

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUHTELİF METAL KATKILI VE KATKISIZ ZnO YAPILARIN**  
**ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA İLE ÜRETİMİ VE BU**  
**YAPILARIN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI**

**NAGİHAN UYANIK KÖSE**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2014**



**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MUHTELİF METAL KATKILI VE KATKISIZ**  
**ZnO YAPILARIN ELEKTROKİMYASAL**  
**KAPLAMA İLE ÜRETİMİ VE BU**  
**YAPILARIN ORGANİK GÜNEŞ**  
**PİLLERİNDE KULLANIMI**

**NAGİHAN UYANIK KÖSE**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR.SAİT EREN SAN**

**GEBZE**  
**2014**



**GEBZE YÜKSEK  
TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

## **YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06.01.2014 tarih ve 2014/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nagihan Uyanık Köse' nin tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### **JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

: Doç. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN

### **ONAY**

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../20..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Fiziksel olarak esnek, büyük alanlara uygulanabilen ve düşük maliyetli güneş hücresi üretmek için konjuge polimerler kullanılması yaygın olarak çalışılmaktadır. Polimerlerin avantajı, film yapımında polimer çözeltiler kullanılması sebebiyle hızlı ve düşük maliyete sahip olmasıdır. Sadece konjuge polimerlerden oluşmuş fotovoltaiik bir cihaz, aktif materyal olarak oldukça düşük elektron mobilitesi gösterir ve bu da sınırlı bir performansa neden olur[1]. Hibrit güneş hücreleri bu sorunu ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. N-tipi polimerler başta olmak üzere konjuge polimer ve metal oksit tabanlı hibrit güneş hücrelerinin avantajlarından biri organik alıcı materyalin yüksek elektron mobilitesidir. Büyük eksiton bağlanma enerjisine, geniş bant aralığına, termal ve kimyasal kararlılığa sahip aynı zamanda çevre dostu bir malzeme olan Çinko Oksit (ZnO) organik:inorganik güneş hücrelerinde elektron alıcı materyal (n-tipi) olarak kullanılmaktadır[2], [3].

Bu çalışmada ZnO ince filmler, ters tip güneş hücrelerine uygun olarak ITO altlık üzerine üç elektrotlu elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. En uygun aktif katman (P3HT:PCBM) oranları ve elektrokimyasal kaplama süreleri belirlendikten sonra, ZnO muhtelif metallerle (Cu ve Mn) katkılanmıştır. Bakır katkısı hücreveriminde olumsuz etki yaratırken, Mangan katkısı katkısız ZnO'ya göre yüksek verim sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler: Ters Tip Güneş Hücreleri, Elektrokimyasal Kaplama, Metal Katkılı ZnO, P3HT:PCBM Karışımı.**

## SUMMARY

Conjugated polymers are commonly used for the production of solar cells that physically flexible and widely implementable with low costs. The advantage of the polymers is that while producing layers, using polymer solutions reduces the cost and increases the speed. A photovoltaic device that has only been formed by conjugated polymers shows a very low electron mobility as an active material, and that causes a limited performance[1]. Hybrid solar cells have been developed in order to deal with this matter. One advantage of the hybrid solar battery cells which based on conjugated polymers -starting with the n-type polymers- and metal oxides is that the organic acceptor material has a high electron mobility. The Zinc Oxide (ZnO) is used as electron acceptor material (n-type) in organic:inorganic solar cells for having a high exciton bonding energy, a wide bandwidth, thermal and chemical stability and being environment friendly as well[2], [3].

In this study, thin films have been coated by the method of electrochemical deposition with three electrodes on ITO substrate which is appropriate for inverted solar cells. After determining the optimal active layer (P3HT:PCBM) rates and electrochemical deposition periods, ZnO has been doped with various metals (Cu & Mn). While copper doping has negative effect on cell performance, manganese doping is more efficient than pure ZnO.

