Grup teorisinde fonon modları $2E_2$, $2E_1$, $2A_1$ ve $2B_1$ simetrilerine sahip olduğu açıklanmaktadır. İki B_1 simetri modu Raman aktif değillerdir. B_1 (low) ve B_1 (high) modlarından alınan frekanslar 260 cm^{-1} ve 540 cm^{-1} noktalarında bulunmaktadır. Brillouin bölgesinin Γ noktasında $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ modları bulunmaktadır. A_1 , E_1 ve E_2 modları Raman aktiftir. Ayrıca A_1 ve E_1 infrared aktiftir, dolayısıyla boyuna (longitudinal LO) ve enine (transverse TO) optik bileşenlere ayrılmıştır. Normal koşullar altında mod tayini literatürde iyice bilinmektedir [65].

Şekil 6.4’ de ZnO ince film kaplamaların, kaplama solüsyonu konsantrasyonuna göre karşılaştırmalı Raman analiz grafikleri verilmiştir. Altlıktan gelebilecek verilerin değerlendirilebilmesi amacıyla FTO kaplı cam altlığın Raman analiz sonucu da grafiklere ilave edilmiştir. Literatürde 438 cm^{-1} ’deki E_2 titreşim modu karakteristik würtzit fazını temsil etmektedir [65]. 0,5, 0,7 ve 1 molarlık solüsyonlar kullanılarak üretilen ZnO kaplamalarda E_2 modunun 438 cm^{-1} ’da elde edildiği görülürken, 0,1 ve 0,3 M’lık solüsyonlar kullanılarak üretilen kaplamalarda E_2 modu 438 cm^{-1} ’den 437 cm^{-1} ’ye kaymıştır. Literatürde, 584 cm^{-1} değerinde bulunan $E_1(\text{LO})$ piki, oksijen boşluğu gibi hatalı bölgelerin varlığını temsil etmekte olup [65] üretilen kaplamaların analiz grafiklerinde bu nokta ve civarında herhangi bir yerde rastlanmamıştır. Fan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [67], yüksek şiddetteki E_2 modunun, düşük şiddetli A_1 modunun bulunması bununla birlikte $E_1(\text{LO})$ pikinin var olmamasının ZnO nanoyapıların iyi kristalin özelliğe sahip oldukları anlamına geldiğini belirtmişlerdir.



Şekil 6.4. ZnO ince film kaplamaların Raman analiz sonuçları.

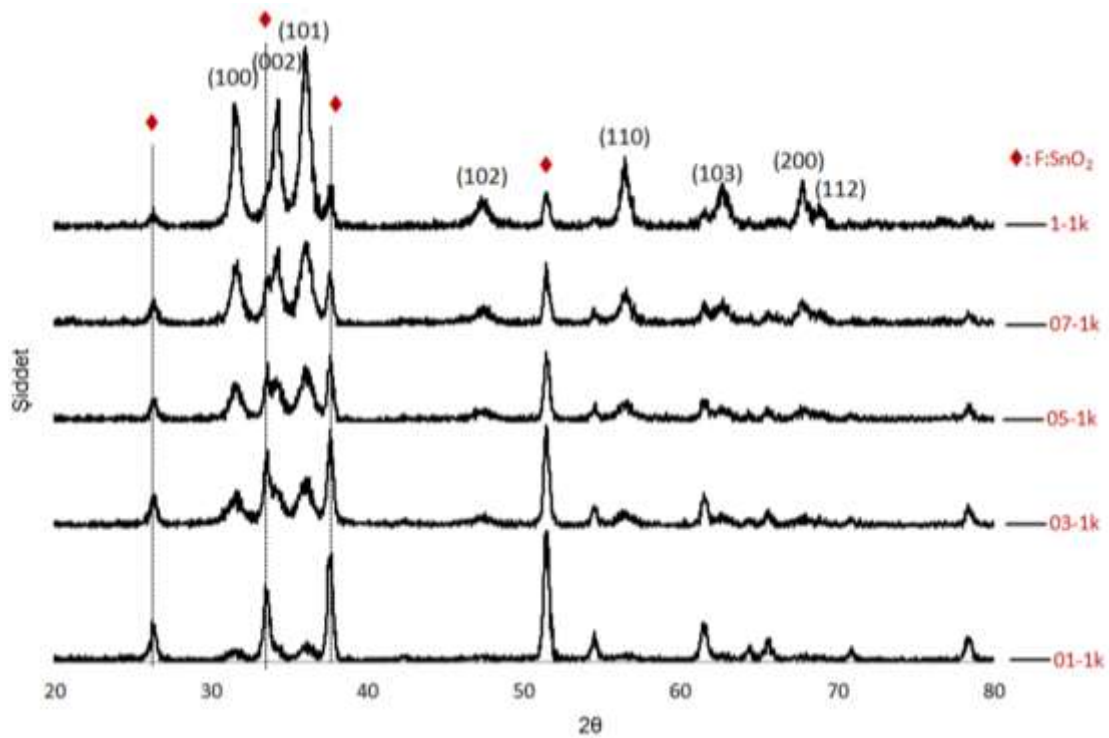
6.1.4. ZnO ince film kaplamaların X-ışını analizi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Zn-esaslı solüsyonlar kullanılarak üretilen ZnO ince film kaplamaların konsantrasyon ve kaplama sayılarına göre sıralanmış X-ışınları (XRD) kırınım analizleri Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de verilmiştir. X-ışınları analiz grafikleri genel olarak incelendiğinde üretilen tüm ince filmlerin çok kristalli yapıda olduğu anlaşılmakta, ZnO vürtzit yapısının karakteristik pikleri (JCPDS kart no: 01-076-0704) olan (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (201) düzlemlerinin varlığı görülmektedir. (◊) sembolü ile gösterilen pikler cam altlık üzerinde bulunan FTO (F:SnO₂) tabakasına aittir.

Yapılan birçok çalışmada [68-72], ZnO ince film kaplamaların kalitesinin ve tercihli kristal yönelmesinin sol konsantrasyonu, ısıl işlem sıcaklığı, film kalınlığı ve kullanılan altlık malzemesi ve benzeri üretim parametrelerine bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir. Sol konsantrasyonunun kaplama morfolojisi ve tane boyutuna etkileri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [70, 73-76]. Solüsyon konsantrasyonlarının değişimine bağlı olarak yönelme ve pik şiddetlerinde

değişimler söz konusudur. Tüm kaplamalarda (100) ve (101) düzlemlerinde tercihli yönelme ve artan solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Znaidi'nin yaptığı çalışmada [70], üretim parametrelerinin ince film yönelmesinde rol oynadığı, ZnO filmlerin farklı tercihli yönelmelerinin kullanılan malzemelerden ziyade solüsyon konsantrasyonu ile yakından ilgili olduğu bildirilmektedir.

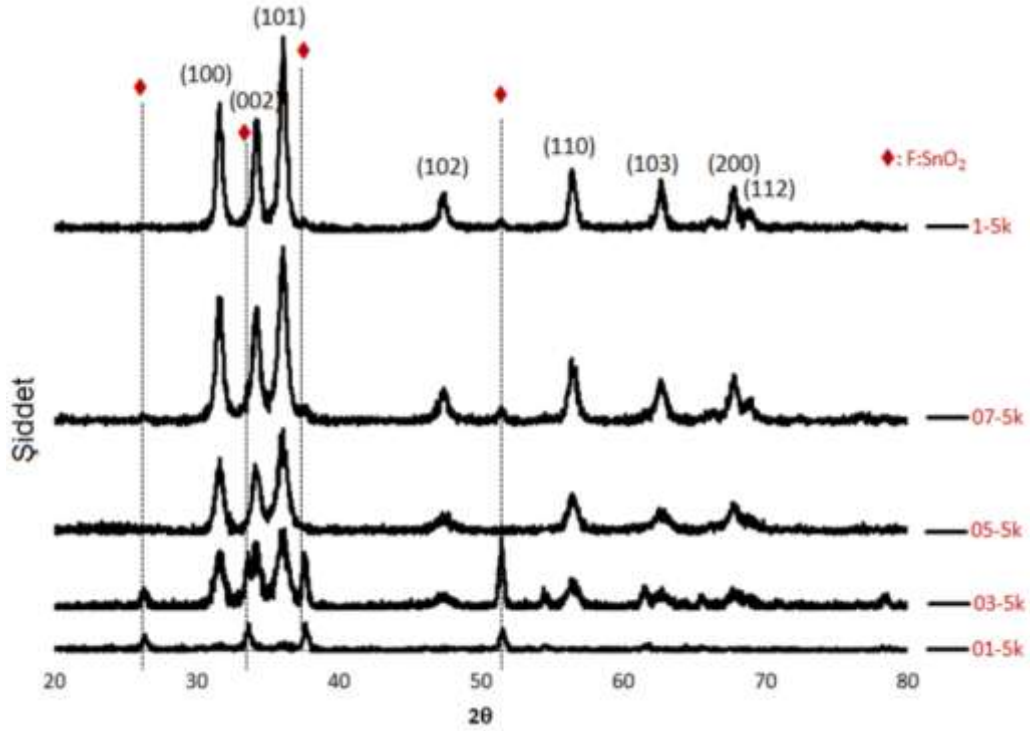
Jiwei ve ark. [78] yaptıkları çalışmada, ZnO yapısının baskın olarak (002) düzleminde yönlendiği, bunu sebebinin Zn atomlarının en yüksek yoğunlukta olması ve serbest enerjinin de en düşük seviyede olmasından dolayı kinetik olarak tercihli yönelmenin gerçekleşmesi olduğu bildirilmektedir.



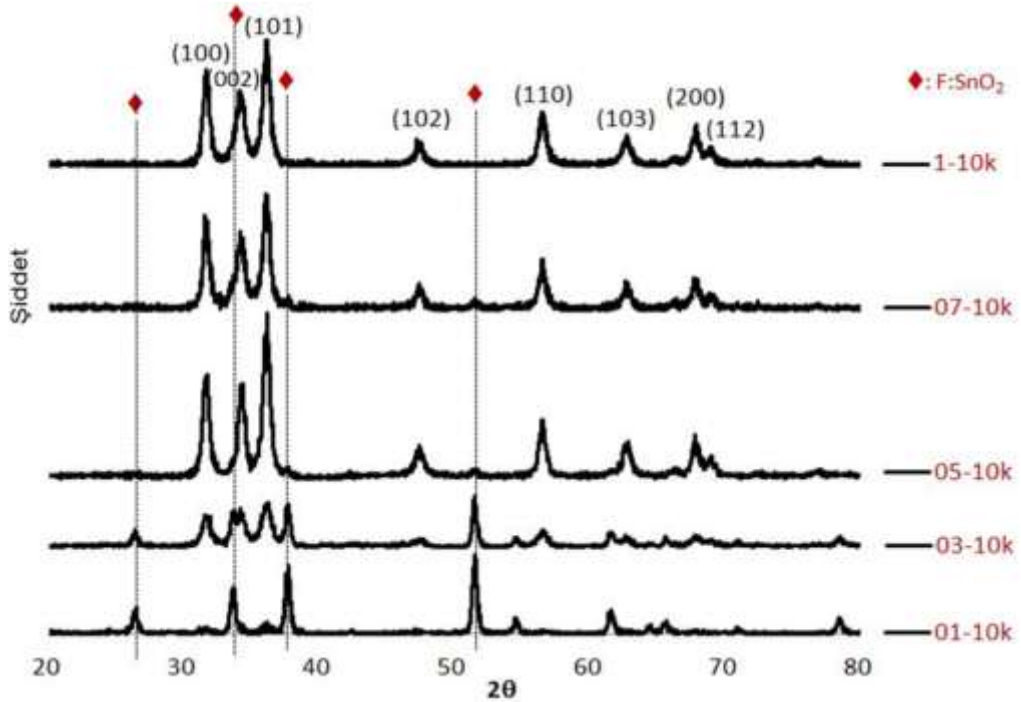
Şekil 6.5. 1 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları.

Znaidi'nin yaptığı çalışmada ise [70], ZnO ince filmlerin c-ekseni (002) düzleminde yönelmelerinin, başlangıç konsantrasyonuna önemli derecede bağlı olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada 0,3-0,6 mol/lit aralığındaki konsantrasyonlarda (002) düzleminde tercihli yönelmenin meydana geldiği, molaritenin 1,3 mol/lit'ye

çıkarılmasıyla yönelmenin (101) düzleminde artış gösterdiği açıklanmaktadır. Benzer sonuçlar Kim ve ark. [71] yaptıkları çalışmada da bildirilmektedir.



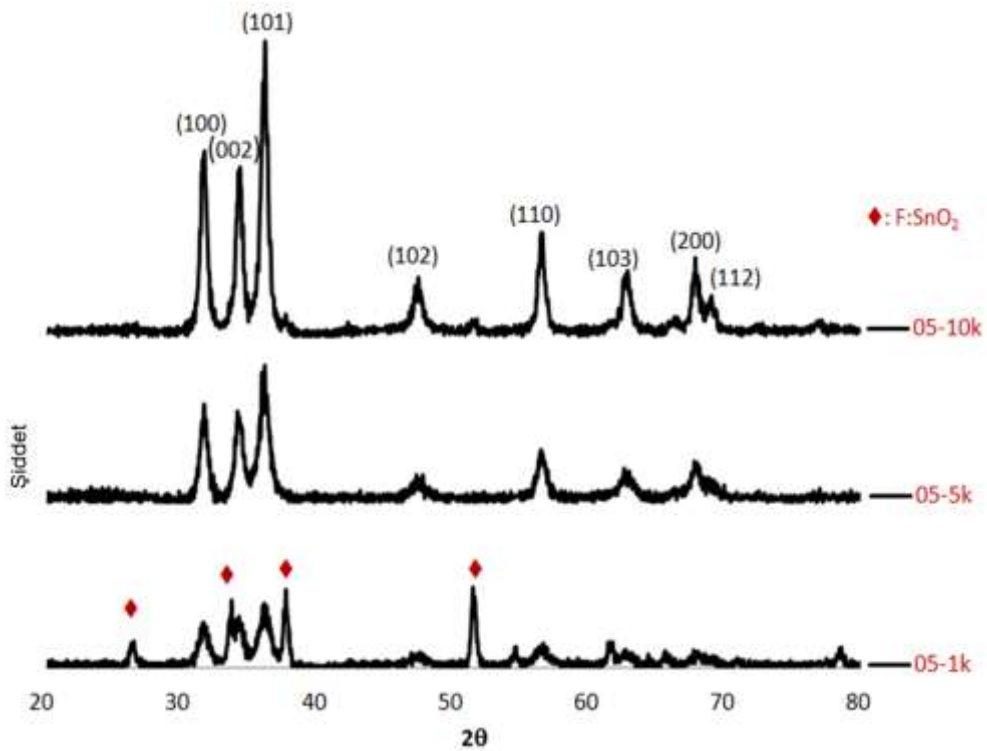
Şekil 6.6. 5 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 6.7. 10 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmlerin XRD analiz sonuçları.

XRD analizleri incelendiğinde molaritenin artmasıyla yönelmenin, hegzagonal ZnO kristallerinin en düşük serbest enerjili olduğu düzlem olan (002) c-ekseni yerine (100) ve (101) düzlemlerinde artış gösterdiği görülmekte ve bu sonuçlar literatürdeki çalışmalar tarafından desteklenmektedir [68]. Başlangıç solüsyon konsantrasyonunun artmasıyla FWHM değerlerinin azaldığı ve bu değerlerin artan konsantrasyon ile azalmasının kaplama yapısındaki kristalleşmenin artması anlamına geldiği bildirilmektedir [68, 77].

ZnO ince film kaplamaların XRD analiz grafiklerinin kaplama sayısına göre karşılaştırılması Şekil 6.8 'de verilmiştir. Tekrara düşmemek adına benzer sonuçlara sahip grafiklerden sadece 0,5 M konsantrasyona sahip solüsyon ile üretilmiş ZnO kaplamaların sonuçları kullanılmıştır. Grafikler incelendiğinde kaplama sayısının artması ile pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Tüm ince film kaplamalarda benzer yönelme davranışı ve pik şiddet değerlerinde artışlar görülmüştür. Tercihli yönelmenin tespiti için tekstür katsayısı hesaplanmıştır.



Şekil 6.8. 0,5 M konsantrasyona sahip solüsyon kullanılarak üretilmiş ZnO ince filmlerin XRD sonuçlarının kaplama işlemi sayısına göre karşılaştırılması.

Tekstür çok kristalli malzemelerdeki kristalografik yönelmeleri tanımayan bir terimdir. Kristalografik yönelme miktarının malzeme özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir [60]. Malzemelerin yapısal ve fotoelektriksel özelliklerinin yanı sıra üretilen cihazların performans ve güvenilirlikleri de malzemenin tekstür derecesinden şiddetli bir şekilde etkilenmektedir [61]

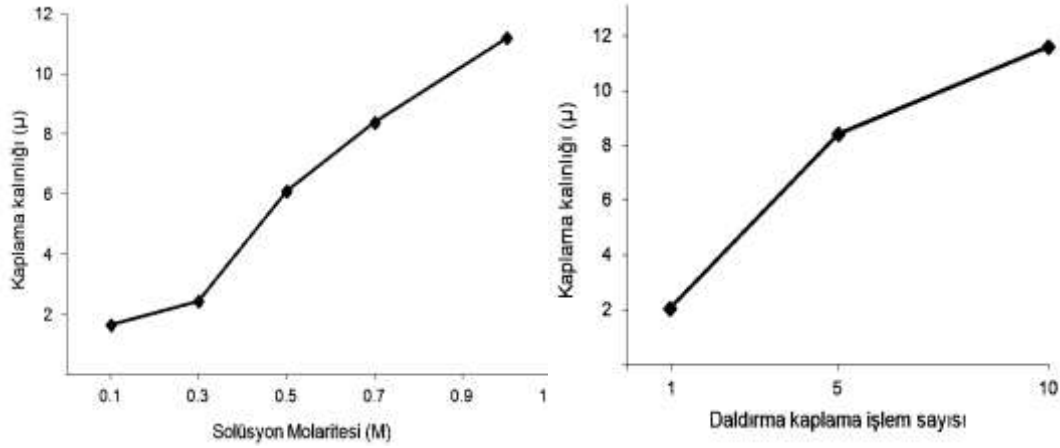
Şekil 6.8’de görülen XRD grafiklerinden hesaplanan tekstür katsayısı değerleri Tablo 6.2’de verilmiştir. Hesaplanan tekstür katsayısı $T_{c(hkl)} > 1$ ise (hkl) düzleminde tercihli yönelmenin varlığından bahsedilir [62]. Değerler incelendiğinde baskın yönelmenin (101) yönelmesi olduğu ve artan kaplama kalınlığına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra kaplama sayısının artmasıyla diğer yönlerde de yönelmenin arttığı görülmüştür. Wang ve arkadaşlarının ZnO ince filmler üzerine yaptıkları çalışmada [61], (101) düzleminde yönelmenin görüldüğü, artan tane boyutu ile birlikte yönelmenin arttığını, yüksek yüzey serbest enerjisinden düşük yüzey serbest enerjisine geçiş ile (101) düzleminde film oluşum enerjisine ulaşıldığında atfedildiği bildirilmiştir. Yine aynı çalışmada, film kalınlığının da tekstürü doğrudan etkilediği belirtilmiştir [61].Tercihli yönelmenin artmasının bir diğer sebebinin de tane boyutlarının artması olduğuna atfedilmektedir [62].

Tablo 6.2. 0,5 M konsantrasyona sahip solüsyon kullanılarak üretilmiş ZnO ince filmlerin tekstür katsayıları

ZnO ince film	(100)	(002)	(101)
0,5 – 10 kat	1,747	1,678	2,334
0,5 – 5 kat	1,377	1,331	1,592
0,5 – 1 kat	1,039	1,169	1,173

Şekil 6.9 (a) ve (b)’de verilen solüsyon molaritesi-kalınlık ve kaplama sayısı-kalınlık grafikleri incelendiğinde, film kalınlıklarının 2 ila 12 μm aralığında olduğu, hem konsantrasyonun hem de kaplama işlemi sayısının artmasıyla birlikte film kalınlıklarında artış meydana geldiği görülmektedir. Aynı sayıda daldırma kaplama işlemine tabi tutularak üretilen filmlerde, kaplama solüsyonunun konsantrasyonunun artması ile altlık malzemedan alınan sayımın ve dolayısıyla FTO’ya ait piklerin de şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 6.9’da verilen konsantrasyon-kaplama sayısı-kaplama kalınlığı ilişkisine bakılacak olursa artan molariteye ve kaplama

sayısına bağılı olarak kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Düşük konsantrasyona sahip solüsyonlar kullanılarak üretilen kaplamalarda altlıktan yüksek oranda sayım alınmasının sebebi çok ince bir kaplama tabakasının mevcut olması şeklinde açıklanabilir.

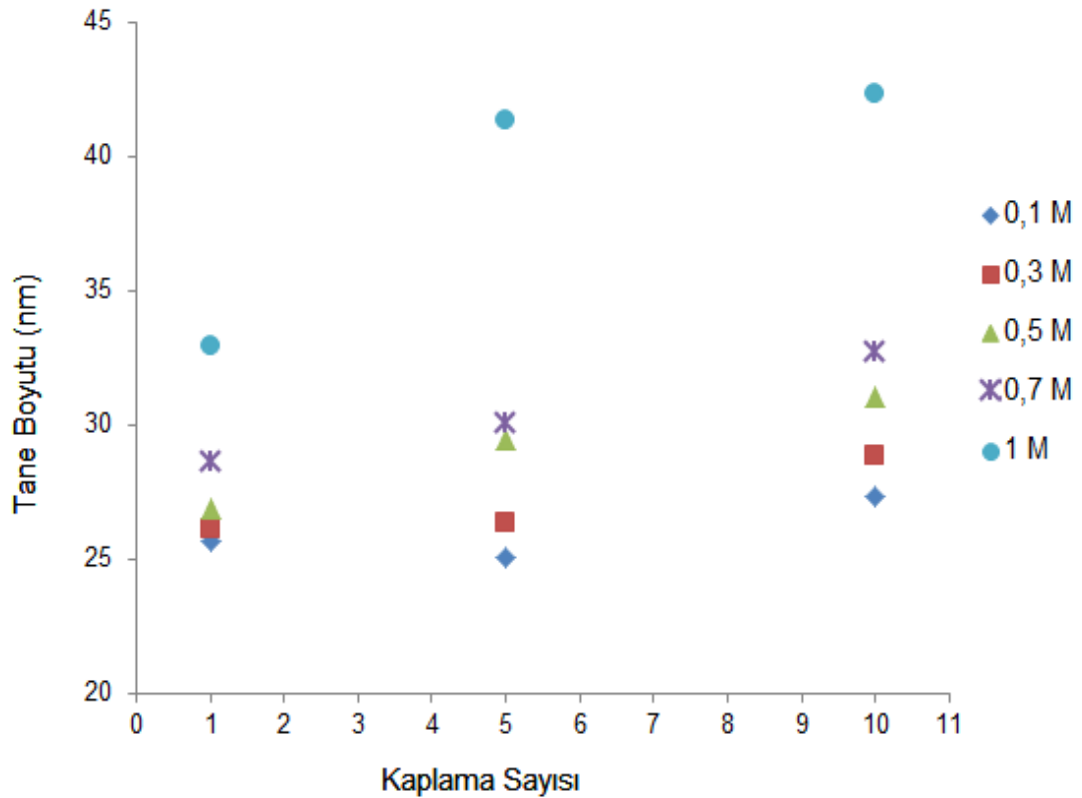


Şekil 6.9. ZnO ince film kaplamaların (a) solüsyon molaritesine göre (b) kaplama sayısına göre kaplama kalınlık grafikleri

Bu sonuçlar kalınlığın artmasıyla birlikte çoğunlukla düşük molariteye sahip solüsyonlar ile elde edilen ya da tek kat kaplama işlemi ile üretilen numunelerin analizlerinde görülen altlık malzemeden gelen piklerin şiddetlerinin diğer filmlerin sonuçlarında görülememesini açıklamaktadır. Sol konsantrasyonu ve kaplama sayısının artışı ile kalınlık artmış, altlık malzemeden alınan sayım azalmıştır.

ZnO ince film kaplamaların tane boyutu hesaplamaları XRD analiz sonuçları kullanılarak Scherer formülü ile hesaplanmış ve Şekil 6.9'da kaplama solüsyon konsantrasyonuna ve kaplama sayısına göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tane boyutlarının 20-40 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Tane boyutu kaplama solüsyonunun konsantrasyonuna ve kaplama sayısına bağlıdır [65]. Sonuçlarda kaplama sayısından ziyade solüsyon konsantrasyonunun etkisi oldukça fazladır. Konsantrasyon artışı ile birlikte tane boyutlarının arttığı görülmüştür. Konsantrasyonun artmasına bağlı olarak taneler birleşerek yapı daha yoğun hale gelir.