**Keywords: Inverted Solar Cells, Elektrochemical Deposition, Metal Doped ZnO, P3HT:PCBM Blend.**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, yüksek lisans eğitimim boyunca laboratuvarlarında deneysel çalışmama imkan sağlayan, teorik yardımlarıyla desteklerini esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Sait Eren SAN ve sayın Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye,

Tez çalışmalarım boyunca yapıcı yönlendirmeleri ve ihtiyaç duyduğum her konuda her daim yanımda olan değerli hocalarım Araş. Gör. Arif Kösemen ve Zühal Kösemen'e,

Başta Erdem Demirci, Selçuk Birdoğan ve Meltem Bayar olmak üzere, okulda geçirdiğim zamanı, muhabbetleri ve destekleriyle anlamlı ve güzel kılan arkadaşlarıma,

Bu sürecin en zorlu zamanlarında hayatıma giren ve yorulduğum yada ümitsizliğe kapıldığım her zaman sabırla ve sevgiyle beni motive eden, varlığından güç aldığım eşim Mehmet Özgür Köse'ye,

Son olarak, hayatım boyunca yaptığım her işte olduğu gibi yüksek lisans aşamasında da desteklerini yürekten hissettiğim, maddi ve manevi olanaklarını hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme gönülden teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

|                                                                 | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                            | iv                  |
| SUMMARY                                                         | v                   |
| TEŞEKKÜR                                                        | vi                  |
| İÇİNDEKİLER                                                     | vii                 |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ                                  | ix                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                 | xi                  |
| TABLolar DİZİNİ                                                 | xiii                |
| <br>                                                            |                     |
| 1.GİRİŞ                                                         | 1                   |
| 1.1. Fosil Yakıtlardan Sürdürülebilir Enerjiye                  | 1                   |
| 1.2. Güneş Enerjisi                                             | 5                   |
| 2.İLETKEN POLİMERLER                                            | 7                   |
| 2.1.Konjuge Polimerlerde Bant Teorisi ve Elektriksel İletkenlik | 9                   |
| 2.2. Güneş Hücrelerinde Kullanılan Polimerlerin Özellikleri     | 13                  |
| 2.2.1. P3HT : PCBM Sistemi                                      | 15                  |
| 3. YARIİLETKENLER                                               | 18                  |
| 3.1. Metal Oksit Yarıiletkenler                                 | 21                  |
| 3.1.1. ZnO Yarıiletkeni                                         | 21                  |
| 3.2. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri                         | 24                  |
| 4. ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA YÖNTEMİ                              | 26                  |
| 4.1. Elektrokimyasal Hücreler                                   | 27                  |
| 4.1.1. Çalışma Elektrodu                                        | 27                  |
| 4.1.2. Karşıt Elektrot                                          | 28                  |
| 4.1.3. Referans Elektrot                                        | 28                  |
| 4.1.4. Çözücü Elektrolit                                        | 29                  |
| 5. GÜNEŞ HÜCRELERİ                                              | 30                  |
| 5.1. Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi                       | 30                  |
| 5.2. Güneş Hücresi Çeşitleri                                    | 34                  |
| 5.2.1. Anorganik Güneş Hücreleri                                | 35                  |
| 5.2.2. Organik Güneş Hücreleri                                  | 37                  |