Partikül büyüme hızı başlangıç malzemesinin ya da çözünen malzemelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Konsantrasyon arttıkça çözücü içerisinde çözünen katı miktarı artar ki böylece katı partiküller arasındaki elektrostatik etkileşim artacağından partiküller birleşerek daha büyük partiküller meydana getirir. Dolayısıyla konsantrasyonun artışı tane boyutunun da artmasına sebep olur [77]. 0,7 M-10 k numunesinde meydana gelen hafif azalma, bir sonraki bölümde aktarılacağı üzere meydana gelen morfolojik değişimden kaynaklanmış olabilir. 1 molarlık solüsyon kullanılarak elde edilen kaplamaların en büyük tane boyutuna sahip olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.10. ZnO ince filmlerin tane boyutlarının solüsyon konsantrasyonu ve kaplama sayısına göre karşılaştırılması.

Yapılan bir çalışmada ZnO tane boyutunun artan konsantrasyona bağlı olarak arttığı, bu durumun da solüsyon içerisinde çözünen daha fazla partikülün homojen yapıyı bozarak diğer partiküllerle birleşmesi sonucu solüsyon yapısındaki değişimi tanımlayan solüsyondaki Oswald kabalaşması olayı ile açıklanabileceği bildirilmektedir [79, 80]. Bunun yanı sıra yüksek konsantrasyonlarda daha fazla Zn^{+2}

iyonunun ortamda bulunmasından dolayı daha fazla kolloidal ZnO yapısı oluşacaktır. Böylece tane büyüme hızı artacaktır.

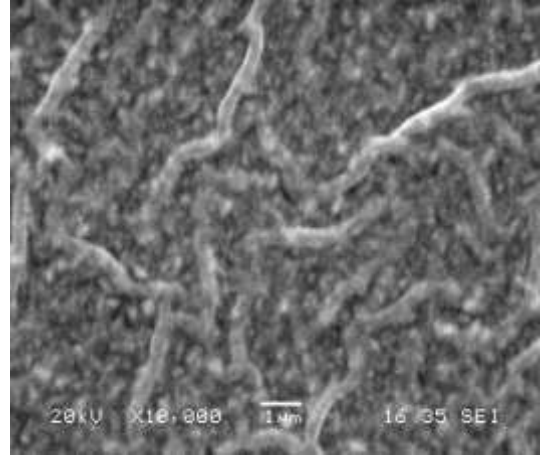
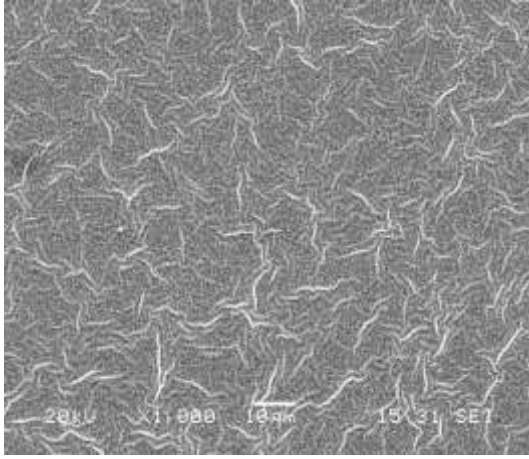
6.1.5. ZnO ince film kaplamaların SEM analizi

ZnO ince film kaplamaların SEM analiz görüntüleri kaplama sayısı ve solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak gruplandırılarak Şekil 6.11, 6.12, 6.13, 6.14 ve 6.15'te verilmiştir. Film morfolojileri genel olarak incelendiğinde filmlerin homojen olarak tüm altlık yüzeyini kapladığı, herhangi bir çatlak, deformasyon ya da kaplanmamış bir bölgenin bulunmadığı görülmektedir.

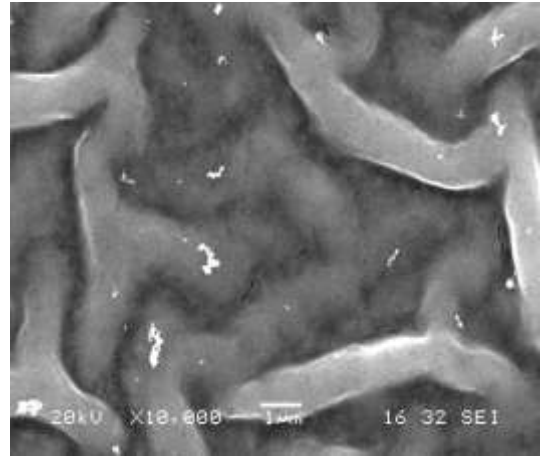
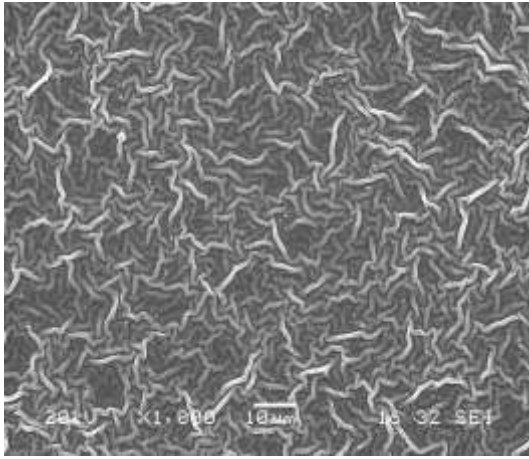
Şekil 6.11 ve 6.12'de görülen düşük konsantrasyona sahip solüsyonlar kullanılarak üretilmiş filmlerin uniform boyut dağılımlı ağaç dalları ya da dağlar gibi kıvrımlı yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yer yer kısmi silindirik dallar, birbirleriyle bağlı küresel ve eş eksenli nano partiküllerin bir araya gelerek dar ya da geniş sırtlı kıvrımlarla poroz ZnO ağı oluşturması sonucu meydana gelmektedir.

Yapılan bir çalışmada benzer özelliklerdeki kaplamalar nano-duvarlar olarak adlandırılmaktadır [81]. Benzer yüzey görüntülerine sahip çalışmalar literatürde mevcuttur [82]. Bu tür bir nanoyapılı yüzey morfolojisinin Zn-asetat, etanolik çözücü ve monoetanolamine başlangıç malzemelerinin kombinasyonundan da etkilenmiş olabileceği belirtilmektedir.

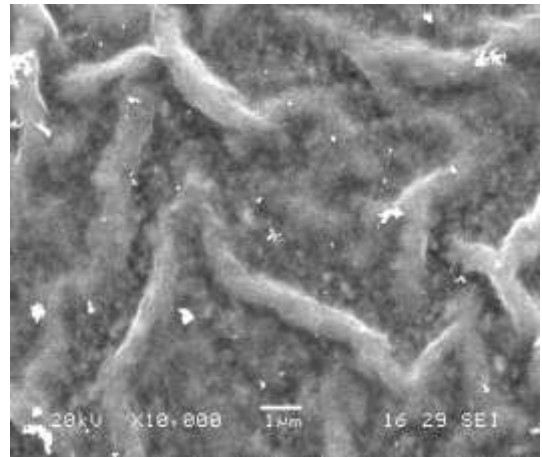
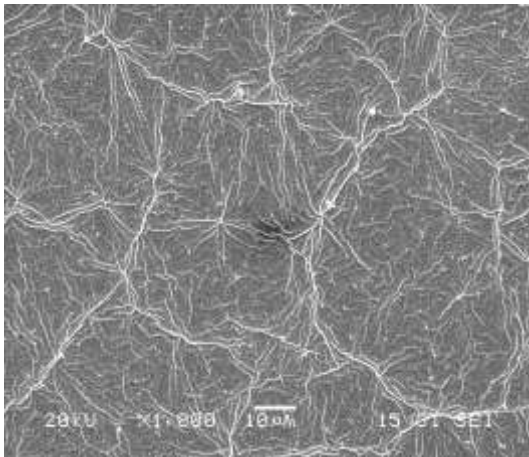
Bu çalışmada üretilen filmlerde kıvrımlı desene sahip yüzey morfolojisinin görülmesinin izahı Kwon ve ark. [83] yaptıkları çalışmada da belirtildiği gibi esas olarak ısı prosesi esnasında uçucu bileşenlerin uzaklaşması ile kaplama yapısında meydana gelen gerilimin gevşemesi ile ortaya çıkmaktadır. Gerilim gevşemesi sebebiyle ince filmlerde desen oluşumu doğada ve teknolojide sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Bu desenlerden biri de kırışıklık ya da kıvrım (wrinkle) olarak adlandırılan yüzey desenleridir. Bu kıvrımlı desenler aynı zamanda baskın izotropik dalgalanmalar şeklinde de görülebilmektedir.



(a)

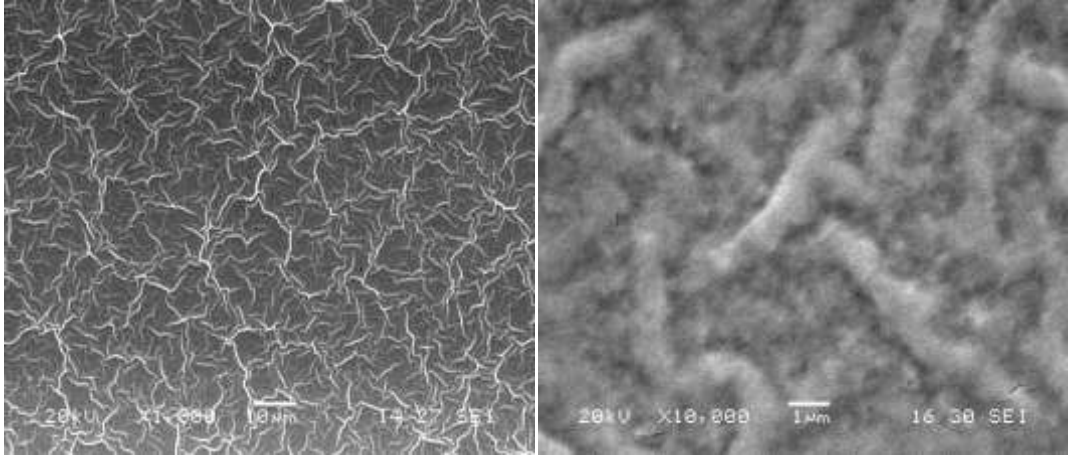


(b)

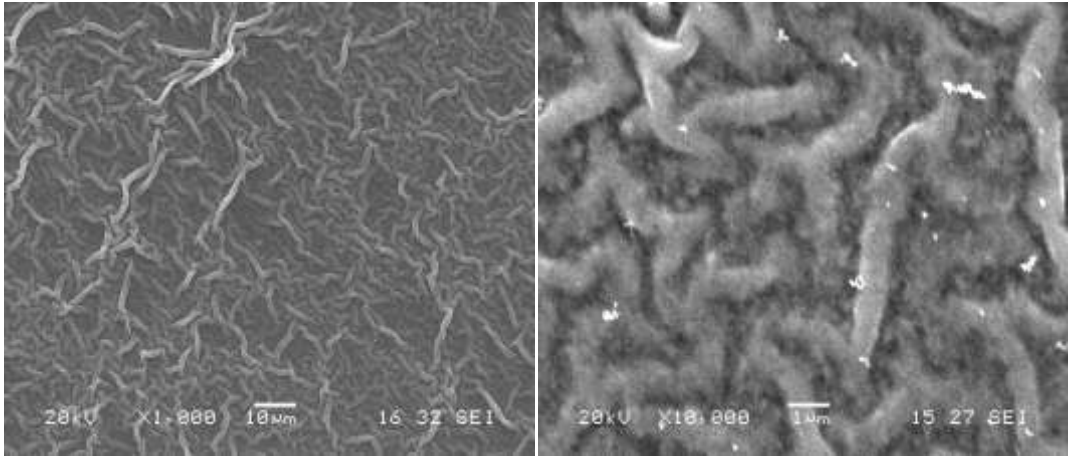


(c)

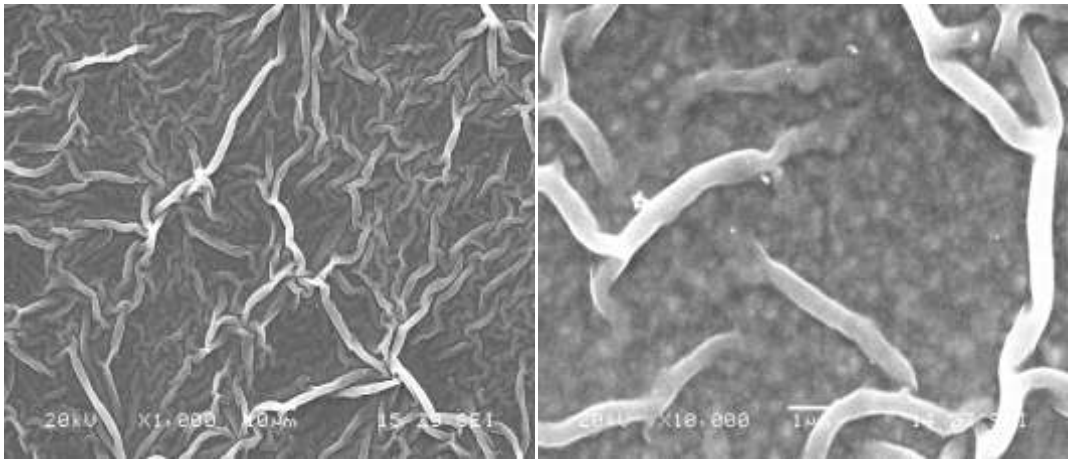
Şekil 6.11. 0,1 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.



(a)

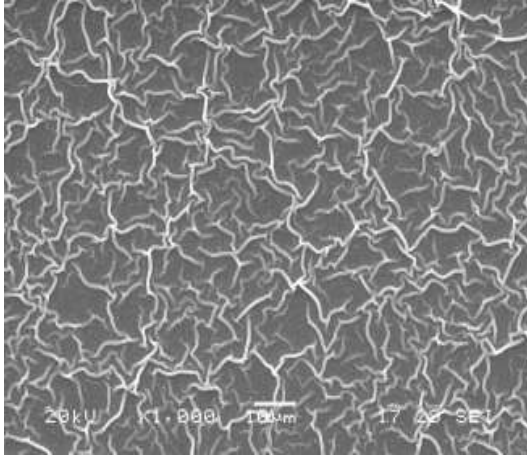


(b)

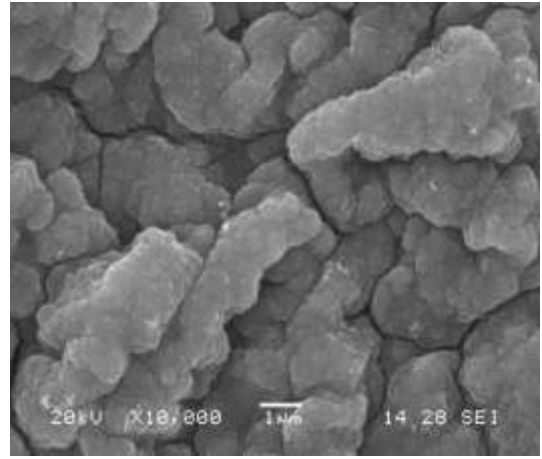
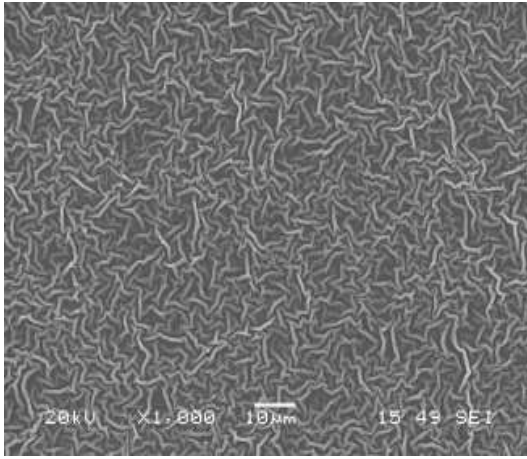


(c)

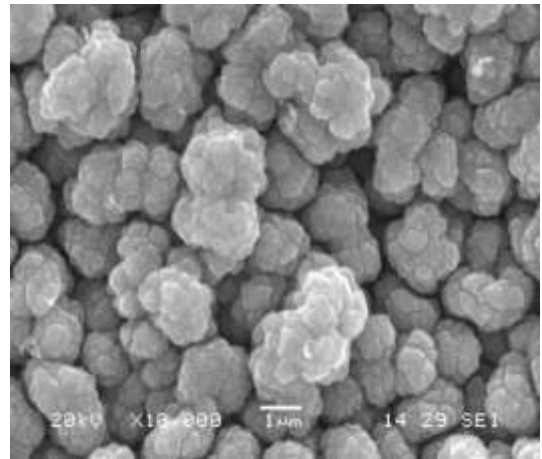
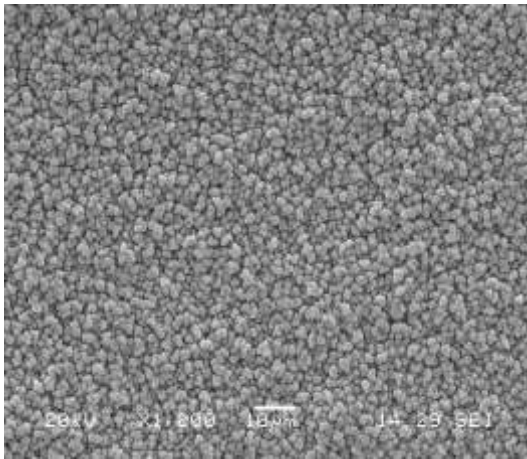
Şekil 6.12. 0,3 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.



(a)

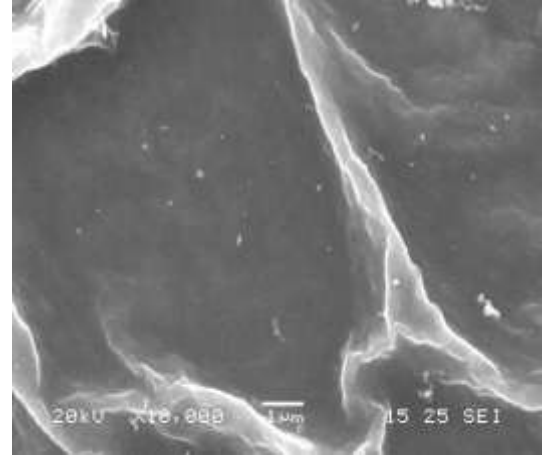
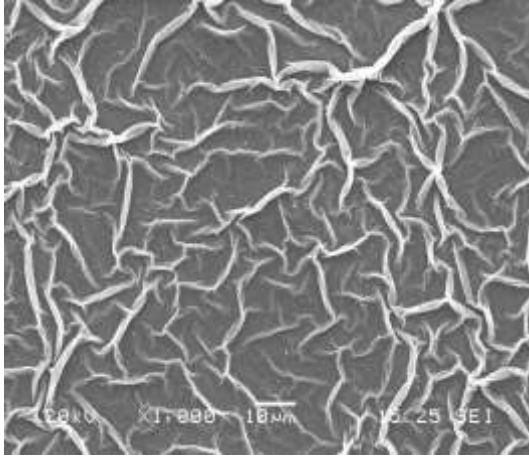


(b)

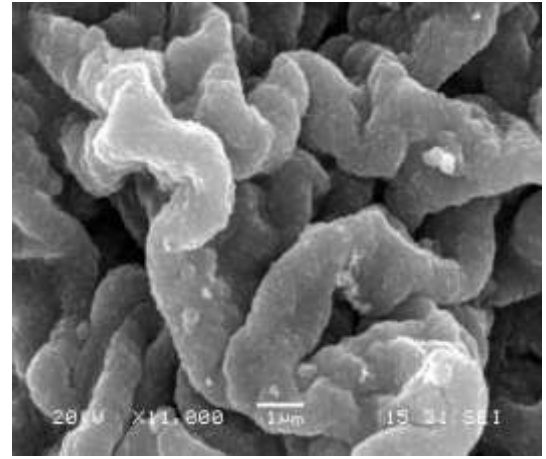
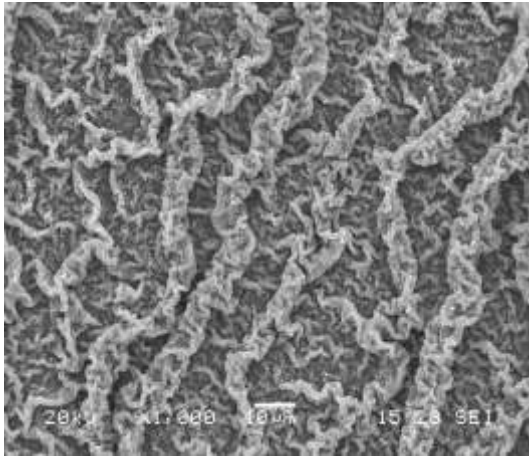


(c)

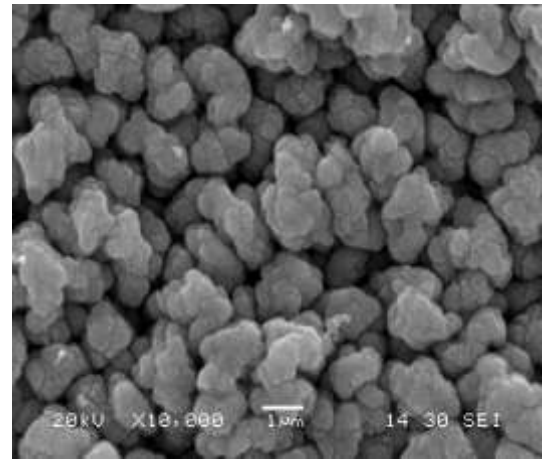
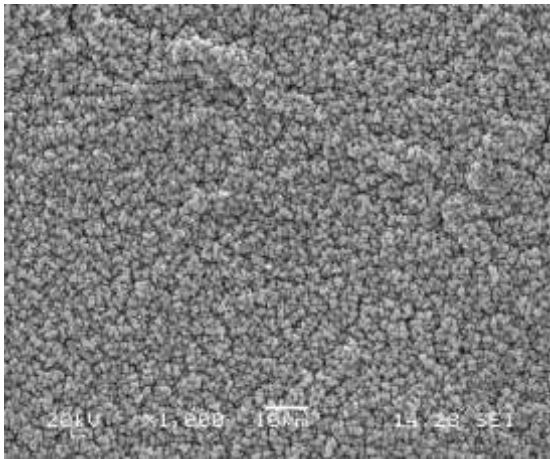
Şekil 6.13. 0,5 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.



(a)

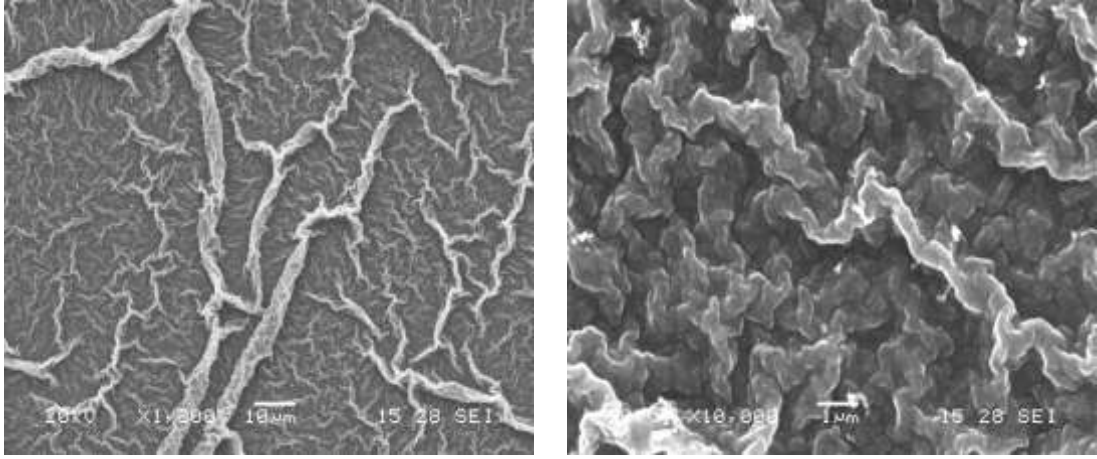


(b)

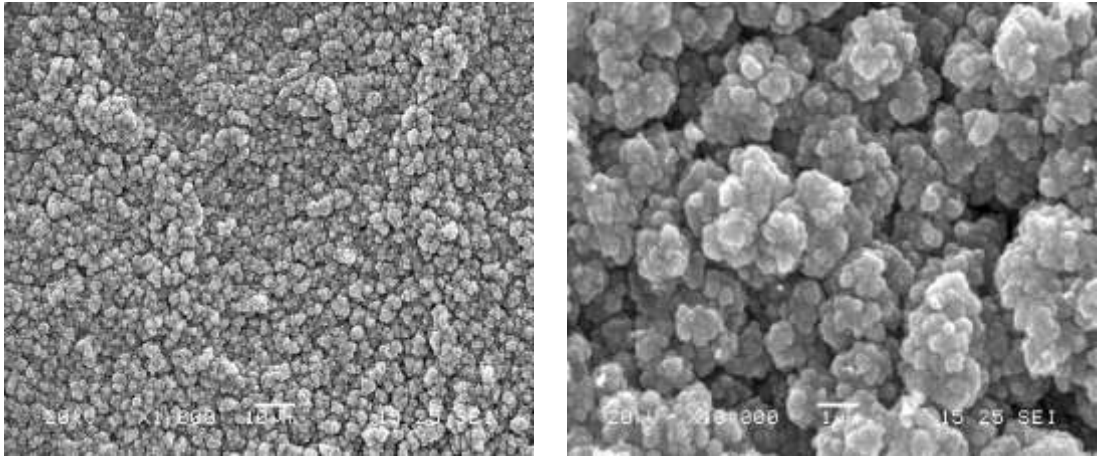


(c)

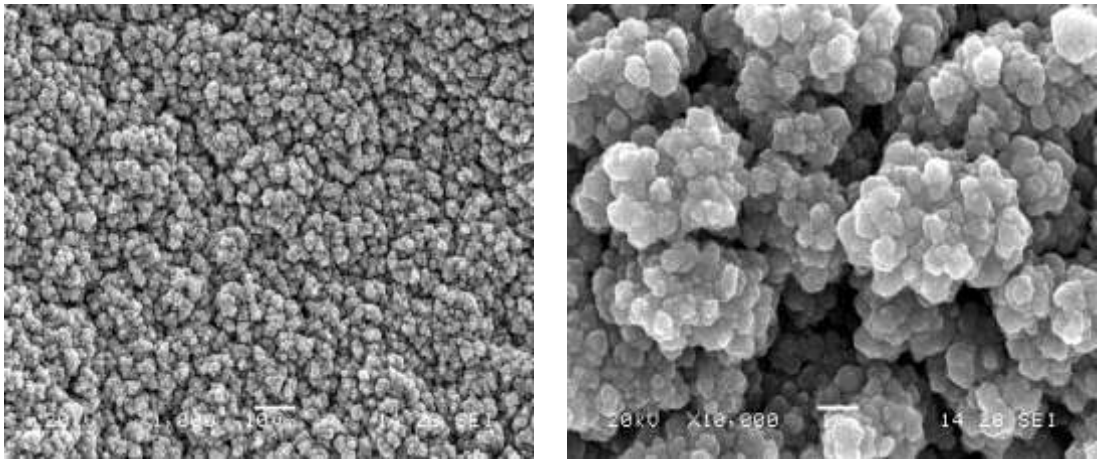
Şekil 6.14. 0,7 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.15. 1 M solüsyon ile üretilmiş ZnO ince film kaplamaların iki farklı büyütmede elde edilmiş SEM görüntüleri a) 1 kat b) 5 kat c) 10 kat kaplama.

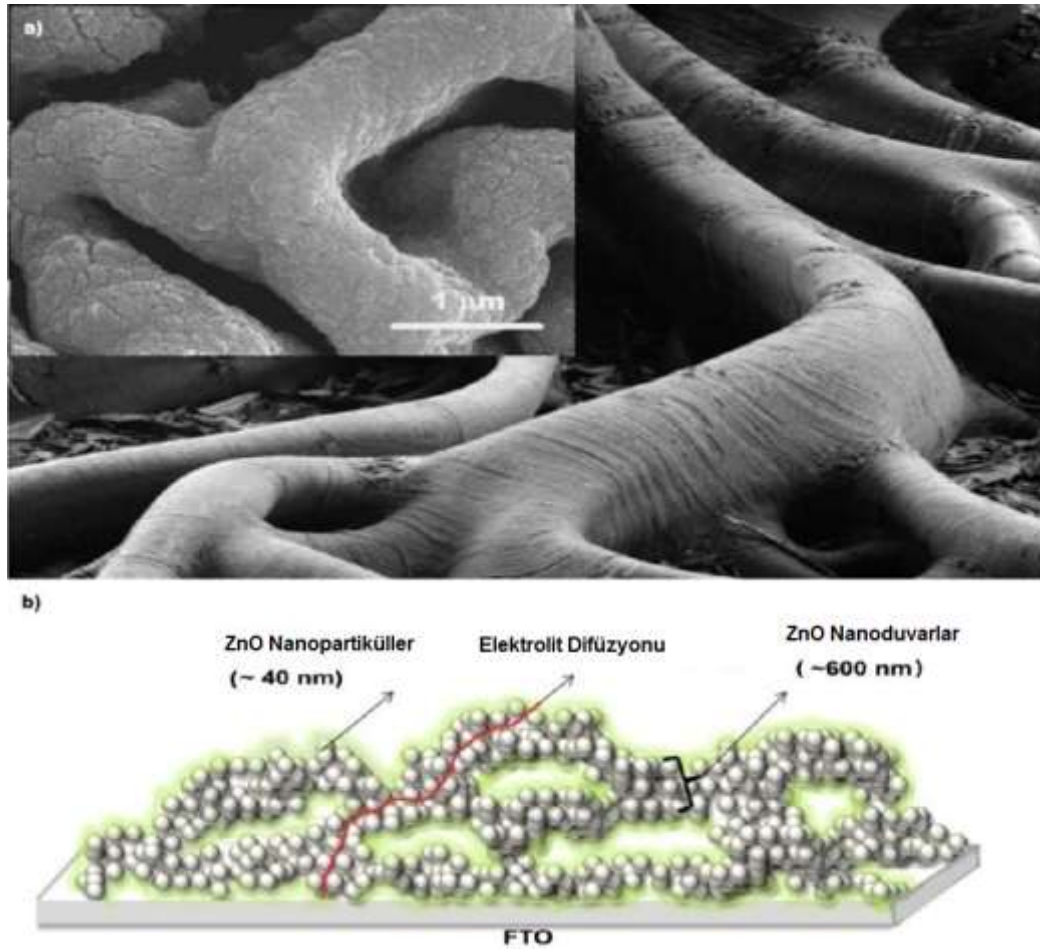
Sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmlerde, film ve altlık malzemenin termal genişleme katsayıları arasındaki farktan meydana gelen basma gerilimi de kuruma prosesi

boyunca meydana gelmektedir ki bu da jelleşen ince filmin kıvrılması-kırışması ya da bükülmesine sebep olabilmektedir [83]. Kuruma prosesi boyunca çözücünün uzaklaşması sebebiyle meydana gelen gerilim gevşemesi boyunca, iskelet dalları formunda (skeletal branches) izotropik dalgalı uniform olmayan nano-desenlere sebep olmaktadır. Desenlerin, kalınlığın dörtte üçü boyunda olacak şekilde bir ilişki oluşturan baskın bir dalga boyu düzeni vardır [68].

Kalıntı çözücünün filmde uzaklaşmasıyla meydana gelen hacimsel zorlanmadaki artış sebebiyle, jelleşen filmin yoğunlaşması da artar. Kuruma prosesi boyunca buharlaşmaya başlamasıyla birlikte kıvrım ağı (wrinkle network) yapısı da oluşmaya başlar. Bu proses boyunca kıvrım ağının, katı-sıvı arayüzeyi yerine katı-buhar arayüzeyi tarafından sağlanan geniş arayüzey enerjisi ile dış ortama maruz kalmasıyla çözücü yapıdan çekilir; ağ yapısının kendiliğinden daralmasına sebep olan ve Darcy kanununu sağlayan bir kitle taşıma durumu oluşturur. Elde edilen ağlar, solvent yapının içinden yapının yüzeyine doğru kapiler basınç gradyanı tarafından çekilirken genellikle altlığa tutunmuş birbirlerine bağlı iskelet dalları şeklinde bir yapı sergiler. Böylece iki tabaka arasındaki termal genişleme katsayıları arasındaki fark tarafından meydana gelen termal gerilim durumunda olduğu gibi, kuruma prosesi de iç gerilime sebep olur. İşte bu iç gerilim jelleşen ince filmin çatlamasına değil kıvrılmasına sebep olmaktadır [68]. Kıvrım desenli morfoloji, gerilim alanları tarafından kontrol edilmektedir. Bu kıvrımların kontrollü çekirdeklenmesi ve büyütülmesi ile morfolojinin gerilim alanlarından nasıl etkilendiği belirlenebilmektedir [84].

C. Justin Raj ve ark. [85] yaptıkları benzer bir çalışmada, boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoanot olarak kullanılmak üzere ürettikleri ZnO ince filmlerin yüzey morfolojilerinin kıvrımlı ağaç köklerine benzer bir yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Şekil 6.16'te ZnO nanopartikül kıvrımlı yapısının ağaç kökü dallarına benzetildiği görüntü bulunmaktadır. Bu yapının daha fazla görünür ışığı topladığı ve foto-uyarılmış elektronların daha kolay bir yol izleyebildiklerinden, verimliliğin artmasında etkin bir rol oynadığı bildirilmektedir [85].

0,5 M'lık solüsyon kullanılarak üretilen ince filmlerin morfolojisine bakıldığında (Şekil 6.13), tek kat kaplama durumunda yine 0,1 ve 0,3 M'lık kaplamalarda görülen kıvrımlı ağ yapısının mevcut olduğu görülmekle birlikte (Şekil 6.13(a)), kaplama sayısının artmasıyla yüzey morfolojisinde farklılıklar oluşmaya başlamıştır. Şekil 6.13(b)'de görüleceği üzere kaplama solüsyon konsantrasyonunun ve kaplama sayısının artmasıyla birlikte kıvrımların genişlikleri, yoğunlukları ve belirginliklerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 6.16. Ağaç kök dallarının şekline benzetilen ZnO kıvrımlı kaplama yapısının karşılaştırılması olarak adlandırılan yapı [85].

Karakteristik dalgalanmaların-kıvrımların yapısının ve boylarının film kalınlığına bağlı olduğu bildirilmektedir [83]. Kaplama sayısının 10 kata çıkması ile Şekil 6.13(c)'den de görüleceği üzere, nano boyutlu eş eksenli tanelerin daha yoğun olarak çekirdeklendiği, kıvrımlı yapıdan ziyade üzümü ya da tomurcuklu bir yapıya benzer şekilde bir araya gelip çekirdeklenip, büyüyen tanelerden oluşan bir morfoloji

şeklinde olduğu görülmektedir.

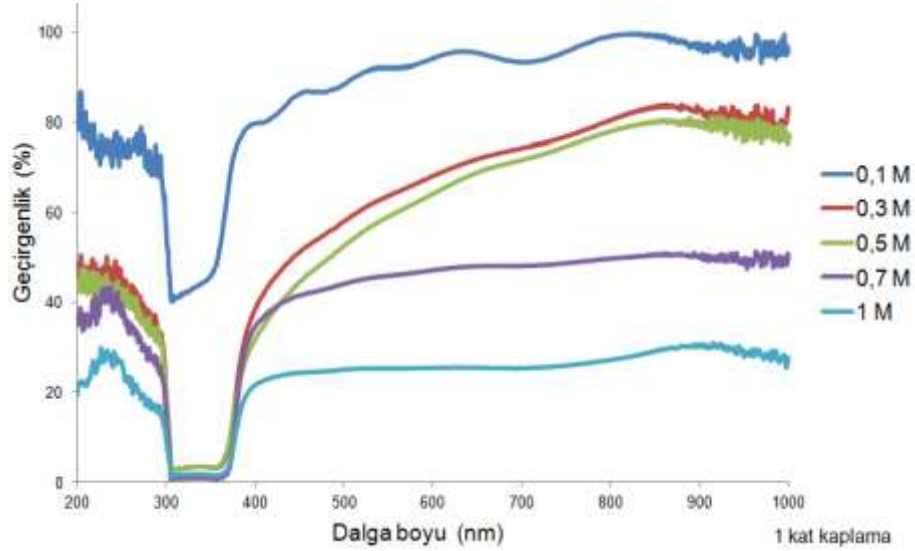
Şekil 6.14 ve 6.15'te verilen sırasıyla 0,7 ve 1 M konsantrasyonlara sahip solüsyonlar kullanılarak üretilen filmlerden elde edilen SEM analizlerinde de benzer durum söz konusudur. Konsantrasyonun ve kaplama sayısının artışı ile kıvrımlı alt tabakaların üzerine daha yoğun olarak çekirdeklenen taneler birleşmiş ve tomurcuklu bir morfoloji ortaya çıkmıştır.

6.1.6. ZnO ince film kaplamaların UV-Vis analizi

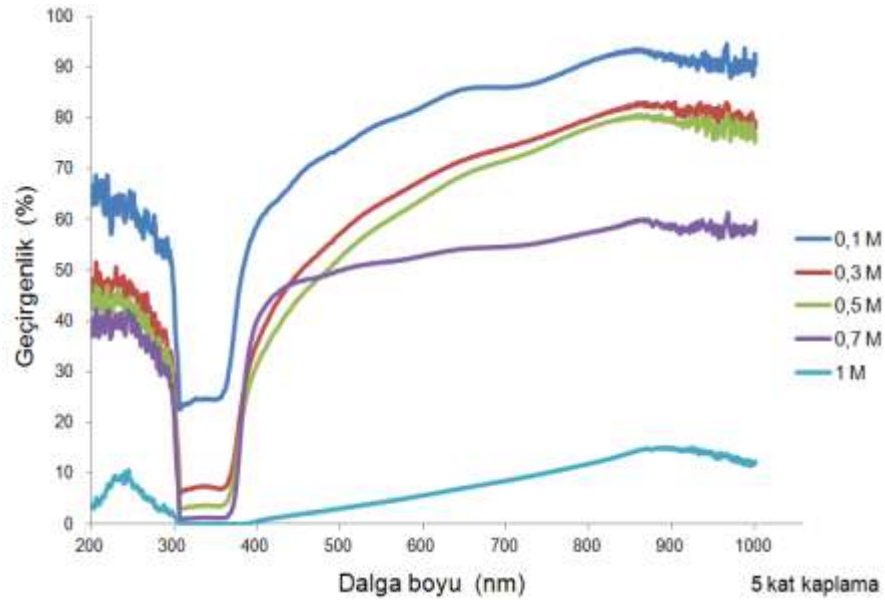
Üretilen ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla yapılan UV-Vis geçirgenlik analiz sonuçları, kaplama solüsyonu konsantrasyonuna ve kaplama sayısına göre karşılaştırmalı olarak Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19'da verilmiştir. ZnO ince filmlerin absorpsiyon sınırı valans ve iletim bantları arasındaki geçiş sebebiyle 300 ile 400 nm aralığında bulunmaktadır [86]. Grafikler incelendiğinde geçirgenlik spektrumunun 310-400 nm dalga boyu aralığında keskin absorpsiyon eğrisinin meydana geldiği görülmektedir. Görünür bölgede ZnO filmlerin geçirgenliklerinin solüsyon konsantrasyonuna ve kaplama sayısına bağlı olarak değiştiği anlaşılmaktadır. Grafikler incelendiğinde artan kaplama konsantrasyonuna bağlı olarak geçirgenlik değerlerinin azaldığı anlaşılmaktadır. 0,1 M konsantrasyona sahip solüsyon ile 1 kat olacak şekilde üretilen ince filmin yaklaşık % 95 geçirgenliğe sahip olduğu buna karşın 1 M'lık solüsyon ile üretilen filmin geçirgenlik değerinin yaklaşık % 25 değerinde olduğu görülmektedir.

Farklı uygulamalarda kullanılmak üzere üretilen ZnO ince filmlerde kaplama kalınlığı anahtar parametredir. Görünür bölge ışık geçirgenlik değerleri kaplanan filmin kalınlığına doğrudan bağlıdır [82]. Daha önce Şekil 6.9'da verilen film kalınlık grafiklerini incelediğimizde ürettiğimiz numunelerde solüsyon konsantrasyonunun artışı ile kaplama kalınlığının arttığını belirtmiştik. Yüksek kalınlığa sahip ZnO filmlerde beyazımsı bir görünümün meydana geldiği, optik geçirgenliğin düşmesinin sebebinin bu kalınlık artışı olabileceği bildirilmektedir. Film kaplamaların düşük geçirgenlik spektrum değerleri kalın film tabakası sebebiyle

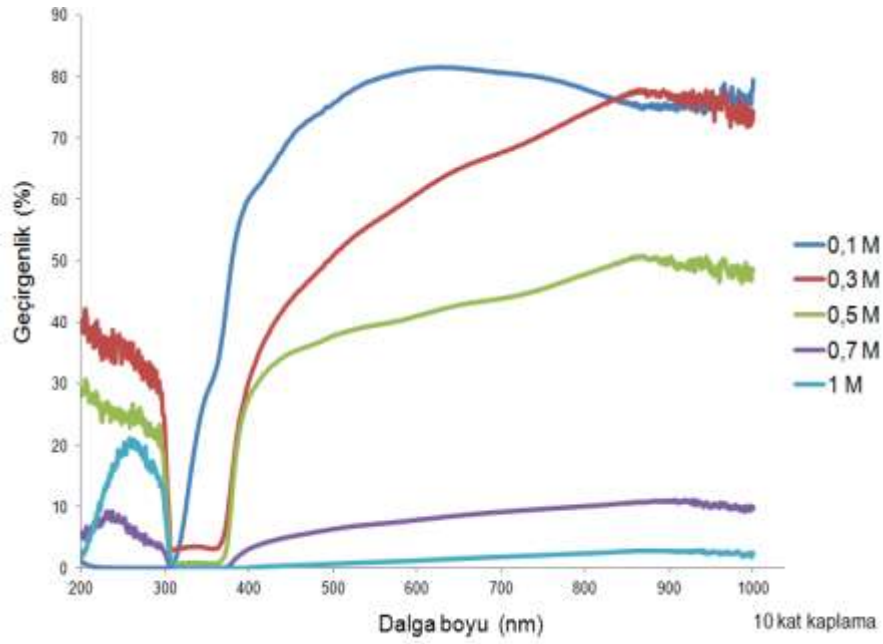
elde edilmektedir [82]. Benzer şekilde, kaplama sayısının artması sebebiyle artan film kalınlığı ile birlikte geçirgenlik değerlerinin yine azaldığı Şekil 6.20'den anlaşılmaktadır.



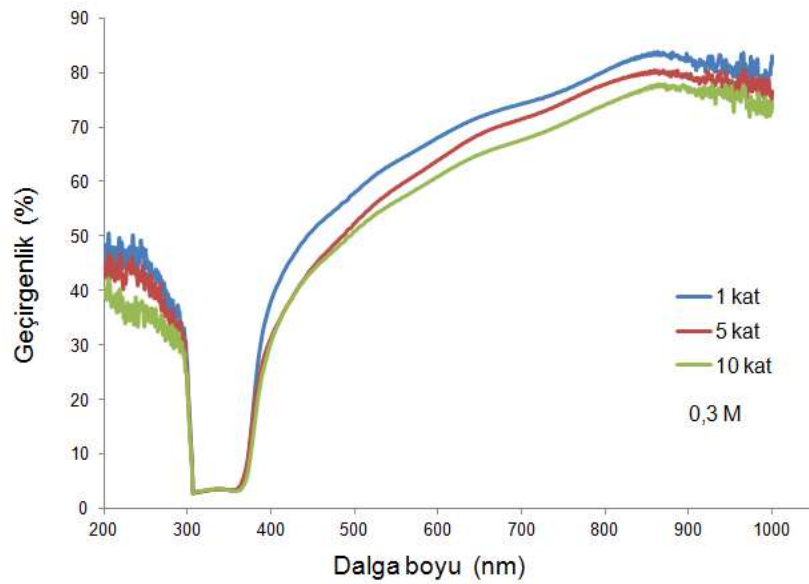
Şekil 6.17. 1 kat kaplama yapılarak üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının konsantrasyona göre değişimi .



Şekil 6.18. 5 kat kaplama yapılarak üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının konsantrasyona göre değişimi.



Şekil 6.19. 10 kat kaplama yapılarak üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının konsantrasyona göre değişimi.



Şekil 6.20. 0,3 M konsantrasyona sahip sol ile üretilen ZnO ince filmlerin geçirgenlik analiz sonuçlarının kaplama sayısına göre karşılaştırılması.

Ham ZnO'nun enerji bant aralığı değeri (E_g) 3,31 eV [87], diğer formlarının düşük sıcaklıklarda 3,44 eV ve oda sıcaklığında 3,37 eV olduğu [88], ancak ince film durumunda bu değerlerin film üretim parametrelerine göre değişebildiği bildirilmektedir [87].

Bant aralığı enerji değerleri başlangıç malzemesinin molaritesi ile önemli değişimler göstermektedir. Bunun yanı sıra kaplama süresi, altlık sıcaklığı, ısıtım işlem sıcaklığı vs gibi üretim parametreleri de enerji değerlerini etkilemektedir [86].

ZnO ince film kaplamaların enerji bant aralık değerleri referans [87]'de olduğu gibi hesaplanarak Tablo 6.3'de verilmiştir. Hesaplanabilen tüm değerler literatürde hesaplanan ZnO ince filmlerin enerji bant aralığı değerlerine yakın ya da benzerdir [86]. 1 M solüsyon konsantrasyonu ile 10 kat kaplama yapılarak üretilen numunenin enerji bant aralığı değeri grafiklerden yeterli ve kesin nokta bilgisi elde edilemediğinden dolayı hesaplanamamıştır. Enerji bant aralığı değerlerinde artan kaplama solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak azalma görülmüştür.

Tablo 6.3. ZnO ince filmlerin enerji bant aralığı (eV) değerleri.

Konsantrasyon (M)	Kaplama sayısı		
	1 Kat	5 Kat	10 Kat
0,1 M	3,529 eV	3,460 eV	3,981 eV
0,3 M	3,422 eV	3,385 eV	3,385 eV
0,5 M	3,418 eV	3,357 eV	3,333 eV
0,7 M	3,344 eV	3,348 eV	3,313 eV
1 M	3,333 eV	3,315 eV	-

6.1.7. ZnO ince film kaplamaların J-V analizi

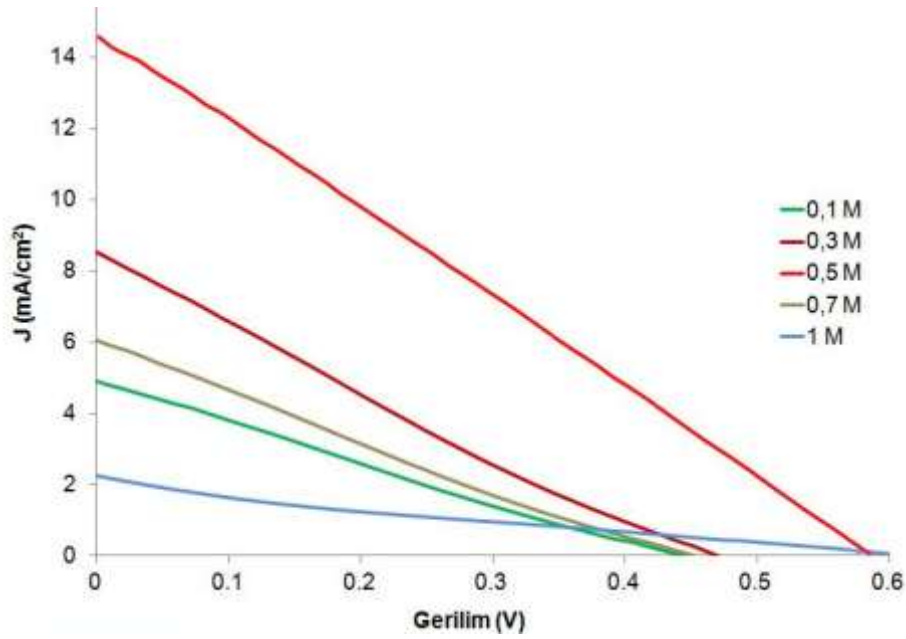
ZnO üretim parametreleri kaplama özelliklerini belirlediğinden ve üretilen kaplamalar da boya duyarlı güneş hücrelerinin önemli bir bileşeni olan çalışma elektrodu olarak kullanılacağından, üretim parametreleri direkt olarak hücre verimini etkilemektedir. Üretilen ZnO filmlerin kristalinite, geçirgenlik, morfolojik yapı, kalınlık gibi karakterizasyon sonuçlarına bakılarak sadece 5 kat kaplama yapılarak üretilmiş kaplamaların boya duyarlı güneş hücresi oluşturma prosesine dahil edilmesine karar verilmiştir. Kaplamaların seçilmesinden sonra boya duyarlı güneş hücresi oluşturma adımları uygulanarak ZnO ince film esaslı Güneş hücreleri elde edilmiştir. Üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin J-V analiz grafikleri Şekil 6.21'de, hücrelerin fotovoltajik değerleri ise Tablo 6.4'de verilmiştir.