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.2.1. Tek Katmanlı Güneş Hücresi                                                             | 40 |
| 5.2.2.2. İki Katmanlı Heteroeklem Güneş Hücresi                                                 | 41 |
| 5.2.2.3. Yığın Heteroeklem Yapıdaki Organik Güneş Hücreleri                                     | 42 |
| 5.2.3. Boya Bazlı Güneş Hücreleri                                                               | 45 |
| 5.2.4. Hibrit (Organik-Anorganik) Güneş Hücreleri                                               | 46 |
| 5.2.5. Tersine Çevrilmiş Güneş Hücreleri                                                        | 47 |
| 5.3. Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi                                                | 48 |
| 5.4. Organik Güneş Hücrelerinin Ölçüm Parametreleri                                             | 50 |
| 5.4.1. Kısa Devre Akımı (Isc)                                                                   | 51 |
| 5.4.2. Açık Devre Gerilimi (Voc)                                                                | 52 |
| 5.4.3. Dolum Faktörü (FF)                                                                       | 52 |
| 5.4.4. Maksimum Güç Noktası (MPP)                                                               | 53 |
| 5.4.5. Güç Dönüşüm Verimi ( $\eta$ )                                                            | 53 |
| 5.4.6. Solar Spektrum                                                                           | 53 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR                                                                          | 56 |
| 6.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar                                                             | 56 |
| 6.2. ITO Elektrotunun Aşındırılması ve Temizlenmesi                                             | 57 |
| 6.3. ZnO Yarıiletkenin Elektrokimyasal Yöntemle Kaplanması                                      | 57 |
| 6.4. Polimer Katmanın Kaplanması                                                                | 58 |
| 6.5. Metal Elektrodun Kaplanması                                                                | 59 |
| 6.6. Karakterizasyon                                                                            | 59 |
| 7. BULGULAR ve TARTIŞMA                                                                         | 60 |
| 7.1. ZnO İnce Film Üretimi ve Güneş Hücresi Uygulaması                                          | 60 |
| 7.2. Bakır Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu                              | 62 |
| 7.2.1. BakırKatkılıve KatkısızZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu                               | 63 |
| 7.3. BakırKatkılı veKatkısızZnOİnceFilmler ile HazırlananGüneş HücrelerininKarakterizasyonu     | 64 |
| 7.4. Mangan Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu                             | 66 |
| 7.5. Mn Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmler ile Hazırlanan Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu | 67 |
| 8. SONUÇ ve YORUM                                                                               | 69 |
| KAYNAKLAR                                                                                       | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                        | 82 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler ve</u> | <u>Açıklamalar</u>                                   |
|--------------------|------------------------------------------------------|
| <u>Kısaltmalar</u> |                                                      |
| A                  | : Amper                                              |
| Ag                 | : Gümüş                                              |
| a                  | : Örgü Parametresi                                   |
| c                  | : Işık hızı                                          |
| c                  | : Örgü Parametresi                                   |
| CdTe               | : Kadmiyum Tellür                                    |
| Cu                 | : Bakır                                              |
| Eg                 | : Bant Aralığı Enerjisi                              |
| eV                 | : Elektron Volt                                      |
| GaAs               | : Galyum Arsenik                                     |
| h                  | : Plank sabiti                                       |
| HCl                | : Hidro Klorik Asit                                  |
| I                  | : Akım                                               |
| I <sub>sc</sub>    | : Kısa devre akımı                                   |
| ITO                | : İndiyum Kalay Oksit                                |
| kT                 | : Termal Uyarma Enerjisi                             |
| m                  | : Kütle                                              |
| M                  | : Molarite                                           |
| mA                 | : Miliamper                                          |
| meV                | : Milielektro Volt                                   |
| MnCl <sub>2</sub>  | : Mangan Klörür                                      |
| nm                 | : Nanometre                                          |
| O                  | : Oksijen                                            |
| °C                 | : Celcius Derece                                     |
| P <sub>max</sub>   | : Maksimum güç                                       |
| P3HT               | : poli (3-hegziltiyofen)                             |
| PCBM               | : [6,6]-fenil-C61-bütrik asit metil ester            |
| PEDOT:PSS          | : Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)/poli(sitrensulfonat) |
| PPV                | : poli (para-fenilenvinilen)                         |