Grafikler genel olarak incelendiğinde 1 M ve 0,1 M çözeltiler kullanılarak elde edilen kaplamaların kullanıldığı hücrelerin en düşük verim değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu düşük verim değerlerine 1 M durumunda kaplama kalınlığının fazla olması etkisiyle ışık geçirgenlik değerlerinin çok düşük olması, 0,1 M durumunda ise boya absorpsiyonu sağlamaya yetecek kadar kalın bir kaplamanın olmaması sebep olmuş olabilir. Foto-anotun artan kaplama kalınlığı istenmeyen bir durum olan elektron transfer mesafesinin artışına ve hücre performansının düşüşüne sebep olur [85].

En yüksek verim değeri 0,5 M konsantrasyona sahip solüsyon ile üretilen ZnO kaplamanın kullanıldığı hücrede elde edilmiştir. Optimum morfoloji ve optimum kalınlık değerlerinin bu bileşimde elde edildiği, ışık geçirgenliğinin iyi olduğu ve hücre veriminin literatür ile uyumlu olarak bu kompozisyona sahip hücrelerden elde edilen değerler ile yakın olduğu anlaşılmaktadır.

C. Justin Raj ve ark. [85] yaptıkları çalışmada, kıvrımlı-dalgalı bir yüzey morfolojisine sahip 5 µm kalınlığında bir ZnO kaplama ile oluşturdukları güneş hücresi ile 6,15 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,67 V açık devre voltajı, 0,47 dolum faktörü değeri ve sonuç olarak % 1,97 verimlilik gibi yüksek çevrim verimliliği ve üstün performans elde edildiği buna karşın kaplama kalınlığının 8 mikrona çıkması ile birlikte hücre verimlilik değerinin % 1,13 değerine düştüğü vurgulanmaktadır.

Kaplama kalınlığının artmasıyla foto-uyarılmış elektronun ilerleyeceği mesafe de artacağından hücre verimi kaplama kalınlığının artması ile olumsuz etkilenmektedir. Nano-kıvrımlı-dalgalı yapının ise verimlilik üzerine pozitif etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Bu performanstaki olumlu artışın birbirleri ile temasta olan kıvrımlı ağın elektron geçişi için kolay bir yol oluşturması, bunun yanı sıra poroz yapının daha fazla boya absorbe edebilmesi ve daha fazla elektrolit difüzyonuna imkan vermesi sebepleriyle fotoanotun üstün ışık-toplama verimliliği sonucu olduğu belirtilmektedir [85].



Şekil 6.21. 5 kat kaplama ile elde edilmiş ZnO filmler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin J-V grafikleri.

Tablo 6.4. ZnO ince film esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaiik performans değerleri.

Konsantrasyon (M)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0,1 M	0,435	4,852	24,681	0,522
0,3 M	0,466	8,524	22,716	0,903
0,5 M	0,589	14,581	25,618	2,203
0,7 M	0,495	6,070	30,126	0,906
1 M	0,397	2,273	24,742	0,243

6.2. Hidrotermal Yöntem ile Üretilen ZnO Nanoçubukların Karakterizasyonu

6.2.1. Nanoçubuk büyütme prosesi

Solüsyon esaslı üretimler genel olarak sulu çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmekte ve bu proses hidrotermal üretim metodu olarak adlandırılmaktadır. Hidrotermal yöntemler son yıllarda oldukça ilgi çekmekte ve yönlenmiş nanomalzemelerin üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanoçubuklar oksijen boşlukları sebebiyle diğer yöntemlerle üretilenlere göre daha fazla hatalı bölge içermektedir. İç hatalar barındıran nanoçubuklar geçiş metalleri ile katkılama yapılmadan da görünür ışıkta

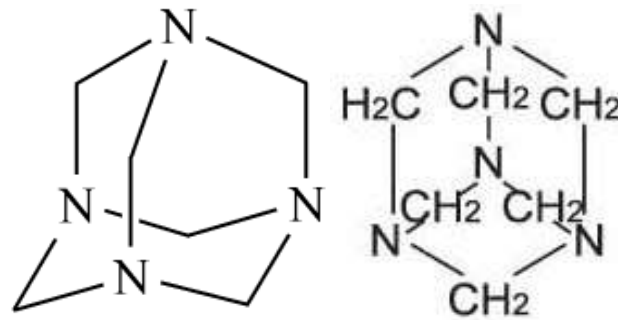
fotokataliz yeteneğine sahiptir [43].

Genel olarak hidrotermal yöntem ile bir altlık üzerinde dikey yönlenmiş ZnO nanoçubuk büyütülmesi prosesi için öncelikle ZnO ince film çekirdekleyici bir tabakanın mevcut altlık üzerine kaplanması gerçekleştirilir. Çekirdekleyici tabaka termodinamik bariyeri düşürerek ZnO nanoçubuk büyümesi için çekirdeklenmeyi teşvik eder. Bir diğer önemli adım NaOH ya da HMT (hegzamintilentetramin) gibi alkali bir reaktif ve Zn^{+2} tuzunun ($Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, vs.) sulu çözeltisinin başlangıç solüsyonu olarak kullanılmasıdır. Çekirdekleyici kaplanmış altlıklar bu sulu çözeltinin içerisine daldırılır, belirli sıcaklık ve sürelerde solüsyon içerisinde bekletilerek çekirdekleyici tabaka üzerinde nanoçubukların büyütülmesi gerçekleştirilir. Nihai adım olarak da kaplama işlemi sonrası büyütülen tabaka yıkanır ve kurutularak işlem tamamlanır [43].

Hidrotermal üretim prosesinde OH^- iyon kaynağı olarak kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), hegzamintilentetramine (HMTA), sodyum karbonat (Na_2CO_3), amonyak (NH_3) ve etilendiamine gibi çok çeşitli kimyasal bulunmaktadır. NaOH, KOH ya da Na_2CO_3 kullanıldığında üretim prosesi genellikle yüksek sıcaklıklarda (>100 °C) ve mutlaka otoklav içerisinde belirli bir basınçta gerçekleştirilmektedir. HMTA ya da NH_3 seçildiğinde ise proses sıcaklığı 100 °C'nin altında olur ve bu malzemeler atmosferik şartlarda çalışma imkanı sunar [43].

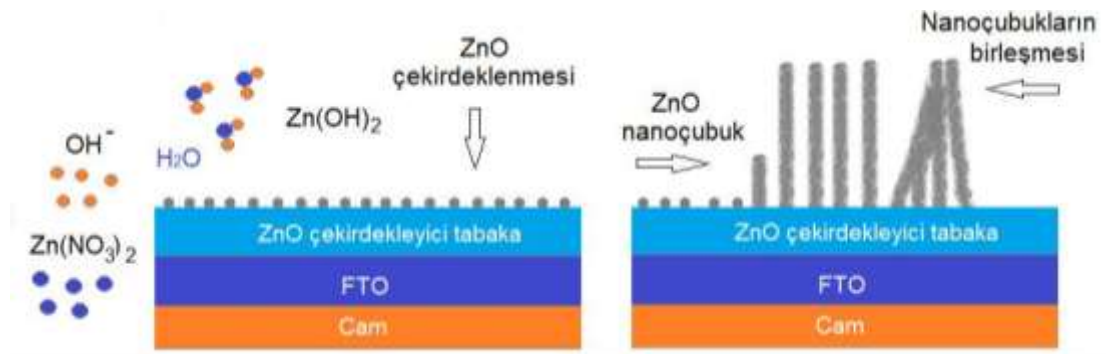
$Zn(NO_3)_2$ ve HMTA, ZnO nanoçubukların hidrotermal yöntem ile üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler içinde muhtemelen en yaygın kullanılan malzemelerdendir. $Zn(NO_3)_2$, ZnO yapımında gerekli Zn^{+2} iyonlarını sağlarken, solüsyondaki H_2O molekülleri de O^{-2} iyon kaynağı olmaktadır [89]. HMTA, iyonik olmayan halkalı tertiyer amine olarak da bilinmektedir (Şekil 6.22) [43, 89-91].

HMT ve Zn-Nitrat kombinasyonu başlangıç malzemesi olarak seçildiğinde ZnO nanoçubukların büyüme prosesi boyunca solüsyon içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [72-78].



Şekil 6.22. HMTA moleküler yapısı [89].

Şekil 6.23'de ZnO nanoçubuk büyüme mekanizmasının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 6.23. ZnO nanoçubuk büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.

HMTA'nın solüsyon içerisindeki tüm fonksiyonları tam olarak anlaşılmasına rağmen Lewis bazı gibi davranarak iki Zn^{+2} iyonu arasında bir köprü görevi üstlendiği bilinmektedir. Böylece würtzit ZnO'nun doğası gereği polar yüzeyleri boyunca hızlı büyümesinin yanı sıra, HMTA'nın da polar olmayan yan yüzeylerine bağlanmasıyla yan yüzeylere Zn^{+2} girişini engelleyerek [0001] yönünde anizotropik

büyümesi kolaylaşır. HMTA ayrıca zayıf bir baz ve pH dengeleyici olarak davranarak [43, 89-94] termal dekompozisyon esnasında OH^- iyonlarını yavaş yavaş serbest bırakarak ortam pH'sını ayarlar [43]. Katı bir molekül olup suda hızlıca hidrolize olarak denklemlerde gösterildiği gibi kademeli olarak HCHO ve NH_3 üretir ve moleküler yapısı ile ilişkili olan gerilim enerjisi serbest kalır. Bu kritik bir sentez prosesidir. Eğer HMTA çok hızlı hidrolize olursa çok kısa sürede çok büyük miktarda OH^- iyonu üretilir ki bu durumda solüsyondaki Zn^{+2} iyonları yüksek pH ortamından dolayı çöker. Dolayısıyla ZnO nanoçubuk büyüme prosesi durur.

(6.2), (6.3) ve (6.4) reaksiyonlarındaki HMTA dekompozisyonu ile açığa çıkan NH_3 'ün iki önemli görevi vardır. İlki $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oluşumu için gerekli bazik ortamı hazırlar. İkinci olarak ise Zn^{+2} iyonları ile koordine olur ve sulu Zn^{+2} iyonlarını stabilize eder. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ısıtma işlemi esnasında dekompozite olarak ZnO yapısını oluşturur. Tüm bu reaksiyonlar kesin bir dengededir ve başlangıç malzemesi konsantrasyonu, büyütme sıcaklığı, büyütme süresi gibi reaksiyon parametrelerinin ayarlanması ile kontrol edilebilir. Genel olarak başlangıç malzeme konsantrasyonu nanoçubuk yoğunluğunu belirlemektedir. Büyütme süresi ve sıcaklık ZnO nanoçubuk morfolojisini ve en-boy oranını etkilemektedir [89-91].

Solüsyonda homojen ve heterojen çekirdeklenme arasında bir yarış vardır. Heterojen çekirdeklenmenin aktivasyon enerji bariyeri homojen çekirdeklenmeye göre daha düşüktür. Bunun yanı sıra oluşan kristal-altlık arasındaki arayüzey enerjisi genellikle kristal-solüsyon arasındaki enerjiden düşüktür. Bu sebeplerle çekirdekleyici kaplanmış yüzeyler üzerinde heterojen çekirdeklenme ile büyüme görülmektedir. Bir diğer şekilde açıklanacak olursa homojen solüsyon içinde çekirdeklenmek yerine çekirdeklenme adımı geçilerek mevcut çekirdekler üzerinde büyüme tercih edilir. Dolayısıyla çekirdekleyici tabakanın önemi açığa çıkmış olur.

Çekirdekleyici tabaka, ıslak kimyasal yöntemler, daldırma/döndürme kaplama, PVD, ve CVD gibi ince film kaplama yöntemleri ile altlık yüzeyine kaplanabilmektedir. Çekirdekleyici tabaka ham malzemedan sıçratma ya da kolloidal kuantum nokta ile döndürme kaplama ZnO nanoçubuk üretiminde kritik olan çekirdekleyici üretiminde

yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir.

6.2.2. Üretim parametrelerinin ZnO nanoçubuk özelliklerine etkisi

Bu bölümde ZnO nanoçubuk üretimi, karakterizasyonu ve daha sonra ürünlerin boya duyarlı güneş hücresinde kullanılarak pil performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Üretim prosesinde önemli parametrelerden ikisi olan çekirdekleyici tabaka ve başlangıç solüsyon konsantrasyonunun nanoçubukların özellikleri ve dolayısıyla boya duyarlı güneş hücresi verimi üzerine etkileri çalışılmıştır. Çekirdekleyici tabaka ZnO'nun altlık üzerindeki çekirdeklenme prosesini önemli düzeyde etkilemektedir. Çekirdekleyici içerisindeki nanotaneler ve aktif çekirdekleyici bölgeler çekirdeklenmeyi ve ZnO kristal büyümesini hızlandırmakta ve ZnO nanoçubuk oluşumunu tetiklemektedir. Bununla birlikte çekirdekleyici tabaka ZnO kristalinitesini de geliştirmektedir. Boş ve düz yüzeylere sahip altlıklar üzerinde homojen çekirdeklenme meydana geleceğinden bu prosesin kristal büyümesine kıyasla çok daha yüksek enerji gerektirdiği bilinmektedir [95]. Aktif çekirdeklenme bölgelerinin bulunması termodinamik bariyeri düşürerek çekirdeklenme ve kristal büyümesi prosesini desteklemektedir [43, 95].

Çekirdekleyici tabaka üretim yöntemleri arasında çinko asetatın dekompozisyonu, döndürme/daldırma kaplama, sıçratma biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme gibi yöntemler sayılabilir. Çekirdekleyici tabakanın kaplama ile üretimi sonrası ısı işlem görmesi ZnO tanelerinin altlık ile adhezyonunu arttırdığı ve dolayısıyla kristal kalitesini etkilediği bildirilmiştir [94, 95]. Baruah ve Dutta'nın yaptıkları çalışmada ZnO çekirdekleyici tabakanın 350 °C sıcaklıkta ısı işlemi ile uniform ince film üretimi gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir [38]. Bu tez çalışmasında çekirdekleyici tabaka üretiminde kullanılan ısı işlem sıcaklığı 400 °C olarak seçilmiştir.

Çekirdekleyici tabaka olarak, 6.1 bölümünde aktarılan sol-jel yöntemi ile ZnO ince film üretimi prosesi esas alınmıştır. 0,5 molariteye sahip solüsyon kullanılarak daldırma kaplama yöntemi ile çekirdekleyici tabaka üretimi FTO kaplı cam altlık üzerine tek kat kaplama ve 5 kat kaplama olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

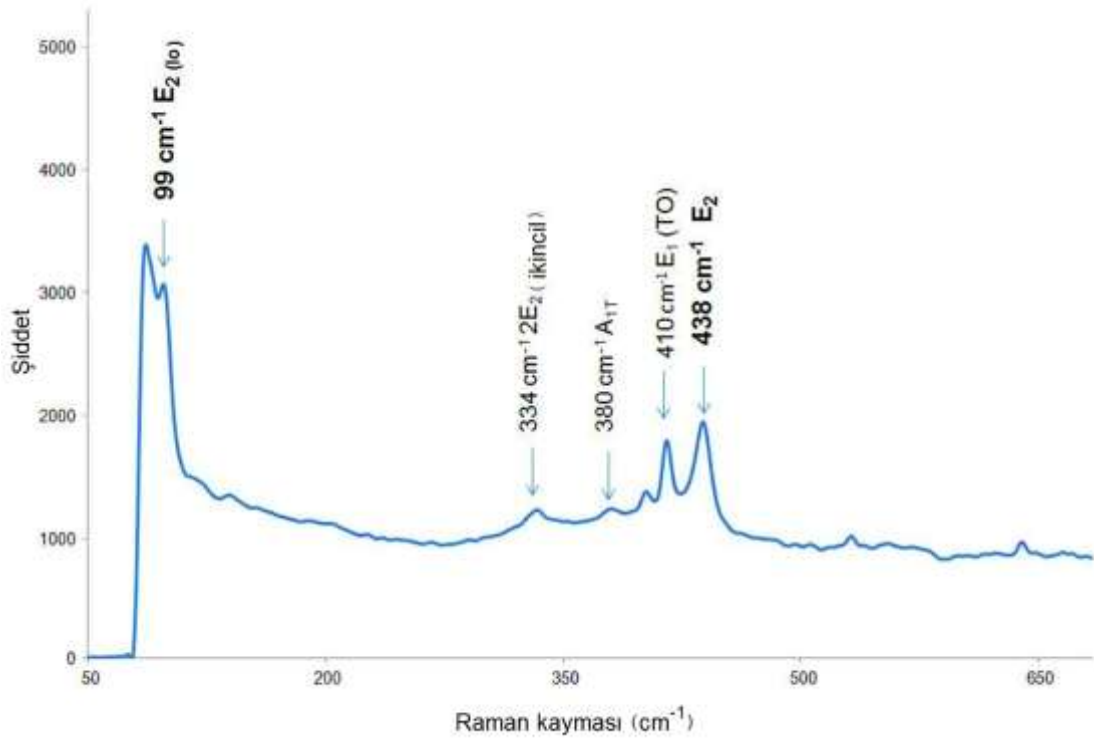
Çekirdekleyici kaplamaların SEM analiz sonuçları bir önceki üretim yöntemi bölümünde Şekil 6.13’de verilmiştir. Kaplamaların diğer karakterizasyon bilgileri ise daha önce aktarıldığından tekrara düşmemek adına verilmemiştir. Çekirdekleyici kaplama kalınlığının nano-çubuk üretim prosesine etkisinin incelenmesi amacıyla tek kat ve 5 kat olmak üzere iki farklı kaplama kalınlığında üretilen çekirdekleyici tabakaların üretimi gerçekleştirildikten sonra yüzeyler tekrar maskelenerek, nanoçubuk büyütülen alan hazırlanmış ve sonra hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubuk büyütme prosesi gerçekleştirilmiştir. Referans olması amacıyla çekirdekleyici tabaka kaplanmamış FTO altlık üzerine de aynı nanoçubuk büyütme prosesi uygulanmıştır.

6.2.3. ZnO nanoçubuk kaplamaların Raman analizi

0,05 M solüsyon kullanılarak üretilen ZnO nanoçubuklara ait Raman analiz grafiği Şekil 6.24’de verilmiştir. 99, 334, 380, 410 ve 438 cm^{-1} titreşimleri analiz sonuçları olarak elde edilmiştir. 99 cm^{-1} ve 438 cm^{-1} ’de elde edilen pikler, iyi kristalin yapıya sahip würtzit ZnO’nun bant karakteristiği olan E_2 (low) and E_2 (high) modlarıdır. E_2 simetrisindeki fononların, biri sadece oksijen atomları ile bağlantılı olan E_2 (high) ve diğeri Zn alt-latisinin titreşimi ile meydana gelen E_2 (low) olmak üzere iki E_2 simetrisi bulunmaktadır [96]. 334 cm^{-1} titreşimi $2E_2$ modu olup ikincil-düzen polar olmayan Raman spectrum karakteristiği olarak literatürde yer almıştır [43, 94]. 380 cm^{-1} titreşimi polar A_1 modu olarak adlandırılmaktadır [94], ZnO latisindeki bazı yapısal düzen/düzensizlik durumu sonucu bulunmaktadır. [43]. 410 cm^{-1} $E_1(\text{TO})$ modu ise polar latis bağ mukavemetini temsil eder [94].

6.2.4. ZnO nanoçubuk kaplamaların X-ışını analizi

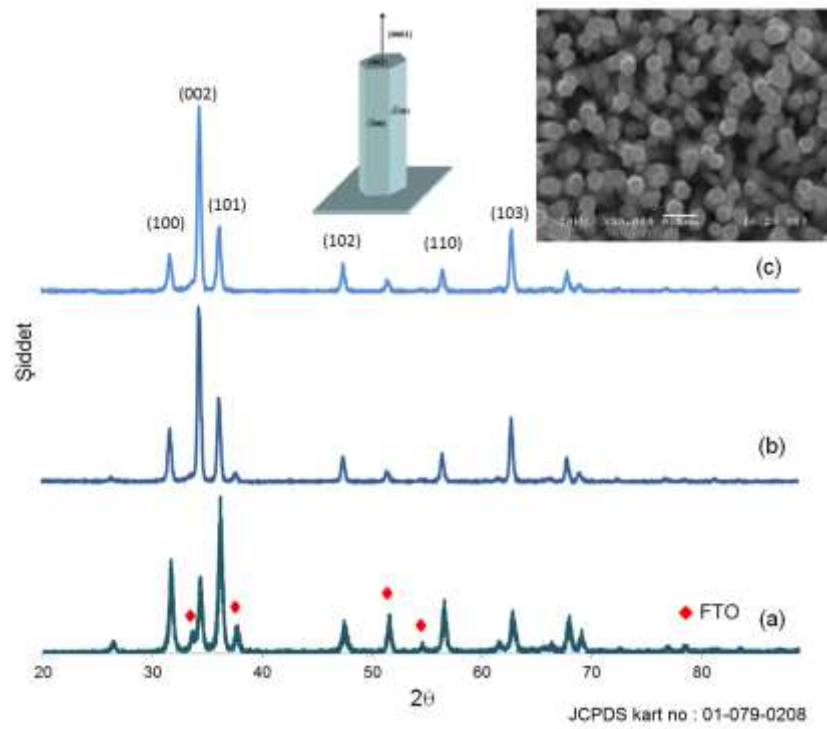
Şekil 6.25’de verilen XRD analiz grafikleri değerleri kullanılarak Scherrer formülüne göre hesaplanan ortalama kristal boyutları ise 62 (çekirdekleyici yok), 54 (tek kat) ve 48 nm (5 kat) şeklindedir. Çekirdekleyici tabaka kalınlığı değişimine göre üretilen ZnO nanoçubukların XRD analiz sonuçları genel olarak incelendiğinde



Şekil 6.24. ZnO nanoçubukların Raman analiz grafiği.

çekirdekleyici tabaka kalınlığının artmasıyla birlikte (002) pik şiddetinin arttığı, buna karşın (100) ve (101) piklerinin şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir.

Çekirdekleyici tabakaya bağlı olarak nanoçubukların (002) c-ekseninde tercihli olarak yönlendiği anlaşılmaktadır. Yönlenme, ZnO nanoçubukların önemli parametrelerinden biridir ve özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Çok sayıda araştırmacı çalışmalarında [89, 97, 99] çekirdekleyici tabakanın kalınlık, pürüzlülük ve kristal kalitesinin ZnO nanoçubukların yönlenmesi üzerine etkilerini göstermişlerdir. Ancak yine de yönlenmeyi etkileyen parametreler halen tam olarak anlaşılamamış ve çalışılmakta olan bir durumdur. Ghayour ve ark. [98] yaptıkları çalışmada, çekirdekleyici tabaka kalınlığının artmasıyla nanoçubukların yönlenmelerinin arttığı, kristalinite arttıkça da azaldığı bildirilmiştir. Bununla birlikte çekirdekleyici kaplamanın kalınlığının artması ile daha önceki bölümde verilmiş Şekil 6.8'de görülen ve FTO tabakasına ait olan piklerin de şiddetleri azalmıştır. Benzer sonuçlar literatürde çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda [97] da elde edilmiştir.



Şekil 6.25 ZnO nanoçubukların XRD analiz sonuçları: (a) çekirdekleyici kaplama olmayan altlık üzerine büyütülen nanoçubuklar, (b) tek kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülen nanoçubuklar, (c) 5 kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülen nanoçubuklar.

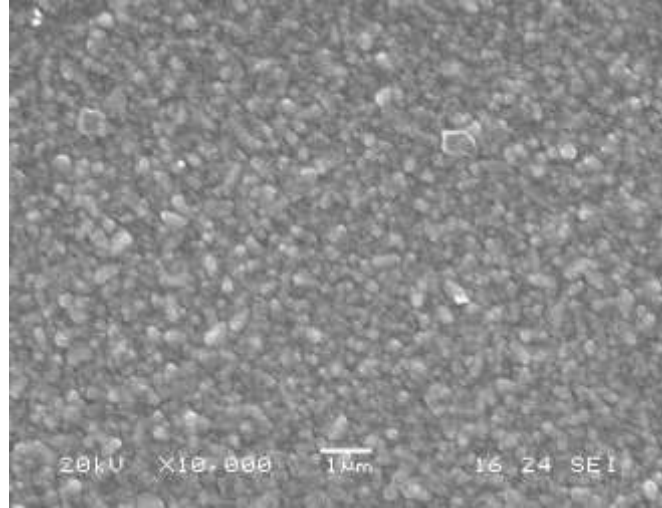
Ji ve ark. [97], farklı kalınlıklardaki çekirdekleyici tabakalar üzerine yaptıkları ZnO nanoçubuk üretimlerinde, kalınlığın artması ile doğru orantılı olarak (002) kırınım piklerinin şiddetinin de arttığını bildirmişlerdir. Kalın çekirdekleyici tabaka üzerine yaptıkları kaplamaların dikey yönelmelerinin iyi olduğu buna karşın ince çekirdekleyici tabakanın zayıf kristal karakteristiğine sahip olması sebebiyle üzerine büyütülen ZnO nanoçubukların da zayıf yönelme özelliğine sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

6.2.5. ZnO nanoçubuk kaplamaların SEM analizi

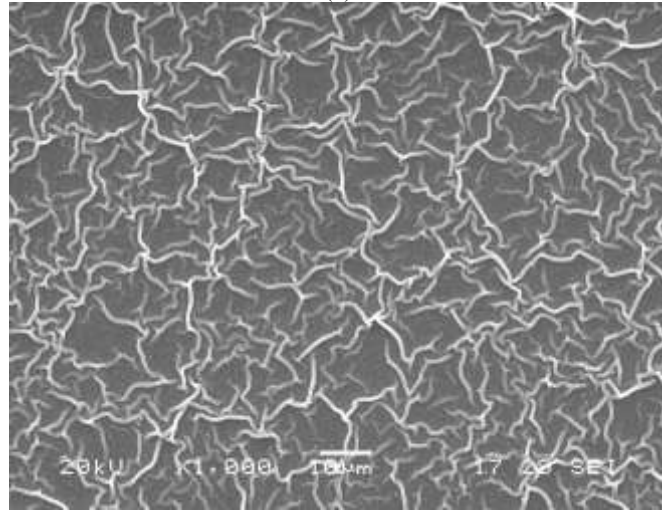
Çekirdekleyici tabakanın tekstür, kalınlık ve tane boyutu gibi özellikleri ZnO nanoçubuk kalitesini en çok etkileyen parametrelerdendir. Başlangıç maddelerinin konsantrasyonunun ZnO nanoçubuk büyümesi üzerine etkisi tartışılacak olursa; yapılan çalışmalarda ZnO nanoçubukların ortalama genişliklerinin artan konsantrasyon ile lineer olarak arttığı bildirilmiştir [43].

Şekil 6.26’da çekirdekleyici tabakaların, Şekil 6.27’de ise bu çekirdekleyici tabakalar üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların çekirdekleyici tabakaya bağlı olarak morfolojilerindeki değişim görülmektedir. Şekil 6.27(a), ZnO çekirdekleyici tabaka olmayan altlık üzerine ZnO nanoçubuk büyütme prosesi ile üretilen yapıları göstermektedir. Morfolojik yapı incelendiğinde büyüyen ZnO nanoçubukların lokal olarak ve az miktarda çekirdeklenip rastgele büyüdüğü ve dolayısıyla uniform bir kaplama yapısının elde edilemediği görülmektedir. Tek kat ZnO çekirdekleyici tabaka kaplı altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların SEM görüntüsü Şekil 6.27 (b)’de görülmektedir. ZnO nanoçubukların dikey yönden ziyade rastgele yönlerde uzadığı, yoğunluklarının ve nanoçubuk boylarının da çekirdekleyici tabaka olmadan elde edilen nanoçubuklara göre artmış olduğu gözlemlenmektedir. Çekirdekleyici olarak kaplanan ZnO ince film tabakanın kıvrımlı morfolojiye sahip olduğu bölüm 6.1.5’de daha önce aktarılmıştı. Nanoçubukların rastgele dağılımının bir sebebi çekirdekleyici tabakanın kıvrımlı morfolojiye sahip olması olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bir diğer sebebi ise Şekil 6.27’de verilen şematik büyüme modelleri ile açıklanabilir. Literatürde çekirdekleyici tabakanın nanoçubukların yönlenmesinde büyük rolü olduğu, tabaka kalınlığının artması ile birlikte ortalama yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve çubukların dikey yönlenmelerinin arttığı belirtilmektedir [98]. Bu çalışmada da benzer olarak ince çekirdekleyici tabakanın mevcudiyeti rastgele dağılımı teşvik etmiştir. Zayıf kristal karakteristiğine sahip ince çekirdekleyici tabaka zayıf yönlenme düzenine sebep olmaktadır. Buna karşın Şekil 6.26(c)’de görüldüğü gibi düzgün dikey yönlenmiş nanoçubuklar kaliteli kristalin yapıdaki daha kalın çekirdekleyici tabaka üzerinde elde edilebilir [97].

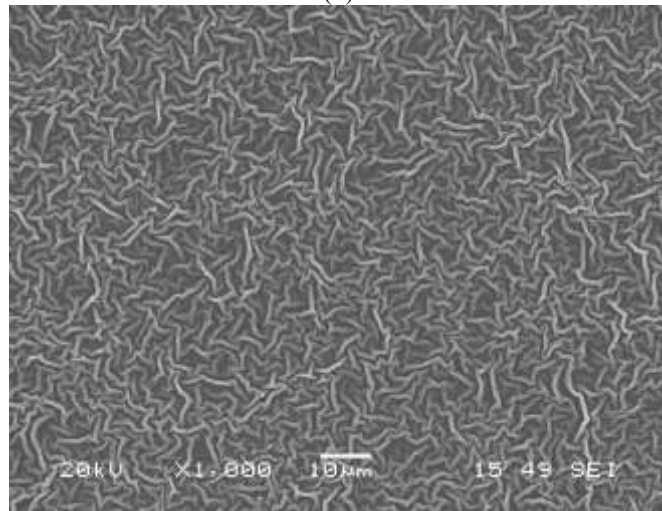
Tek kat çekirdekleyici kaplama üzerinde büyütülmüş ZnO nanoçubukların boyutsal ölçümü SEM yardımı ile belirlenmiş ve Şekil 6.29(a)’da verilmiştir. Görüntü incelendiğinde ölçüm yapılan nanoçubuğun ortalama genişliği 379 nm olarak ölçülmüştür ancak görüntüde mevcut olan diğer nanoçubuklar ile ölçüm yapılan çubuğun boyutları arasında oldukça büyük fark olduğu, uniform boyutsal bir dağılımın mevcut olmadığı görülmektedir.



(a)

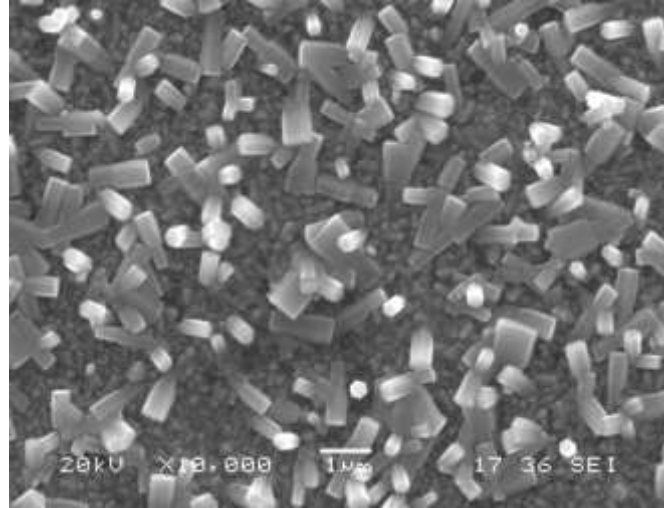


(b)

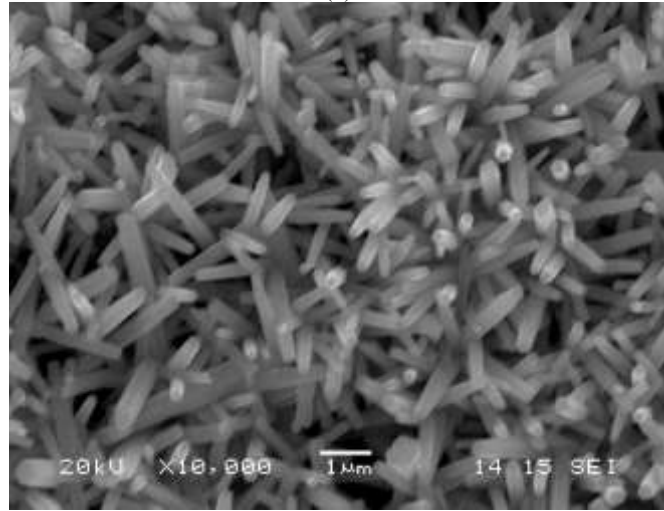


(c)

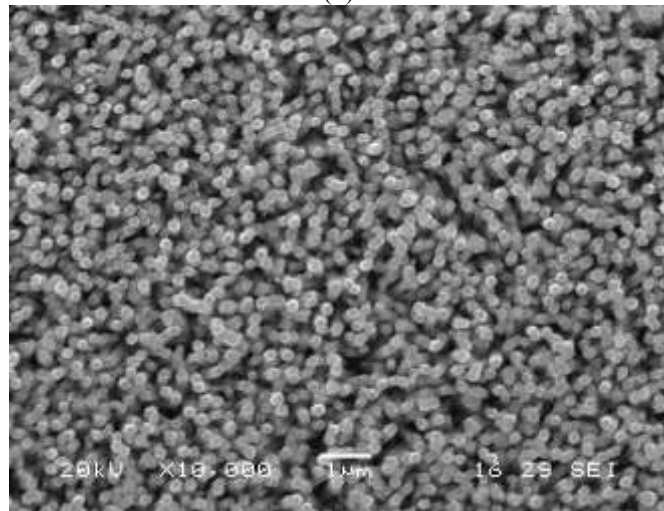
Şekil 6.26. ZnO ince film çekirdekleyici tabakaların SEM analiz görüntüleri a) FTO kaplı cam altlık (çekirdekleyici yok), b) 1 kat çekirdekleyici tabaka kaplı altlık, c) 5 kat çekirdekleyici tabaka kaplı altlık.



(a)

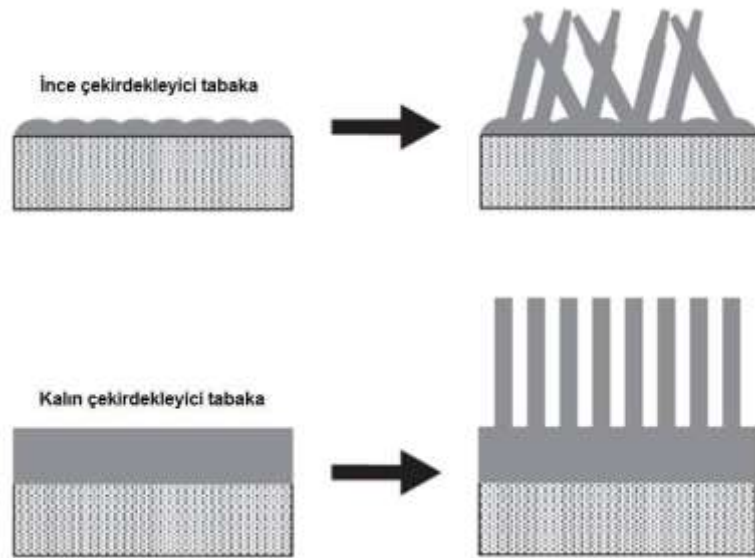


(b)

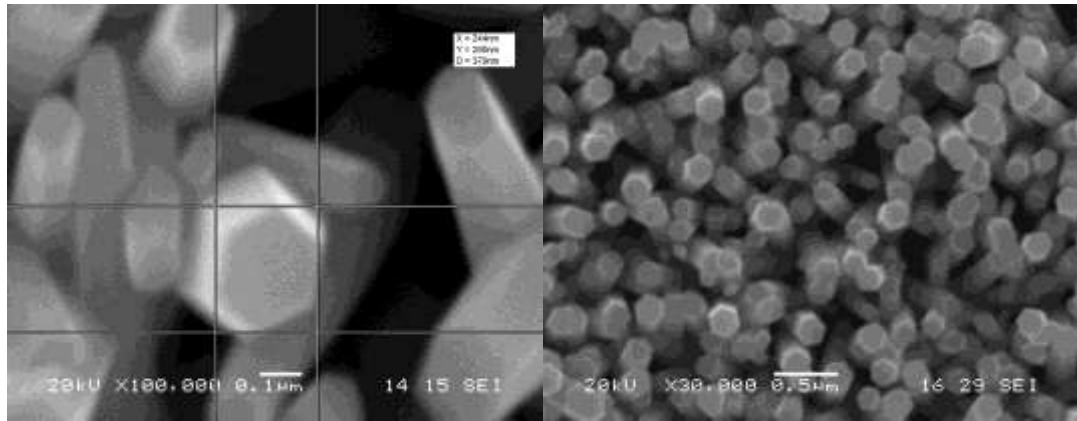


(c)

Şekil 6.27. ZnO nanoçubuk üretiminin çekirdekleyici tabakaya bağlı değişimini gösteren SEM analiz sonuçları. a) Çekirdekleyici tabaka kaplanmamış, b) 1 kat çekirdekleyici tabaka kaplanmış, c) 5 kat çekirdekleyici tabaka kaplanmış altlıklar ile elde edilen sonuçlar.



Şekil 6.28. Çekirdekleyici tabaka kalınlığının nanoçubuk büyümesi üzerindeki etkisinin şematik gösterimi [80].



Şekil 6.29. ZnO nanoçubukların yüksek büyütmelerde elde edilmiş SEM görüntüleri.

Şekil 6.29(b)'de görülen ise, 5 kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülmüş nanoçubukların daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüsüdür. Şekil incelendiğinde genişlik yaklaşık olarak 200-250 nm arasında bir boyut dağılımının olduğu, tek kat çekirdekleyici üzerindeki nanoçubuk kaplamalara kıyasla boyutsal olarak da uniform bir kaplama yapısı elde edildiği anlaşılmaktadır.

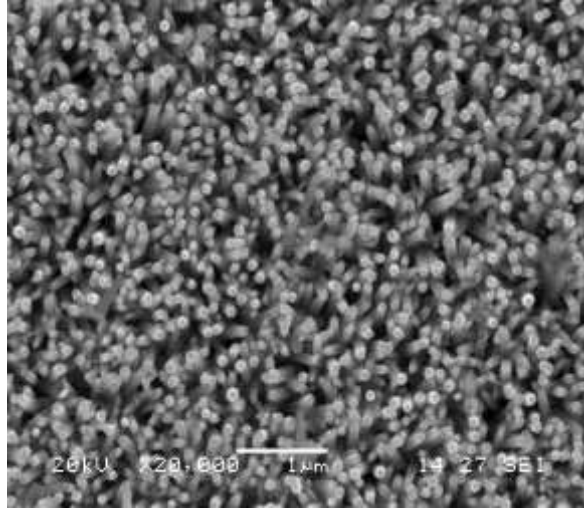
ZnO nanoçubuk üretiminde ürünün özelliklerini etkileyen parametrelerden biri de başlangıç malzeme konsantrasyonudur. ZnO nanoçubukların yoğunluk, uzunluk ve çapları üretim boyunca mevcut konsantrasyona bağlı olarak değişmektedir. Farklı konsantrasyonlarda üretim yapılırken incelediğimiz diğer parametre olan

çekirdekleyici tabaka değişkeni sabit tutulmuş tüm kaplamalar 5 kat çekirdekleyici tabakaya sahip altlık malzemeler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.30'da konsantrasyon 0,025, 0,05 ve 0,1 M olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonu kullanılarak üretilmiş ZnO nanoçubukların SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler genel olarak incelendiğinde düzgün dikey yönelmiş ZnO nanoçubukların varlığı görülmektedir. Konsantrasyonun değişmesi ile nanometre seviyesinden neredeyse mikrometre seviyesine geçiş gerçekleşmekte, artan konsantrasyon ile orantılı olarak, büyütülen nanoçubukların çaplarında ciddi artışlar meydana gelmiştir. Yüksek solüsyon konsantrasyonu, sıkı paket c-eksen yönelmeli mikro mertebesinde boyutlara sahip mikro-çubukların elde edilmesine sebep olur. G. Amin ve ark. [99] yaptıkları çalışmada, düşük molariteye sahip solüsyon ile üretim yaptıklarında 100 nm'nin altındaki boyutlarda nanoçubuk elde edildiği, buna karşın 4 M gibi yüksek konsantrasyona sahip çözelti ile çalışıldığında ise mikro boyutlu çubuklar elde ettiklerini ve bu çubukların birleşerek çok kristalli filme dönüştüklerini belirtmişlerdir. 0,005 M gibi çok düşük solüsyon konsantrasyonunda ise nanoçubuk üretiminin gerçekleştirilemediği bildirilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyon ile nanoçubuk boyutları arasında lineer bir ilişki söz konusudur.

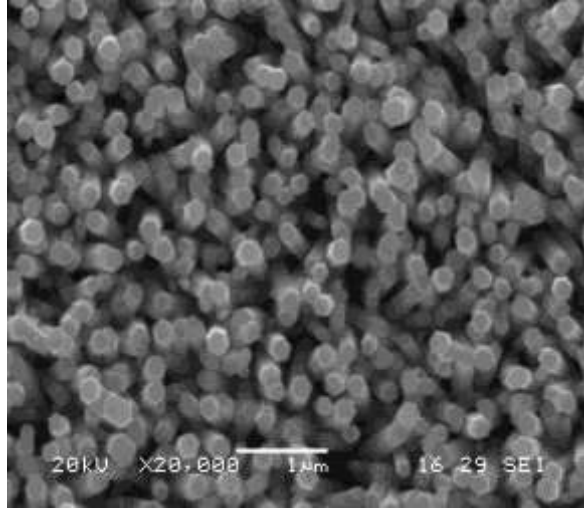
6.2.6. ZnO nanoçubuk kaplamaların J-V analizi

Hidrotermal yöntem ile farklı çekirdekleyici tabaka kalınlığına ve farklı konsantrasyonlara göre üretilen ZnO nanoçubuklar, boya duyarlı güneş hücresinde çalışma elektrodu olarak kullanılarak nanoçubuk esaslı boya duyarlı fotovoltaik performansları incelenmiştir. Güneş hücresinin üretimi prosesinde birinci adım ZnO nanoçubuk kaplamaların boya ile duyarlı hale getirilmesidir.

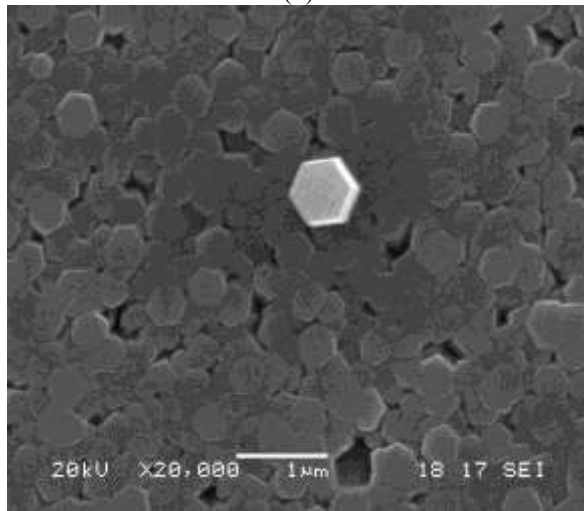
Boya adsorpsiyon işleminden sonra karşıt elektrot ile birleştirilip izolasyon sağlandıktan sonra araya elektrolit ilavesi ile birlikte hücre performans analizi için hazır olmaktadır. Nanoçubuk kaplamaların boya duyarlı güneş hücresi haline gelmesi için uygulanan üretim aşamalarının şematik gösterimi Şekil 6.31'de görülmektedir



(a)

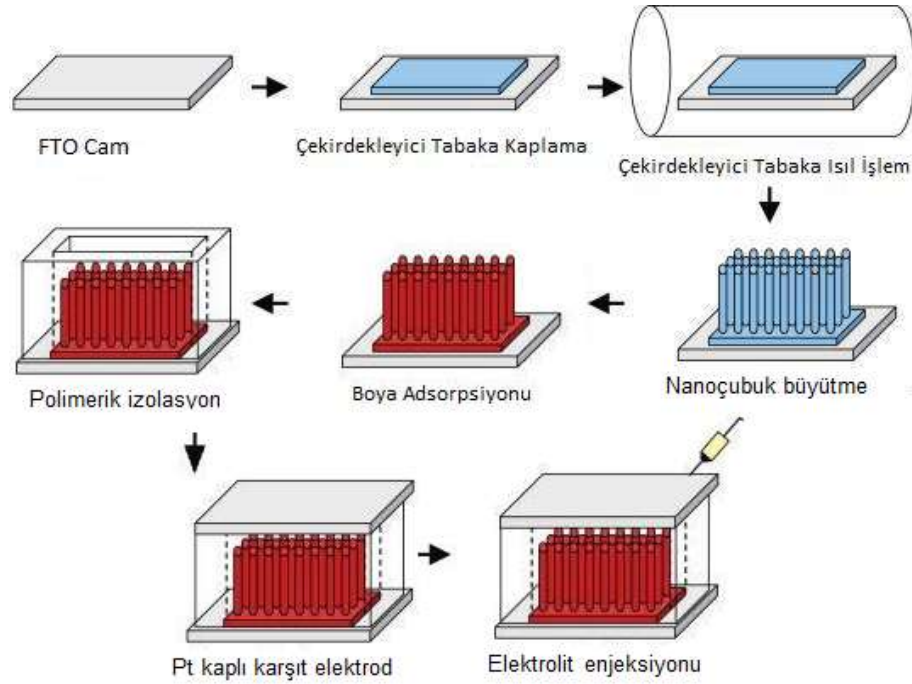


(b)



(c)

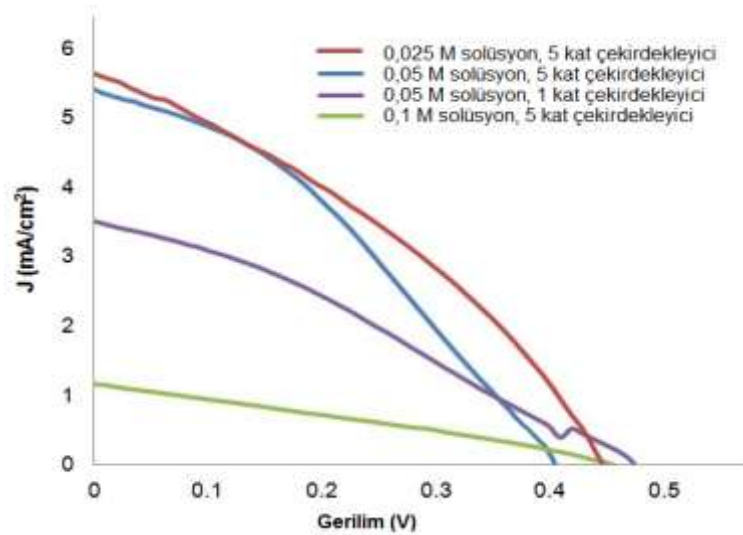
Şekil 6.30. Üç farklı konsantrasyonda üretilmiş ZnO nanoçubukların SEM analiz görüntüleri a) 0,025 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar, b) 0,05 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar, c) 0,1 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar.



Şekil 6.31. Nanoçubuk boya duyarlı güneş hücresi üretiminin şematik gösterimi [102].

Boya duyarlı güneş hücrelerinin üretimi tamamlandıktan sonra solar simülasyon yardımı ile standart deney şartlarında fotovoltaik ölçümler gerçekleştirilmiş ve sonuç grafikleri Şekil 6.32’de sunulmuştur. Tablo 6.3’de verilen performans değerleri incelendiğinde, 5 kat çekirdekleyici kaplama üzerine 0,025 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar kullanılarak üretilen güneş hücresinin en yüksek verim değerini sağladığı görülmüştür. $V_{oc} = 0,495$, $J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 5,87$, $FF \text{ (\%)} = 30,12$ olan hücrenin verim değerinin $\eta \text{ (\%)} = 0,906$ olduğu tespit edilmiştir. Ming-Hong Lai ve ark. [101] yaptıkları çalışmada, kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile ürettikleri ZnO nanoçubuk esaslı hücrelerin $J_{sc} = 3.96 \text{ mA/cm}^2$ kısa-devre akım yoğunluğuna ve $\eta \text{ (\%)} = 0,66$ enerji çevrim verimliliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Kanmani ve ark. [44] yaptıkları çalışmada ise, ZnO nanoçubuk esaslı boya duyarlı hücrenin kısa-devre akım yoğunluğu $J_{sc} = 5,64 \text{ mA/cm}^2$ ve çevrim veriminin $\eta \text{ (\%)} = 0,163$ olduğu bildirilmiştir. Literatüre genel olarak bakıldığında ZnO boya duyarlı güneş hücrelerinin verim değerleri TiO_2 boya duyarlı güneş hücrelerinin verimlerinden daha düşük değerlerdedir. 5 kat çekirdekleyici tabaka üzerine büyütülen ve 0,05 M’lık çözelti ile üretilen nanoçubukların performans değerleri $V_{oc} = 0,444$, $J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)} = 5,630$, $FF \text{ (\%)} = 34,64$ ve $\eta \text{ (\%)} = 0,866$ olarak elde edilmiştir. Yine 0,05

M'lık solüsyondan ancak tek kat çekirdekleyici kaplama üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların verim değerinin η (%) = 0,497 olduğu ve performansın neredeyse yarı yarıya düştüğü görülmektedir. Bu ani düşüşün sebebi tek çekirdekleyici tabakanın yeterli kalınlıkta olmaması ve altlık malzeme üzerindeki FTO tabakası ile muhtemel temas sonucu verimin düşmesidir. Tek kat çekirdekleyici tabakanın daha önce verilen XRD analiz sonucu (Şekil 6.8) göz önünde bulundurulduğunda altlıktan gelen FTO piklerinin varlığı bu yorumu kanıtlamaktadır. Bu durumun dezavantajı FTO ve nanoçubuklar arasında mevcut heterojen arayüzeyle ki bu durum da elektron saçılımına sebep olmaktadır. Nanoçubuk esaslı bu tür güneş hücrelerinde daha yüksek performans değerleri elde etmek için FTO ve ZnO nanoçubukların arasındaki arayüzeyin elimine edilmesi gerekmektedir [101].



Şekil 6.32. ZnO nanoçubuk kaplamalar kullanılarak üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin J-V analiz sonuçları.

Tablo 6.3. ZnO nanoçubuk esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaiik değerleri.

Konsantrasyon (M)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0,025 M - 5 kat çek.	0,495	5,870	30,12	0,906
0,05 M - 5 kat çek.	0,444	5,630	34,64	0,865
0,05 M - 1 kat çek.	0,469	3,490	30,31	0,497
0,1 M - 5 kat çek.	0,452	1,316	28,55	0,299

6.3. Homojen Çöktürme Yöntemi ile Üretilen ZnO Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Nano partiküllerin sentezi, yapısal özellikleri, alışılmadık fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanlarda oldukça ilgi çekici olmaya devam etmektedir [1]. Nanoboyutlu ZnO toz üretimi için homojen çöktürme yöntemi birçok çalışmada kullanılmıştır [9, 13, 32, 102].

Çökeltilerin morfolojisi kontrol edilmesi gereken temel parametrelerden biridir. Aynı başlangıç malzemesinin örneğin konsantrasyon gibi bir değişimi farklı kimyasal kompozisyonda ve morfolojine ürünlerin elde edilmesine sebep olmaktadır. Çözelti içerisindeki çekirdeklenmeden sorumlu ön maddeler olan bileşiklerin de nihai partikül büyümesinden sorumlu olduğu bilinmektedir [102].

Çinko bileşikleri katyonun tek bir oksidasyon adımında oluşması ve Zn^{+2} 'nin kolay kolay hidrolize olmaması sebebiyle kristallenme ve oluşum mekanizmasını araştırmaya uygun bir malzemedir [102]. ZnO, çinko klorid, çinko asetat [9] hidroksitler, karbonatlar, asetatlar ve oksalatlar gibi bileşiklerinden ayrıştırılarak sulu çözeltilerinden çöktürülebilmektedirler [102].

Sulu ortamda Zn^{2+} iyonlarının hidrolizi ile ZnO partiküllerinin oluşumu karmaşık bir mekanizma ile açıklanmaktadır. Zn^{+2} iyonları ve OH^- iyonları arasında solüsyonun pH'sına bağlı olarak birçok çok değerlikli katyonik ürün oluşabilir. Bununla beraber ZnO partiküllerinin çöktürülmesi pH, sıcaklık ve diğer sentetik metotlara bağlı olarak genellikle $Zn(OH)_2$ ya da $Zn(OH)_4^{-2}$ iyonları şeklinde olduğu belirtilmektedir. $Zn(OH)_2$ formundan ZnO büyümesinin genellikle çözünme-yeniden çökme mekanizması esnasında meydana geldiği ileri sürülmektedir [15].

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan çinko asetat hidroliz boyunca su ile tepkimeye girerek aşağıdaki reaksiyonu ortaya çıkarmaktadır [16]:



ve ZnO aşağıdaki reaksiyona göre oluşacaktır [16, 103]:



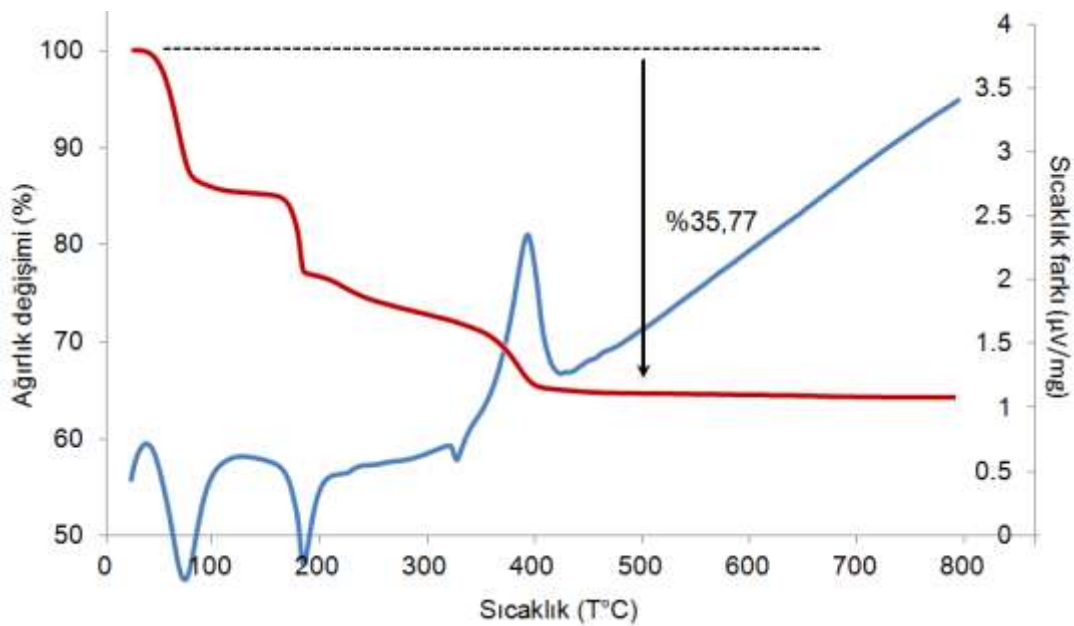
Oksijen havadan alınmaktadır.

Kontrollü çöktürme, tekrar edilebilir ürün özellikleri ile ZnO üretiminde sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir. Yöntem, partiküllerin büyümesini kontrol eden bir indirgeyici yardımıyla çinko tuzu çözeltisinden belirtilen boyutlara sahip ZnO ön-çökeltilerinin hızlı ve spontane çökmesinden oluşmaktadır. Bir sonraki adımda ısı işlem ile nihai ürüne ulaşılır. Çökeltme prosesi pH, reaksiyon sıcaklığı, konsantrasyon, ilave bileşiklerin konsantrasyonu ve süre gibi birçok parametre ile kontrol edilebilmektedir [9]. Örneğin solüsyonda pH 7,5'in çok altındaki değerlerde ise Zn(OH)₂ çökmesi için yeterli OH⁻ iyonunun varlığı mümkün olmayacağından büyüme gerçekleşmez. pH değerinin artmasıyla birlikte Zn(OH)₂ oluşum hızı artar ki bu da solüsyondan homojen çöktürme prosesini arttırır [104].

Sagar ve ark. [46] yaptıkları çalışmada, MEA miktarının artmasıyla değişen sol pH değerinin ZnO filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkisini incelemişler, artan MEA oranı ile birlikte modifiye edilmiş sol pH değerinin 6,4 ten 10,6'ya kadar değiştiğini bildirmişlerdir. MEA ilavesiyle pH değerindeki değişim hazırlanan solüsyonun alkalın ya da bazik doğasındaki artışı açıkça göstermektedir. Bu artışın nedeni ise zayıf asit tuzlarının güçlü baz ortamında hidrolize olmalarına bağlanmaktadır. Bu çalışmada pH değeri 10 olarak tespit edilmiştir. Solüsyonların yüksek alkali doğasının da ZnO kristallerinin oluşumunun arttırılmasında yararlı olduğu bildirilmiştir. Ayrıca MEA ilavesi ile solüsyonun alkali doğası değişmekle birlikte nihai ürünün kristalin kalitesinin ve optik özelliklerinin de iyileştiği bildirilmektedir. Bunun sebebinin ise solün kuvvetli alkalın yapıya sahip olması ve MEA ilavesinin sol kararlılığını sağlayarak kontrolsüz hidroliz olayını engellemesi olduğu düşünülebilir.

6.3.1. ZnO nanotozların Termogravimetrik analizi

Homojen çöktürme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen Zn-esaslı tozların sıcaklığa bağlı olarak dekompozisyon davranışlarının incelenmesi için çökeltme işleminin ardından herhangi bir ısı işlem uygulanmadan önce termogravimetrik analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.33’de verilen grafik incelendiğinde, 800 °C sıcaklığa kadar işlem yapılan numunede yaklaşık olarak toplam %35,22 gibi bir ağırlık kaybı görülmüştür. $30\text{ °C} \leq T \leq 90\text{ °C}$ civarında fiziksel suyun, $180\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$ civarında ise kimyasal bağlı suyun ve diğer kimyasal uçucuların yapıdan uzaklaştığı ve hidroksitli bileşiklerin parçalanma reaksiyonu gösterdiği anlaşılmıştır. Benzer sonuçlar literatürde [105] de karşımıza çıkmaktadır. ZnO’ya tam dönüşüm reaksiyonu 400°C ve civarında tamamlanmakta ve bu sıcaklıktan sonra herhangi bir ağırlık değişimi görülmemektedir.



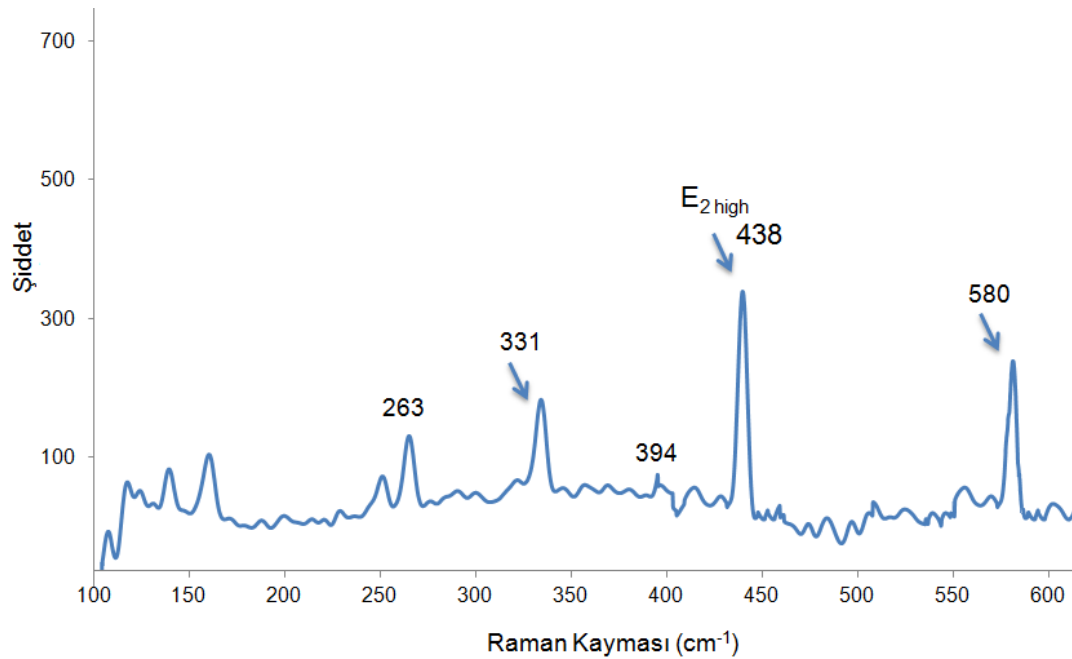
Şekil 6.33. Homojen çöktürme yöntemi ile üretilen tozların termogravimetrik analiz grafiği.

Termogravimetrik analiz sonuçlarından Zn-esaslı tozlardan ZnO eldesi için 400 °C'nin uygun bir sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Literatürde çökeltme ile elde edilen Zn-esaslı tozların 350-600 °C gibi bir aralıkta kalsinasyon işlemine tabi tutuldukları bildirilmiştir [9]. Bu çalışmada fırın-ortam şartları da göz önünde bulundurularak

işlem sıcaklığı 500 °C olarak seçilmiş ve tozlara bu sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmıştır.

6.3.2. ZnO nanotozların Raman analizi

Kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen ZnO nanotozların Raman analiz grafiği Şekil 6.34’ de verilmiştir. Grafik incelendiğinde literatürde karakteristik vürtzite fazını temsil eden 438 cm^{-1} ’deki E_2 titreşim modunun bu çalışmada üretilen ZnO tozlarının grafiğinde de mevcut olduğu ve bunun karakteristik vürtzite ZnO yapısının varlığının kanıtı olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

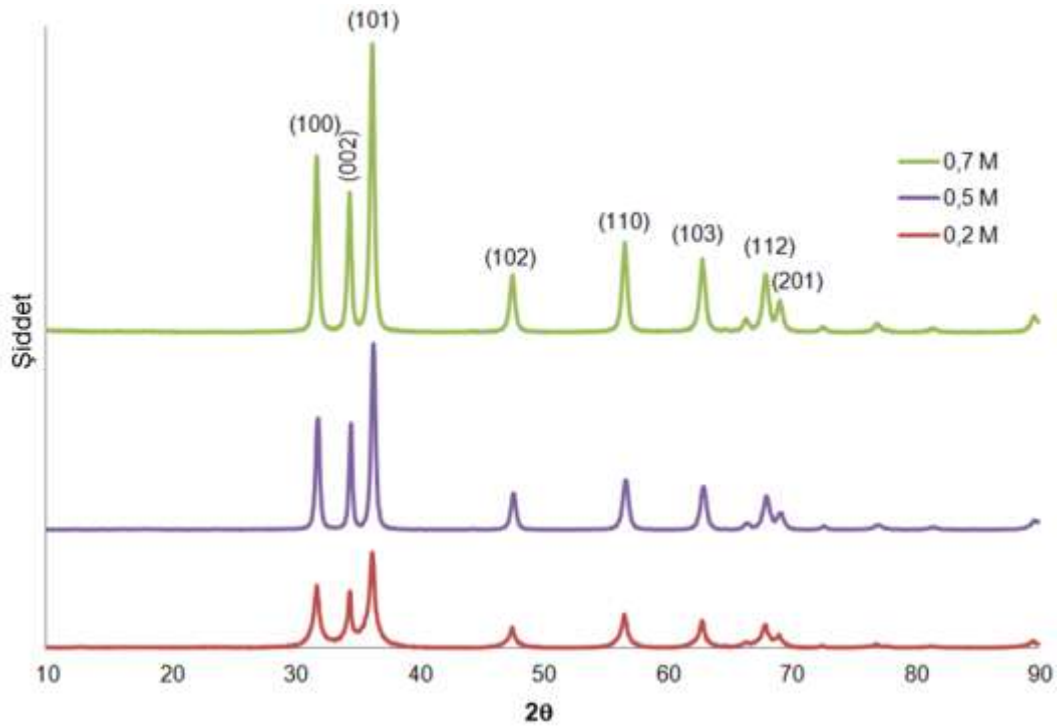


Şekil 6.34. ZnO nanoyapılı tozların Raman analiz sonuçları.

584 cm^{-1} değerinde bulunan kayma $E_1(\text{LO})$ piki olarak adlandırılmaktadır ve oksijen boşluğu gibi hatalı bölgelerin varlığını temsil eder [65]. Grafikte 580 cm^{-1} civarında bulunan pikin $E_1(\text{LO})$ kayması olduğu düşünülmektedir. Bu noktadaki kayma a-ekseni ve c-ekseni arasındaki yayılan fononlardan dolayı karışık simetri modu olan yarı-LO moduna atfedilmektedir. Eğer nanokristal tercihli yönelme gösteriyorsa bu yarı-LO modu frekansını etkilemektedir. Bu tür nano-boyutlu kristallerin mevcudiyeti düşük kristal kalitesine sebep olabilmektedir [16].

6.3.3. ZnO nanotozların XRD analizi

Üretimi gerçekleştirilen ZnO tozların XRD kırınımlarının solüsyon konsantrasyonuna göre karşılaştırılmalarının gösterildiği grafik Şekil 6.35 de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere üretilen tozlar çok kristalli yapıdadır ve pik pozisyonları bulk ZnO (JCPDS 01-076-0704) yapısı ile örtüşmekte olup herhangi bir ikincil faz görülmemektedir. (100), (002), (101) (102), (110), (103), (112) ve (201) yönlenmeleri kaydedilmiştir. ZnO yapısının baskın olarak (101) yönlenmesine sahip olduğu görülmekle birlikte değişen solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak pik şiddetlerinde değişim görülmektedir. Artan konsantrasyon ile pik şiddetlerinde artış meydana geldiği anlaşılmaktadır. Moazzen ve ark. [107] çöktürme yöntemi ile elde ettikleri ZnO tozlar üzerine yaptıkları çalışmada artan başlangıç malzemesi konsantrasyonu ile FWHM değerlerinin azaldığı, kristalinitenin ve tane boyutunun arttığı belirtilmiştir. Benzer olarak XRD kırınımları incelendiğinde, Tablo 6.4'den de görüleceği üzere FWHM değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak azaldığı, tane boyutunun ise arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.35. Farklı konsantrasyona sahip solüsyonlardan elde edilen ZnO tozların XRD kırınım analiz grafikleri.

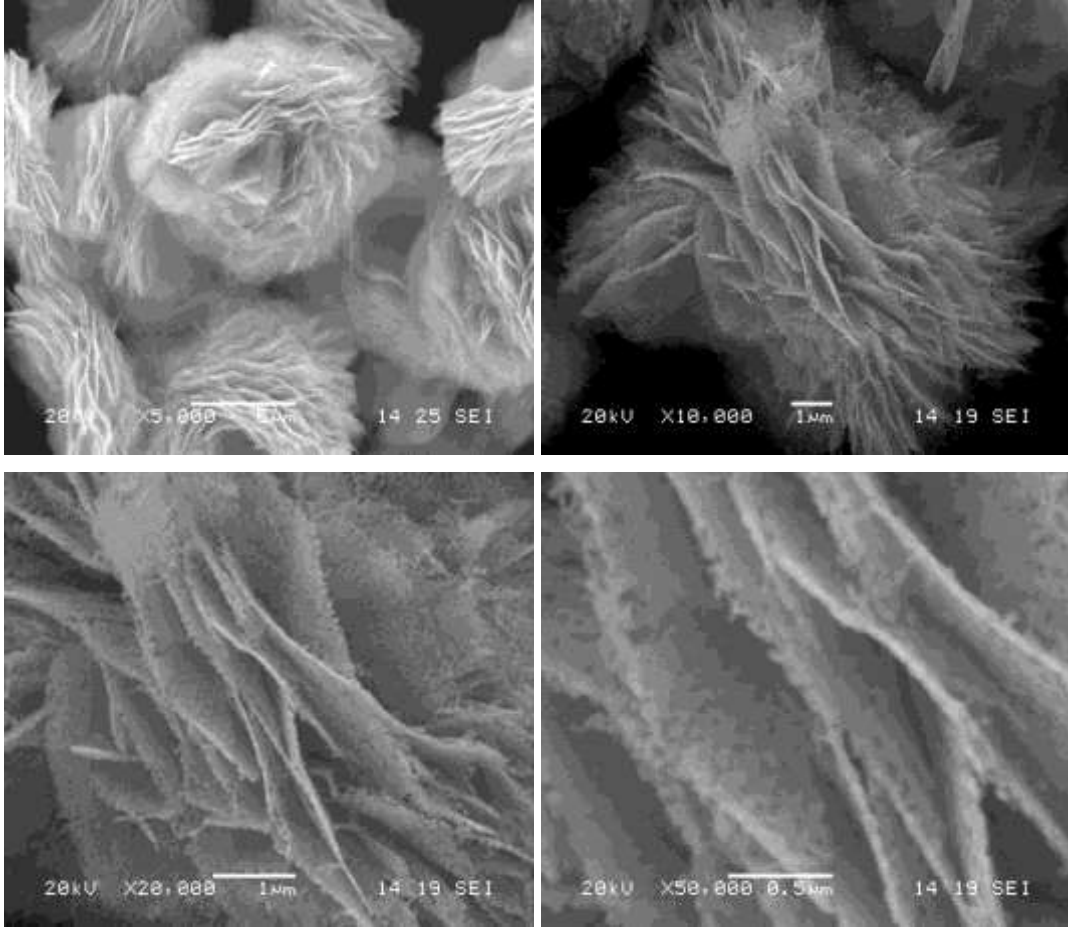
Tablo 6.4. Ortalama tane boyutunun ve (101) düzleminin FWHM değerlerinin konsantrasyona bağlı değişimi .

Konsantrasyon (M)	Tane boyutu (nm)	FWHM
0,2	28,12	0,495
0,5	30,4	0,425
0,7	40,07	0,403

6.3.4. ZnO nanotozların SEM analizi

ZnO nanoyapılı tozların SEM analizi görüntüleri Şekil 6.36, 6.37 ve 6.38’de verilmiştir. Analiz görüntüleri genel olarak konsantrasyon değişimine bağlı olarak incelendiğinde morfolojinin ve tane boyutlarının başlangıç solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Şekil 6.36’da verilen 0,2 M konsantrasyona sahip solüsyon ile üretilen ZnO tozlarının farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri incelendiğinde, tozların nano-yaprak benzeri bir yapıda olduğu görülmüştür. Spontane oluşan nanoyapıların malzeme büyüme mekanizmaları hakkında derin bilgi elde edilmesine imkan vermesinin yanı sıra ileri teknoloji ürünler için fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi konusunda farklı ve yüksek yüzey alanlı ZnO kristallerin elde edilmesine yol açmaktadır [67].

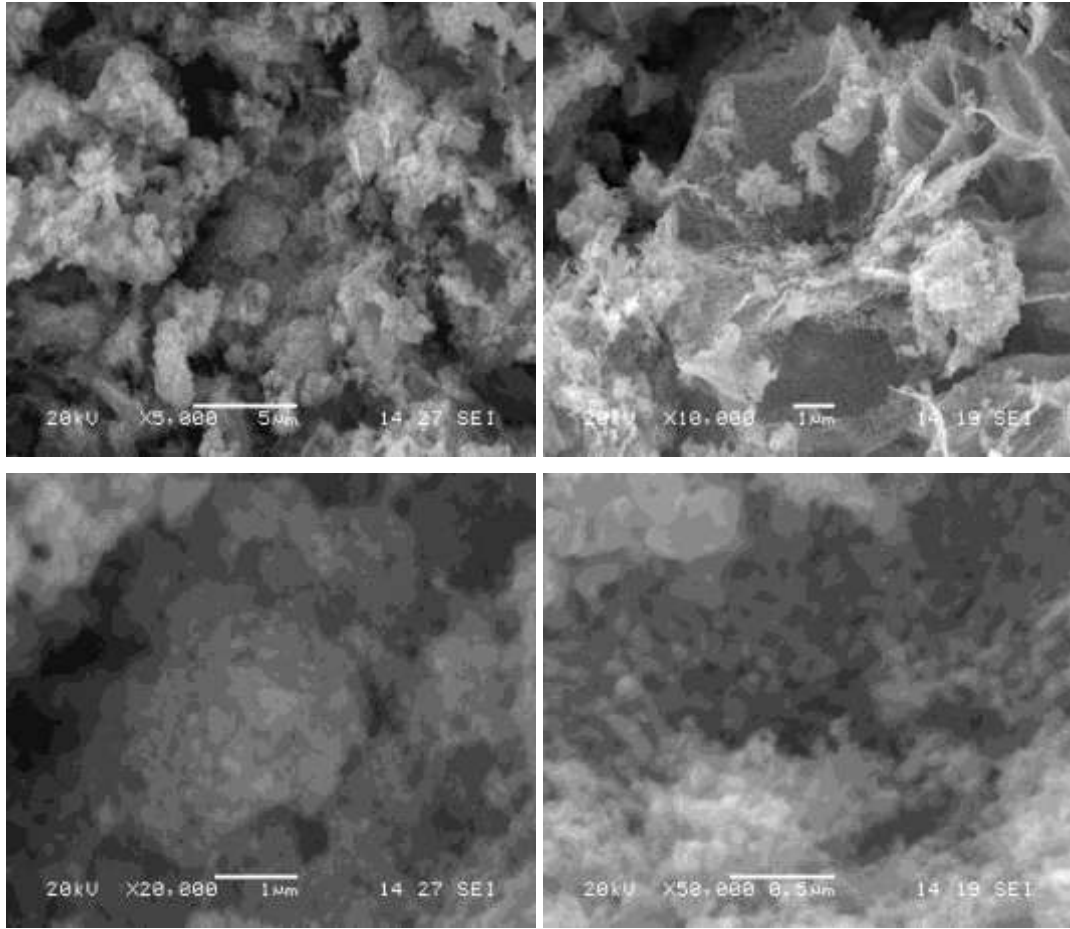
Fan ve ark. [67] ZnO nanoyapılar üzerine yaptıkları çalışmada O₂ ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulan ZnO dentritik nanoyapıların işlem sonunda nano-çiçek ya da nano-yaprak benzeri bir yapı oluşturduğu, bu çalışma ile benzer morfolojide ZnO yapılarının elde edildiği bildirilmiştir. Yüksek büyütmelelerde analiz görüntülerinde yaprak benzeri yapıların dümdüz bir levha şeklinde olmadığı, daha çok küresel nanotanelerin tek düzlemde dizilerek bir yaprak formu oluşturduğu görülmektedir. Şekil 6.37’de verilen 0,5 M solüsyon ile üretilen tozların morfolojilerine bakıldığında, yaprak formunun mevcut olmadığı ancak yine nanotanelerin yerel olarak yanyana dizilim gösterdiği ve kısmen aglomere olduğu görülmektedir.



Şekil 6.36. 0,2 M solüsyondan ile üretilen nanoyapılı ZnO tozların SEM analiz görüntüleri.

Şekil 6.38'de verilen 0,7 M'lık solüsyondan üretilen ZnO tozların artan konsantrasyona bağlı olarak tane boyutlarının da arttığı görülmektedir. Solüsyon içerisindeki $Zn(OH)_2$ ve diğer organik/inorganik bileşenlerin konsantrasyonu çekirdeklenme, büyüme hızı ve nihai morfolojiyi etkileyen en önemli parametrelerdendir. Başlangıç malzeme konsantrasyonu daha çok tane boyutunu kontrol etmektedir [95]. ZnO'nun izoelektrik noktası pH 9 civarındadır ve bu değerde Zn-esaslı partiküller negatif yüzey yüküne sahiptir. Konsantrasyona bağlı olarak asetat iyonlarının yüksek miktarda salınımı ile partiküller pozitif yüklenir. Bu durumda partiküller arası elektrostatik itme azalır ve partiküller kolayca aglomerasyona uğrar ve tane büyümesi gerçekleşir [108].

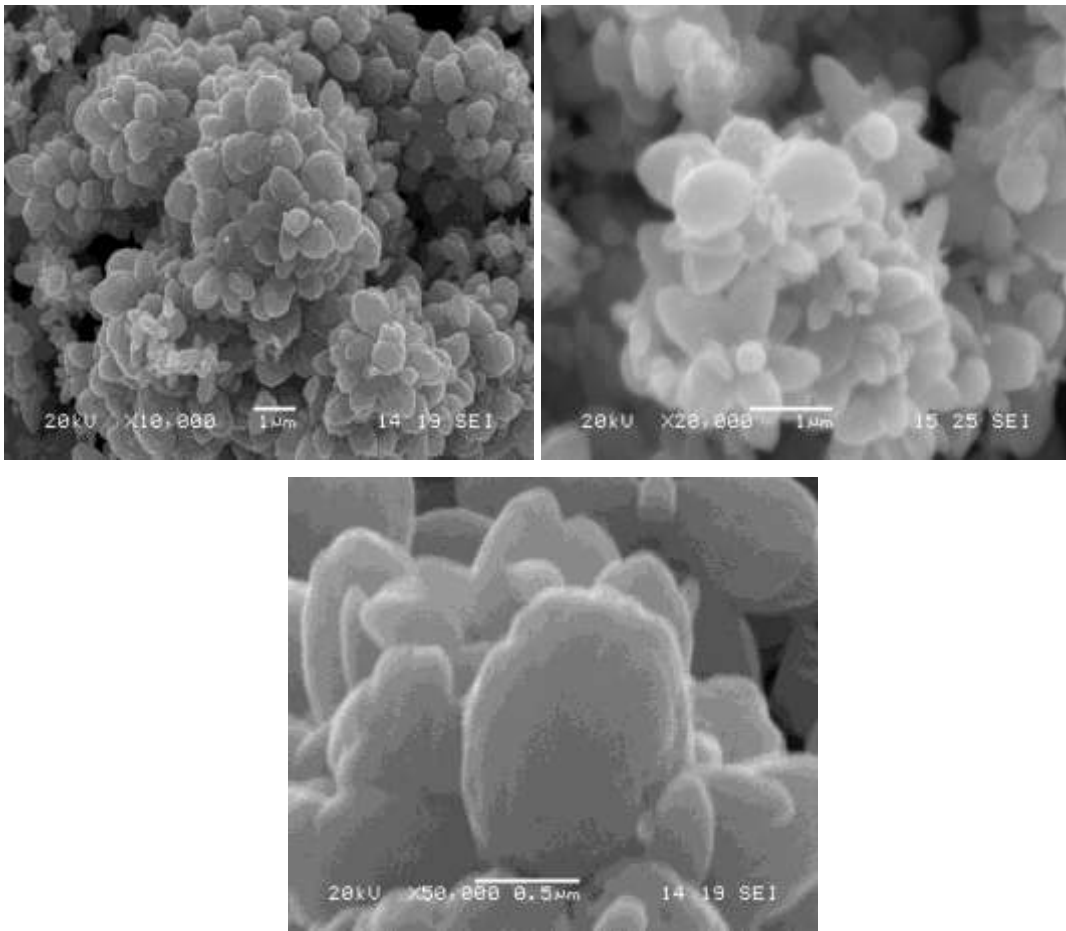
Şekil 6.38'de görülen yüksek büyütmelerdeki analiz görüntülerinde aslında ZnO tozlarının 0,1 μm 'den küçük aglomere olmuş yapılar olduğu ve ultra ince tanelerin



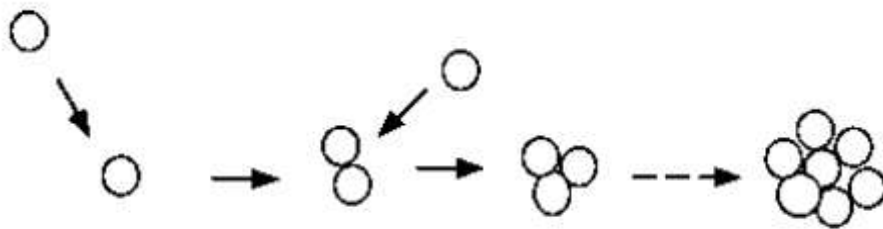
Şekil 6.37. 0,5 M solüsyondan ile üretilen nanoyapılı ZnO tozların SEM analiz görüntüleri.

birleşmesiyle meydana geldiği şeklinde de yorum yapılabilir. Bu ultra-ince nano tozların ısı işlem boyunca bir araya gelerek daha büyük bir tane oluşturdukları düşünülmektedir. Eğer konsantrasyon yüksek ise taneler arası çarpışma ihtimali yükselir. Bu durum ya agregasyona ya da birleşerek büyümeye sebep olur. İki tane birbirine yaklaştığı zaman Van der Waals bağ çekim kuvvetleri sıklıkla tanelerin birbirine yapışmasına sebep olur. Bu durum tek tek taneler içeren ve orijinal tane boyutuna göre büyük bir tane oluşuncaya kadar devam edebilir (Şekil 6.39). Bu proses agregasyon olarak adlandırılmaktadır [14]. Konsantrasyonun artmasıyla ve daha sonra da ısı işlemin etkisiyle birleşen taneler homojen olmayan boyutsal dağılım sergilemektedir. Literatürde [95] yüksek konsantrasyonlardaki reaksiyon modunun aslında düşük konsantrasyonlardaki reaksiyon modu ile benzer olduğu, dolayısıyla yaprak benzeri yapının yüksek konsantrasyonlardaki üretimlerde de görülebileceği bildirilmiştir. Ancak molaritenin artması yani yapıda Zn^{+2} kaynağının

artmasının yanısıra OH^- miktarının da artması anlamına gelmektedir. Bu durumda solüsyon içerisinde yüksek kaliteye sahip kristal oluşumu teşvik edilmekte ve çiçek ya da yaprak benzeri yapının değiştiği bildirilmektedir. Şekil 6.35’de analiz edilmiş XRD kırınım grafiklerinden de yüksek molariteye sahip tozların kristalin kalitesinin yüksek olduğu, bununla birlikte hesaplanan tane boyutlarının da düşük konsantrasyon ile üretilen tozlara göre yüksek olduğu bahsedilmiştir.



Şekil 6.38. 0,7 M solüsyondan ile üretilen nanoyapılı ZnO tozların SEM analiz görüntüleri



Şekil 6.39. Agregasyon olayının şematik gösterimi [104].

6.3.5. ZnO nanotozların J-V analizi

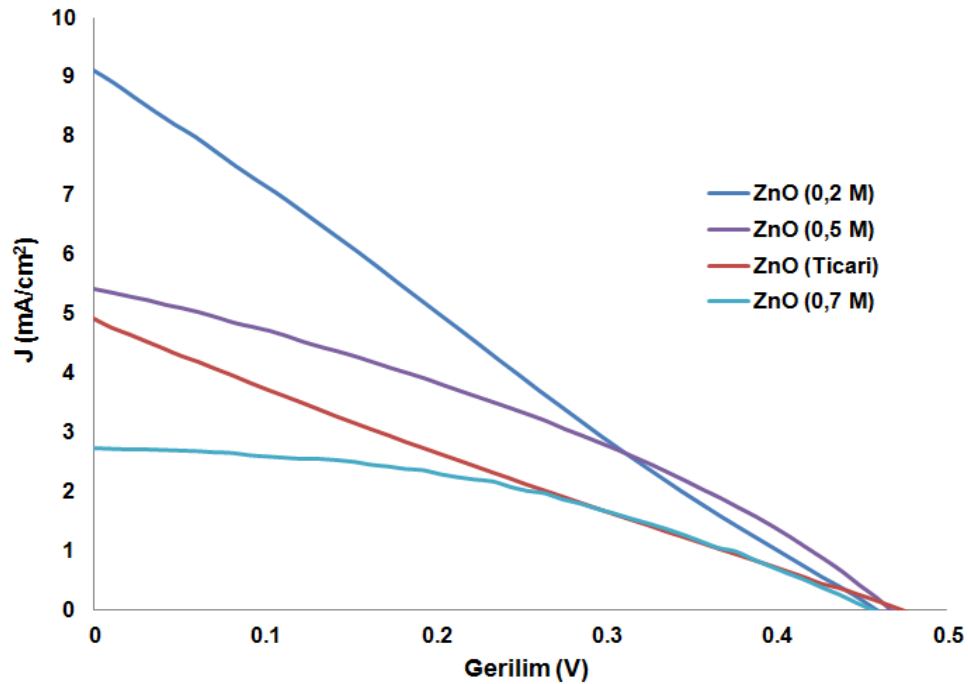
Farklı konsantrasyonlarına sahip Zn-esaslı solüsyonlardan homojen çöktürme yöntemi ile üretilen ZnO nanoyapılı tozların karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra boya duyarlı güneş hücresinde çalışma elektrodu olarak kullanılması amacıyla FTO cam altlık üzerine Dr. Blade yöntemi ile kaplanıp daha sonra boya ile duyarlı hale getirilme işleminin de ardından hücre birleştirilerek ZnO-nanotoz esaslı boya duyarlı güneş hücresi hazırlanmıştır. Ticari olarak satın alınan ZnO nanoyapılı tozlar da kontrol verisi olması açısından benzer işlemler uygulanarak güneş hücresinde kullanılmak üzere altlık üzerine kaplanmış, boya ile duyarlı hale getirildikten sonra güneş hücresi oluşturulmuştur.

Boya duyarlı güneş hücrelerinin üretimi tamamlandıktan sonra solar simülatör yardımı ile standart deney şartlarında fotovoltaiik ölçümler gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 6.40'da verilmiştir. ZnO nanotozlar kullanılarak oluşturulan güneş hücrelerinin Tablo 6.6'da görülen performans değerleri ve fotovoltaiik özellikleri incelendiğinde, V_{oc} (V) = 0,456, J_{sc} (mA/cm²) = 9,115, FF (%) = 24,39 ve η (%) = 1,150 değerleri ile en iyi verim değerine 0,2 M solüsyon ile üretilen nano-yaprak benzeri morfolojiye sahip tozların kullanılmasıyla oluşturulan hücrenin sahip olduğu görülmüştür. Nano-yaprak benzeri yapının yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla yüksek miktarda boya adsorbe edebilme imkanı sebebiyle hücre verim değerinin diğerlerine kıyasla yüksek olduğu düşünülmektedir.

Jiang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [109] ise N719 boyası kullanılarak duyarlı hale getirilen ZnO nanoçiçek benzeri tozlar kullanılarak ürettikleri güneş hücresinin verim değerinin %1,9 olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan bir başka çalışmada ise nano yaprak- nano çiçek benzeri yapıya sahip ürünler ile elde edilen güneş hücresinin η (%) = 0,3 verim değeri sağladığı ve bu değer in yine aynı çalışmada üretilen nanoküre (η (%) = 2,61) ve nanolevha (η (%) = 1,9) verim değerlerine kıyasla çok düşük bir değer olduğu vurgulanmıştır [44].

0,5 M solüsyon ile üretilen nanoyapılı tozlar kullanılarak oluşturulan boya duyarlı

güneş hücresinin performans değerlerinin V_{oc} (V) = 0,465, J_{sc} (mA/cm²) = 5,467, FF (%) = 33,59 ve verim değerinin de η (%) = 1,058 şeklinde olduğu tespit edilmiştir. 0,2 M nanoyaparak benzeri yapı ile üretilen güneş hücresi ile kıyaslandığında verim değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. Daha önce Şekil 6.35'de verilen XRD sonuçlarından 0,5 M'lık nanoyapılı tozun kristalinitesinin daha iyi olduğu, tane boyutu değerlerinden ise 0,2 M'lık toz ile tane boyutlarının birbirlerine yakın olduğu verileri göz önüne alındığında verim değerlerinin de birbirine yakın çıkması anlaşılabilir bir durumdur. Ancak 0,5 M'lık hücrenin FF ve V_{oc} değerlerinin 0,2 M'lık hücreye göre yüksek olmasına rağmen kısa devre akım yoğunluğu J_{sc} değerinin daha düşük çıkması sonucu verim değeri de etkilenmektedir. 0,5 M'lık hücrede FF'teki artış elektrottaki fotouyarılmış taşıyıcılar ve elektrolitteki tri-iyodid iyonları arasındaki rekombinasyon durumunun azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Aynı şekilde 0,2 M'lık hücrenin 0,5 M'lık hücreye kıyasla düşük V_{oc} ve FF değerlerinin hücrede rekombinasyon hızının yüksek olmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir. Diğer yandan J_{sc} Değerinin yüksek olması etkin boya adsorbsiyonunun olduğu ve elektron transferinin kolayca gerçekleştiğini göstermektedir [44].



Şekil 6.40. ZnO nanoçubuk kaplamalar kullanılarak üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin J-V analiz sonuçları.

Tablo 6.6. ZnO nanopartikül esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin fotovoltaik değerleri.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ZnO (0,2 M)	0,456	9,115	24,39	1,150
ZnO (0,5 M)	0,465	5,467	33,59	1,058
ZnO (Ticari)	0,472	4,899	23,38	0,540
ZnO (0,7 M)	0,457	2,732	41,25	0,515

Yüksek konsantrasyon ve aglomerasyonun etkisi ile hem büyük tane boyutu hem de kaba morfolojik özellikleri üretilen diğer tozlardan farklı olan 0,7 M solüsyondan üretilen tozlar kullanılarak oluşturulan güneş hücresinin en düşük verim değerini sağladığı tespit edilmiştir. Voc (V) = 0,457, Jsc (mA/cm²) = 2,732, FF (%) = 41,25 ve verim değerinin de η (%) = 0,515 olduğu kaydedilmiştir. Artan tane boyutu ile aktif yüzey alanı azalacağından boya adsorpsiyonunun azalması suretiyle yeterli ve etkin fotouyarılma gerçekleşmediği düşük Jsc değerinden anlaşılmakta ve bu sebeple hücre performansının diğerlerine kıyasla daha düşük elde edildiği düşünülmektedir. Ticari olan ZnO tozu ile birbirine yakın verim değerleri sağlamanın yanı sıra FF değerinin üretilen tüm tozlardan daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 6.35’de verilen XRD sonuçları ve FF değeri birlikte analiz edildiğinde aslında diğerleri ile kıyasla en iyi kristal kalitesine sahip olan bu tozların verim değerlerinin düşük çıkmasının sebebi konsantrasyona ve aglomerasyona bağlı olarak meydana gelen iri taneli yapının düşük boya adsorpsiyonuna sebep olması ve yeterli elektron transferinin sağlanamaması olarak yorumlanabilir.

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1. Genel Sonuçlar

Boya duyarlı güneş hücrelerinde fotoelektrot olarak kullanmak amacıyla Sol-jel yöntemi ile ZnO nanopartikül ince film kaplamaların, hidrotermal yöntem ile ZnO nanoçubuk kaplamaların ve homojen çöktürme yöntemi ile ZnO nanotozların farklı proses parametrelerine göre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Farklı parametreler kullanılarak elde edilen bu kaplamaların farklı karakterizasyon teknikleri ile fiziksel, kristalografik ve optik özellikleri incelenmiştir. Üretim parametreleri ve kaplama özellikleri arasında doğrudan bir ilişki söz konusudur. Başlangıç solüsyon konsantrasyonu, kaplama kalınlığı, çekirdekleyici kaplama gibi önemli üretim parametrelerinin ZnO nanoyapıların özelliklerine ve dolayısıyla ZnO esaslı boya duyarlı güneş hücrelerinin performansına etkileri üzerine kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde, temelinde aynı (solüsyon esaslı) ancak uygulamada farklı yöntemler kullanılarak üretilen kaplamaların birbirlerine göre avantaj ya da dezavantaj sağlayan farklı morfolojilere, farklı iç dinamiklere ve bununla birlikte bazı benzer özelliklere sahip oldukları, başlangıç malzemelerinin ve yöntem farklılıklarının sonucu olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir. Tüm sonuçlar Raman, X-ışınları, taramalı elektron mikroskobu ve solar simülatör sonuçları olmak üzere sırasıyla aktarılmıştır.

Raman analiz sonuçları incelendiğinde, Zn-O bağı temsil eden E_2 modunun solüsyon esaslı üç farklı üretim yöntemi ile üretilen tüm kaplamalarda görüldüğü ve böylece üretilen kaplamaların vürtzitik ZnO kristali olduğu teyit edilmiştir.

X-ışınları analiz grafikleri genel olarak incelendiğinde üretilen tüm kaplamaların çok kristalli yapıda olduğu ve ZnO vürtzit yapısının karakteristik piklerini ihtiva ettikleri herhangi bir empirüte, safsızlık ya da başka bir element içermediği tespit edilmiştir.

ZnO ince filmlerde; solüsyon konsantrasyonlarının değişimine bağlı olarak yönelme ve pik şiddetlerinde değişimler söz konusudur. ZnO ince film kaplamaların tekstür katsayısı hesaplamaları sonucu ile de teyit edildiği üzere (100) ve (101) düzleminde tercihli yönelme görülürken, ZnO nanotozlarda da ince filmlerden elde edilen sonuçlara benzer olarak (100) ve (101) yönelmesinin mevcut olduğu, artan solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak pik şiddetlerinde ve yönelme davranışında artış meydana geldiği tespit edilmiştir. ZnO ince filmlerde artan kaplama sayısına bağlı olarak da pik şiddetlerinde ve yönelmelerde artış meydana gelmiştir.

ZnO nanoçubuklarda; nanoçubukların büyütülmesinin çekirdekleyici tabaka kalınlığına önemli derecede bağlı olduğu, kalın çekirdekleyici tabakanın dikey olarak iyi yönelmiş ZnO nanoçubuklarının üretimine imkan verdiği ve nanoçubukların morfolojisi, yoğunluk ve boyutları gibi özelliklerinin çekirdekleyici tabakaya bağlı olarak da kontrol altında tutulabileceği anlaşılmıştır.

Çekirdekleyici kaplama kalınlığının nano-çubuk üretim prosesine etkisinin incelenmesi amacıyla tek kat ve 5 kat olmak üzere iki farklı kaplama kalınlığında üretilen çekirdekleyici tabakaya sahip altlıklar kullanılarak ZnO nanoçubuk büyütme prosesi gerçekleştirilmiş; tek kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların rastgele yönelmelere sahip olduğu buna karşılık 5 kat çekirdekleyici kaplı altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların (002) düzleminde dikey yönlendiği tespit edilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre çekirdekleyici tabaka kalınlığı arttıkça (002) tercihli yönelmesinin arttığı tespit edilmiştir.

XRD sonuçları kullanılarak ZnO ince filmler ve ZnO nanotozlar için hesaplanan tane boyutları genel olarak 20-50 nm arasında olduğu, artan başlangıç solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak tane boyutlarında artış meydana geldiği belirlenmiştir. ZnO nanoçubuklarda ise yine solüsyon konsantrasyonuna bağlı olarak nanoçubuk çaplarının arttığı tespit edilmiş, üretim parametrelerinin değişimine bağlı olarak

yaklaşık 30-500 nm aralığında boyutlara sahip nanoçubukların mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizler sonucu elde edilen görüntüler incelendiğinde tüm ZnO kaplamaların yüzey morfolojileri genel olarak incelendiğinde kaplamaların homojen olarak tüm altlık yüzeyini kapladığı, herhangi bir çatlak, deformasyon ya da kaplanmamış bir bölgenin bulunmadığı görülmüştür. Başlangıç solüsyon konsantrasyonunun değişmesi ile birlikte kaplama kalınlığının arttığı, kaplama yüzey morfolojisinin de değiştiği görülmüştür.

ZnO ince filmlerde; kıvrımlı desene sahip yüzey morfolojisi görülmüş, bu morfolojinin ısı prosesi esnasında uçucu bileşenlerin uzaklaşması ile kaplama yapısında meydana gelen gerilimin gevşemesi ile ortaya çıktığına atfedilmiştir. Konsantrasyonun ve kaplama sayısının artışı ile kıvrımlı alt tabakaların üzerine daha yoğun olarak çekirdeklenen taneler birleşmiş ve tomurcuklu bir morfoloji ortaya çıkmıştır.

ZnO nanoçubuklarda; SEM sonuçlarına göre morfolojik yapılar incelendiğinde çekirdekleyici tabakanın varlığına ve başlangıç solüsyonun konsantrasyona bağlı olarak büyük değişimler gösterdikleri görülmüştür. Çekirdekleyici kaplama olmayan altlık üzerinde büyüyen ZnO nanoçubukların lokal olarak ve az miktarda çekirdeklenip rastgele büyüdüğü, tek kat ZnO çekirdekleyici tabaka kaplı altlık üzerinde büyütülen ZnO nanoçubuklarda ince altlık tabakasının etkisi ile hem dikey yönelmenin hem de nanoçubuk yoğunluk ve boylarının artmış olduğu gözlemlenmiştir. 5 kat çekirdekleyici tabaka üzerine büyütülen nanoçubukların ise düzgün dikey yönelmiş oldukları belirlenmiştir.

ZnO nanotozlarda; düşük konsantrasyona sahip başlangıç solüsyonu ile üretilen ZnO nanotozların SEM sonuçları incelendiğinde, tozların nano-yaprak benzeri bir yapıda olduğu ve bu yaprak benzeri yapıların dümdüz bir levha şeklinde olmadığı, daha çok küresel nanotanelerin tek düzlemde dizilerek bir yaprak formu oluşturduğu görülmüştür. Konsantrasyonun artmasının etkisiyle nanotanelerin yerel olarak yanyana dizilim gösterdiği ve kısmen aglomere olduğu anlaşılmıştır.

ZnO kaplamalar kullanılarak oluşturulan boya duyarlı güneş hücrelerinin solar simülatör yardımı ile standart deney şartlarında fotovoltaiik performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

ZnO ince filmlerde; morfolojik yapı, kalınlık, tane boyutu, ışık geçirgenliği gibi özellikler dikkate alınarak seçilen kaplamalar ile üretilen boya duyarlı güneş hücrelerinin solar simulator sonuçları incelendiğinde en düşük hücre verim değerlerine 1 M'lık başlangıç solüsyonu kullanılarak elde edilen kaplamanın kullanıldığı hücrenin sahip olduğu görülmüştür. En yüksek verim değeri 0,5 M konsantrasyona sahip başlangıç solüsyonu ile üretilen ZnO kaplamanın kullanıldığı hücrede elde edilmiştir. Optimum morfoloji ve optimum kalınlık değerlerinin bu bileşimde elde edildiği, ışık geçirgenliğinin iyi olduğu ve hücre veriminin literatür ile uyumlu olarak bu kompozisyona sahip hücrelerden elde edilen değerler ile yakın olduğu belirlenmiştir.

ZnO nanoçubuklarda; 5 kat çekirdekleyici kaplama üzerine 0,025 M solüsyon ile üretilen ZnO nanoçubuklar kullanılarak üretilen güneş hücresinin diğer nanoçubuk kaplamalara göre en yüksek verim değerini sağladığı tespit edilmiştir. Tek kat çekirdekleyici kaplama üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların verim performansının neredeyse yarı yarıya düştüğü görülmüş, bu ani düşüşün sebebinin tek çekirdekleyici tabakanın yeterli kalınlıkta olmaması ve altlık malzeme üzerindeki FTO tabakası ile muhtemel temas sonucu mevcut heterojen arayüzeylerin elektron saçılımına sebep olması olarak atfedilmiştir.

ZnO nanotozlarda; güneş hücrelerinin fotovoltaiik performans değerleri incelendiğinde, en iyi verim değerine 0,2 M solüsyon ile üretilen nano-yaprak benzeri morfolojiye sahip tozların kullanılmasıyla oluşturulan hücrenin sahip olduğu görülmüştür. Nano-yaprak benzeri yapının yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla yüksek miktarda boya adsorbe edebilme yeteneği ile diğerlerine kıyasla yüksek performans sergilediği anlaşılmıştır. Yüksek konsantrasyon ve aglomerasyonun etkisi ile hem büyük tane boyutu hem de kaba morfolojik özelliklere sahip 0,7 M'lık solüsyondan

üretileen tozlar kullanılarak oluşturulan güneş hücresinin en düşük verim değerini sağladığı tespit edilmiştir.

Artan tane boyutu ile aktif yüzey alanı azalacağından boya adsorbsiyonunun azalması suretiyle yeterli ve etkin fotouyarılma gerçekleşmediği düşük J_{sc} değerinden anlaşılmış ve hücre performansının diğerlerine kıyasla daha düşük elde edildiği görülmüştür.

7.2. Öneriler

Boya duyarlı güneş hücrelerinin performansları fotoanot olarak çalışan metal oksit tabakasının özelliklerine doğrudan bağlıdır. Bu sebeple ZnO kaplamaların morfolojik, kristalografik, optik ve elektriksel özellikleri farklı üretim teknikleri ve farklı parametreler kullanılarak güneş hücresi verim değerlerinin nasıl değiştiği üzerine farklı çalışmalar da yapılabilir.

Nanopartikül, nanoçubuk, nanotoz gibi yapıların yanı sıra üretimi gerçekleştirilebilen farklı ZnO nanoyapılarının da benzer üretim parametreleri ile üretimlerinin yapıp mevcut verilerle karşılaştırmalarının yapılması önerilmektedir.

Katkılı ZnO nanoyapıların üretimi gerçekleştirilerek, katkılamanın hücrenin fotovoltajik performansı üzerine etkisi incelenerek yine mevcut veriler ile karşılaştırmalar yapılabilir, performans değerlerinin değişimi gözlemlenebilir.

Metal oksit nanokompozit ZnO nanoyapıların üretimi gerçekleştirilerek yine hücrenin fotovoltajik mevcut veriler ile karşılaştırılarak performans çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Steiner, T. Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications. Artech House, Sayfa 1-5, Londra, 2004.
- [2] Grätzel, M., Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight. Chemistry Letters. 34(1), 8-13, 2005.
- [3] Jose, R., Thavasi, V., Ramakrishna, S., Metal oxides for dye-sensitized solar cells. J. Am. Ceram. Soc. 92(2), 289–301, 2009.
- [4] Grätzel, M., Photoelectrochemical cells. Nature. 414(15), 338-344, 2001.
- [5] Wan, H., Dye sensitized solar cells. Ders notu. Alabama Üniversitesi Kimya bölümü, 2004.
- [6] Lenzmann, F. O., Kroon, J.M. Recent advances in dye-sensitized solar cells. Advances in OptoElectronics. 65073, 10 sayfa, 2007.
- [7] Zafer, C. Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi, Doktora Tezi, Ege Üniv., 2006.
- [8] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells, Chem. Rev. 110, 6595–6663, 2010.
- [9] Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. Materials. 7, 2833-2881, 2014.
- [10] Gregg, B. A., Excitonic solar cells. J. Phys. Chem. B. 107, 4688-4698, 2003.
- [11] Moser, J.E., Bonhôte, P., Grätzel, M. Molecular photovoltaics, Coord. Chem. Rev. 171, 245-250, 1998.
- [12] Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 4, 145–153, 2003.
- [13] Bhattacharjee, C.R., Purkayastha, D.D., Bhattacharjee, S., Nath, A. Homogeneous chemical precipitation route to ZnO nanosphericals, Physical Sciences and Technology. 7, Cilt II, 122-127, 2011.

- [14] Kılıç, B. Çinko oksit nanoyapılar üzerinde boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin üretilmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniv., 2010.
- [15] Deb, S.K., Dye-sensitized TiO₂ thin-film solar cell research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL), Solar Energy Materials & Solar Cells. 88, 1-10, 2005.
- [16] O'Regan, B. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films, Nature. 353, 737-740, 1991.
- [17] Nazeeruddin, M.K., Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂- based solar cells, J. Am. Chem. Soc. 123, 1613 – 1624, 2001.
- [18] Lenzmann, F. O., Kroon, J.M. Recent advances in dye-sensitized solar cells, Advances in OptoElectronics. 65073, 10 sayfa, 2007.
- [19] Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. New efficiency benchmark for dye-sensitized solar cells. Science Daily, 2 Temmuz 2008. www.sciencedaily.com/releases/2008/06/080629130741.htm.
- [20] Jasim, K. E. Dye sensitized solar cells - working principles, challenges and opportunities. Intech publisher. 502 sayfa, Cilt 8, 2011.
- [21] Smestad, G.P., Gratzel, M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. Journal of Chemical Education. 75 (6), 752-756, 1998.
- [22] O'Brien, S., Koh, L.H.K., Crean, G.M. ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process. Thin Solid Films. 516, 1391-1395, 2008.
- [23] Tokumoto, M.S., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V., Craievich, C.V. SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions. J. Non-Cryst. Solids. 247, 176-182, 1999.
- [24] Joshi, P., Xie, Y., Ropp, M., Galipeau, D., Bailey, S., Qiao, Q. Dye-sensitized solar cells based on low cost nanoscale carbon/TiO₂ composite counter electrode. Energy&Environmental Science. 2, 4, 333-440, 2009.
- [25] Lee, J., Eastal, A.J., Pal, U., Bhattacharyya, D., Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis. Current Applied Physics. 9, 792-796, 2009.
- [26] Sawatsuk, T., Chindaduang, A., Sae-kung, Pratontep, S., C., Tumcharern, G. Dye-sensitized solar cells based on TiO₂-MWCNTs composite electrodes: performance improvement and their mechanisms. Diamond & Related Materials. 18, 524-527, 2009.

- [27] Wang, D., Yua, B., Zhoua, F., Wang, C., Liu, W., Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics*. 113, 602–606, 2009.
- [28] Martinson, A.B.F., Go'és, M.S., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Pellin, M. J., Hupp, J.P. Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics. *J. Phys. Chem. A* 113, 4015–4021, 2009.
- [29] Huang, L., Jiang, L., Wei, M., Metal-free indoline dye sensitized solar cells based on nanocrystalline Zn₂SnO₄. *Electrochemistry Communications*. 12, 319–322, 2010.
- [30] Tan, B., Toman, E., Li, Y., Wu, Y. Zinc stannate (Zn₂SnO₄) dye-sensitized solar cells. *J. am. Chem. Soc.* 129, 4162-4163, 2007.
- [31] Mikroyannidisa, J.A., Suresh, P., Royc M.S., Sharmab, G.D. Triphenylamine and benzothiadiazole-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*. 195, 3002–3010, 2010.
- [32] Gao, R., Liang, Z., Tian, J., Zhang, Q., Wang, L., Cao, G. ZnO nanocrystallite aggregates synthesized through interface precipitation for dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*. 2, 1, 40-48, 2013.
- [33] Annamalai, A. Properties of hydrothermally synthesized Zn₂SnO₄ nanoparticles using Na₂CO₃ as a novel mineralizer. *Mater Charact.* 61, 9, 873-881, 2010.
- [34] Rossier-Iten, N. Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic materials, charge recombination and stability. *Doktora tezi, Ecole Lozan Politeknik Federal Enst., İsviçre*, 2006.
- [35] Li, N., Pan, N., Li, D., Lin, S. Natural dye-sensitized solar cells based on highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *International Journal of Photoenergy*. Cilt 2013, Article ID 598753, 5 sayfa, 2013.
- [36] Liu, Y.C., Tunga, S.K., Hsiehb, J.H. Influence of annealing on optical properties and surface structure of ZnO thin films. *Journal of Crystal Growth*. 287, 1, 105-111, 2006.
- [37] Tsay,C.-Y., Fan, K.-S., Chen, S.-H., Tsai C.-H. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. 495, 1, 126-130, 2010.
- [38] Baruah, S., Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 013001, 18 sayfa, 2009.

- [39] Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 98, 041301, 103 sayfa, 2005.
- [40] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Vertruyen, B. Optical characterization of sol-gel ZnO:Al thin films. *Superlattices and Microstructures*. 85, 101-111, 2015.
- [41] Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys. Condens. Matter*. 16, 829-858, 2004.
- [42] Morkoç, H., Özgür, Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Wiley-VCH. 448 sayfa, 2009.
- [43] Zhang, Y., Ram, M.K., Stefanakos, E.K., Goswami, D.Y. Synthesis, characterization and applications of ZnO nanowires. *Journal of Nanomaterials*. 624520, 22 sayfa, 2012.
- [44] Kanmani, S.S., Ramachandran, K., Umopathy, S. Eosin yellowish dye-sensitized ZnO nanostructure-based solar cells employing solid peo redox couple electrolyte. *International Journal of Photoenergy*. 267824, 8 sayfa, 2012.
- [45] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Vertruyen, B., Study of ZnO sol-gel films: effect of annealing. *Materials Letters*. 64, 31, 1147-1149, 2010.
- [46] Sagar, P., Shishodia, P.K., Mehra, R.M. *Applied Surface Science*. 253, 5419-5424, 2007.
- [47] Kalyanasundaram, K. Dye-sensitized solar cells. EPFL, 567 sayfa, 2010.
- [48] <http://biologypop.com/converting-light-energy-to-chemical-energy-photosynthesis-info/>
- [49] Anthony F. Collings, A.F., Critchley, C. Artificial photosynthesis from basic biology to industrial application. Wiley-VCH. 313 sayfa, 2005.
- [50] Razeghifard, R. Natural and artificial photosynthesis solar power as an energy source. Wiley. 457 sayfa, 2013.
- [51] Cooper, G.M. The cell: a molecular approach. 2. Baskı. Sunderland (MA): Sinauer Associates. 2000.
- [52] McConnell, I., Li, G., Brudvig, G.W. Energy conversion in natural and artificial photosynthesis. *Chem Biol*. 17(5), 434-447, 2010.

- [53] Ginley, D.S., Cahen, D. Fundamentals of materials for energy and environmental sustainability. Materials Research Society Cambridge. 723sayfa, 2012.
- [54] Scharber, M.C., Sariciftci, N.S., Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, Progress in Polymer Science. 38, 1929–1940, 2013.
- [55] Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B.F.E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin M.K., Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. Nature Chemistry. 6, 242–247, 2014.
- [56] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin M.K., Grätzel, M., Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. Nature. 499, 316–319, 2013.
- [57] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [58] Nam, G.-H., Baek, S.-H., Cho, C.-H., Park, I.-K. A flexible and transparent graphene/ZnO nanorod hybrid structure fabricated by exfoliating a graphite substrate. Nanoscale. 6, 11653-11658, 2014.
- [59] Kergommeaux, A., Fiore, A., Faure-Vincent, J., Pron, A., Reiss, P. Colloidal CuInSe₂ nanocrystals thin films of low surface roughness. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4, 6 sayfa, 015004, 2013.
- [60] Diao, C.-C., Kuo, H.-H., Tzou, W.-C., Chen, Y.-L., Yang, C.-F. Fabrication of CIS absorber layers with different thicknesses using a non-vacuum spray coating method. Materials. 7, 206-217, 2014.
- [61] Wang, Y., Tang, W., Zhang, L., Crystalline size effects on texture coefficient, electrical and optical properties of sputter-deposited Ga-doped ZnO thin films. J. Mater. Sci. Technol. 31(2), 175-181, 2015.
- [62] Márquez, J.A.R., Moisés, C., Rodríguez, B., Herrera, C.M., Rosas, E.R., Angel, O.Z., Pozos, O.T. Effect of surface morphology of ZnO electrodeposited on photocatalytic oxidation of methylene blue dye part I: analytical study. Int. J. Electrochem. Sci. 6, 4059-4069, 2011.
- [63] Znaidi L., Sol–gel-deposited ZnO thin films: a review. Materials Science and Engineering B. 174, 18–30, 2010.
- [64] Khodja, S., Touam, T., Chelouche, A., Boudjouan, F., Djouadi, D., Hadjoub, Z., Fischer, A., Boudrioua, A. Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-structured thin films by a sol–gel process. Superlattices and Microstructures. 75, 485–495, 2014.

- [65] Znaidi, L., Kanaev, A., Petitet, J.P., Yahia, S.B. Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol–gel method. *Spectrochimica Acta Part A*. 71, 1234–1238, 2008.
- [66] Kuan, C.Y., Chou, J.M., Leu, I.C., Hon, M.H. Sol–gel-derived ZnO coating with nanopatterns fabricated by nanoimprinting. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (10), 3160–3166, 2008.
- [67] Fan, H.J., Scholz, R., Kolb, F.M., Zacharias, M., Gosele, U., Heyroth, F., Eisenschmidt, C., Hempel, T., Christen, J. On the growth mechanism and optical properties of ZnO multi-layer nanosheets. *Appl. Phys. A*. 79, 1895–1900, 2004.
- [68] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol–gel technique, *Applied Surface Science* 254, 2743–2747, 2008.
- [69] Chien-Yie Tsaya, Kai-Shiung Fana, Sih-Han Chena, Chia-Hao Tsai, Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 495, 126–130, 2010.
- [70] Lv, J., Liu, C., Gong, W., Zi, Z., Chen, X., Huang, K., Wang, T., He, G., Song, X., Sun, Z. Effect of solution concentrations on crystal structure, surface topographies and photoluminescence properties of ZnO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 51(6), 886-892, 2012.
- [71] Kim, Y.-S., Tai, W.-P., Shu, S.-J. Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process. *Thin Solid Films*. 491(1–2), 153–160, 2005.
- [72] Fujihara, S., Sasaki, C., Kimura, T. Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO:Li thin films in glass substrates. *Sci.Appl. Surf. Sci.* 180, 341–350, 2001.
- [73] Lv, J., Liu, C., Wang, F., Zhou, Z., Zi, Z., Feng, Y., Chen, X., Liu, F., He, G., Shi, S., Song, X., Sun., Z. Influence of solution concentrations on surface morphology and wettability of ZnO thin films. *Electronic Materials Letters*. 9(2), 171-176, 2013.
- [74] Rao, J., Winfield, R.J., Koh, L.H.K., O'Brien, S., Crean, G.M. Patterned transparent zinc oxide films produced by sol–gel embossing. *Physica status solidi (a)*. 205(8), 1938-1942, 2008.
- [75] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 110, 6595–6663, 2010.

- [76] Znaidi, L., Chauveau, T., Tallaire, A., Liu, F., Rahmani, M., Bockelee, V., Vrel, D., Doppelt, P. Textured ZnO thin films by sol–gel process: synthesis and characterizations. *Thin Solid Films*. Basimda, 2015.
- [77] Sakthivelu, A., Saravanan, V., Anusuya, M., Prince, J.J., Structural, morphological and optical studies of molarity based ZnO thin films, *Journal of Ovonic Research*. 7(1), 1-7, 2011.
- [78] Jiwei, Z., Liangying, Z., Xi, Y. The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol-gel process *Ceram. Int.* 26(8), 883-885, 2000.
- [79] Teyerycz, H., Rac, O., Suchorska-Wozniak, P., Oles, D. The formation mechanism of colloidal spheres of ZnO in ethylene glycol. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 8(3), 1157 – 1167, 2013.
- [80] Eswar, K.A., Azlinda, A., Husairi, F.S., Rusop, M., Abdullah, S. Synthesis of ZnO thin film on porous silicon by spin coating in various low molarities precursor. *Advanced Materials Research*. 701, 167-171, 2013.
- [81] Jitendra N. Tiwari, J.N., Tiwari, R.N., Kwang S. Kim, K.S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*. 57, 724–803, 2012.
- [82] Bu, I.Y.Y., Cole, M.T. A highly conductive and transparent solution processed AZO/MWCNT nanocomposite. *Ceramics International*. 40(1A), 1099-1104, 2014.
- [83] Kwon, S.J., Park, J.-H., Park, J.-G. Wrinkling of a sol-gel-derived thin film. *Physical Review E*. 71, 011604, 2005.
- [84] Budrikis, Z., Sellerio, A.L., Bertalan, Z., Zapperi, S. Wrinkle motifs in thin films. *Sci. Rep.* 5, 8938, 2015.
- [85] Raj, C.J., Karthick, S.N., Hemalatha, K.V., Kim, S.-K., Kim, B.C., Yu, K.-H., Kim, H.-J. Synthesis of self-light-scattering wrinkle structured ZnO photoanode by sol–gel method for dye-sensitized solar cells. *Appl. Phys. A*. 116, 811–816, 2014.
- [86] Arif, A., Belahssen, O., Gareh, S., Benramache, S. The calculation of band gap energy in zinc oxide films, *Journal of Semiconductors*. 36(1), 1-6, 2015.
- [87] Saleh, W.R., Nada M. Saeed, N.M., Twej, W.A., Alwan, M. Synthesis sol-gel derived highly transparent ZnO thin films for optoelectronic applications. *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2, 11-16, 2012.

- [88] Janotti, A., Walle, C.G.V. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501, 2009.
- [89] Xu, S., Wang, Z.L. One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Res.* 3(9), 676–684, 2010.
- [90] Sun, Y., Rogers, J.A. Semiconductor nanomaterials for flexible technologies from photovoltaics and electronics to sensors and energy storage/harvesting devices, *Micro and Nano Technologies*, A cildi, 291 sayfa, Elsevier, 2010.
- [91] Kuncser, V., Miu, L. Size effects in nanostructures, basics and applications Springer-Verlag. 1. Baskı, 321 sayfa, 2014.
- [92] Wang, S.-F., Tseng, T.-Y., Wang, Y.-R., Wang, C.-Y., Lu, C.-C. Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays. *Ceramics International.* 35, 1255–1260, 2009.
- [93] Zhitao, H., Sisi, L., Jinkui, C., Yong, C. Controlled growth of well aligned ZnO nanowire arrays using the improved hydrothermal method. *Journal of Semiconductors*,. 34 (6), 1-6, 2013.
- [94] Polsongkram, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S., Schulte, A. Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B.* 403, 3713– 3717, 2008.
- [95] Gao, X.-D., Li, X.-M. ZnO submicron structures of controlled morphology synthesized in zinc-hexamethylenetetramine-ethylenediamine aqueous system. *J. Mater. Res.* 22, 7, 2007.
- [96] Tripathi, N., Vijayarangamuthu, K., Rath, S., A raman spectroscopic study of structural evolution of electrochemically deposited ZnO films with deposition time. *Materials Chemistry and Physics.* 126, 568–572, 2011.
- [97] Ji, L.-W., Peng, S.-M., Wu, J.-S., Shih, W.-S., Wu, C.-Z., Tang, I.-T. Effect of seed layer on the growth of well-aligned ZnO nanowires. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 70, 1359–1362, 2009.
- [98] Ghayour, H., Rezaie, H.R., Mirdamadi, S., Nourbakhsh, A.A. The effect of seed layer thickness on alignment and morphology of ZnO nanorods. *Vacuum.* 86, 101-105, 2011.
- [99] Amin, G., Asif, M.H., Zainelabdin, A., Zaman, S., Nur, O., Willander, M. Influence of pH, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of ZnO nanostructures grown by the hydrothermal method. *Journal of Nanomaterials.* 269692, 9 sayfa, 2011.

- [100] Chung, J., Lee, J., Lim, S. Annealing effects of ZnO nanorods on dye-sensitized solar cell efficiency. *Physica B*. 405, 2593–2598, 2010.
- [101] Lai, M.-H., Tubtimtae, A., Lee, M.-W., Wang, G.-J. ZnO-nanorod dye-sensitized solar cells: new structure without a transparent conducting oxide layer. *International Journal of Photoenergy*. 497095, 5 sayfa, 2010.
- [102] Moghaddam, J., Ghaffari, S.B., Sarraf-Mamoory, R., Mollaesmail, S. Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic, and nano-metal chemistry the study on the crystallization conditions of $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ and its effect on precipitation of ZnO nanoparticles from purified zinc ammoniacal solution. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 44, 895–901, 2014.
- [103] Viswanatha, R., Pralay, R., Santral, K., Dasgupta, C., Sarma, D.D. Growth mechanism of nanocrystals in solution: ZnO, a case study. *Phys. Rev. Lett.* 98, 255501, 2007.
- [104] Hodes, G. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Marcel Dekker, 388 sayfa, 2002.
- [105] Moharram, A.H., Mansour, S.A., Hussein, M.A., Rashad, M. Direct precipitation and characterization of ZnO nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. 716210, 5 sayfa, 2014.
- [106] Schumm, M. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*, Doktora tezi, Julius–Maximilians Üniv., Würzburg, 2008.
- [107] Moazzen, M.A.M., Borghei, S.M., Taleshi, F. Change in the morphology of ZnO nanoparticles upon changing the reactant concentration. *Appl Nanosci.* 3, 295–302, 2013.
- [108] Wong, E.M., Bonevich, J.E., Searson, P.C. Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. *J. Phys. Chem. B*. 102, 7770-7775, 1998,
- [109] Jiang, C.Y., Sun, X. W., Lo, G.Q., Kwong, D. L., Wang, J. X. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode. *Appl. Phys. Lett.* 90, 263501, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Deniz Gültekin 1982 yılında Adapazarı'nda doğdu. 2000 yılında Adapazarı Atatürk Süper Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl girdiği Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2004 yılında bitirdi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde 2004 yılında başladığı yüksek lisans eğitimini 2007 yılında tamamlayarak Yüksek Mühendis ünvanı aldı. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalı doktora programında eğitimine devam etmektedir. 2005 yılından bu yana Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli, 6 yaşında Defne Derin isimli bir kız, 1 yaşında Rüzgar isimli bir erkek çocuk annesidir.