|                |                                                                                  |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $S\ m^{-1}$    | : Siemens/metre                                                                  |
| Si             | : Silisyum                                                                       |
| $TiO_2$        | : Titanyum Dioksit                                                               |
| UV             | : Morötesi                                                                       |
| V              | : Volt                                                                           |
| $V_{oc}$       | : Açık devre voltajı                                                             |
| W              | : Watt                                                                           |
| $\alpha$       | : Soğurma katsayısı                                                              |
| $\sigma$       | : Öziletkenlik                                                                   |
| $\nu$          | : Frekans                                                                        |
| Zn             | : Çinko                                                                          |
| $ZnO$          | : Çinko Oksit                                                                    |
| AM             | : Air Mass (Hava Kütlesi)                                                        |
| BHJ            | : Bulk Heterojunction (Yığın Heteroeklem)                                        |
| CE             | : Counter Electrode (Karşıt Elektrot)                                            |
| CVD            | : Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Depolama)                            |
| ECD            | : Electrochemical Deposition (Elektrokimyasal Kaplama)                           |
| FF             | : Fill Factor (Dolum Faktörü)                                                    |
| HOMO           | : Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital) |
| LED            | : Light Emitting Diode                                                           |
| LUMO           | : Lowest Occupied Molecular Orbital (En Düşük İşgal Edilmemiş Moleküler Orbital) |
| MA             | : Molekül Ağırlığı                                                               |
| MOCVD          | : Metal Organic Chemical Vapor Deposition                                        |
| PCE ( $\eta$ ) | : Güç dönüşüm verimliliği                                                        |
| PL             | : Photoluminescence                                                              |
| PLD            | : Pulsed Laser Deposition                                                        |
| RE             | : Reference Electrode (Referans Elektrot)                                        |
| SEM            | : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)                    |
| WE             | : Working Electrode (Çalışma Elektrodu)                                          |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1.1: Fosil yakıtların ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması.                                                                                                                                                                                                                                     | 3                   |
| 1.2: 2011 yılı Türkiye enerji arzında kaynakların payı.                                                                                                                                                                                                                                                       | 4                   |
| 1.3: Çevre dostu güneş enerjisi.                                                                                                                                                                                                                                                                              | 5                   |
| 1.4: Küresel ısıtım ve güneş elektriği potansiyeli (PV modülleri yıllık ortalama en iyi eğim açısında yerleştirildiğinde).                                                                                                                                                                                    | 6                   |
| 2.1: Bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları. (1) poliasetilen (PAC), (2) polipirol (PPy), (3) politiyofen (PTh), (4) poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), (5) poli(p-fenilen) (PPP), (6) poli(p-fenilen vinilen) (PPV), (7) polianilin (PAni), (8) polifluoren (PF) ve (9) polikarbazol (PCz). | 8                   |
| 2.2: Konjuge yapıya sahip poliasetilen.                                                                                                                                                                                                                                                                       | 9                   |
| 2.3: İletkenlik cetveli.                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 11                  |
| 2.4: $\pi - \pi^*$ orbitalleri arası yük geçişi.                                                                                                                                                                                                                                                              | 13                  |
| 2.5: Güneş hücrelerinde kullanılan polimerlerden bazıları.                                                                                                                                                                                                                                                    | 15                  |
| 2.6: P3HT – PCBM yapısı.                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 16                  |
| 3.1: İletken (conductor), yarıiletken (semi-conductor), yalıtkan (insulator) malzemelerin bant aralıkları.                                                                                                                                                                                                    | 19                  |
| 3.2: Çeşitli yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterimi.                                                                                                                                                                                                                                                    | 20                  |
| 3.3: ZnO (vürtzit) (a) kristal yapısı, (b) [0001] yönü boyunca kesiti.                                                                                                                                                                                                                                        | 22                  |
| 4.1: Üç elektrotlu elektrokimyasal kaplama sistemi.                                                                                                                                                                                                                                                           | 27                  |
| 5.1: Boşaltılmış (depletion) bölge.                                                                                                                                                                                                                                                                           | 36                  |
| 5.2: Uyarılmış elektronların dış devre üzerinden hareketi.                                                                                                                                                                                                                                                    | 36                  |
| 5.3: Temel bir organik güneş hücresinin yapısı.                                                                                                                                                                                                                                                               | 38                  |
| 5.4: Çeşitli güneş hücrelerinin yıllara göre değişen verim değerleri.                                                                                                                                                                                                                                         | 39                  |
| 5.6: Tek katmanlı organik güneş hücresi yapısı.                                                                                                                                                                                                                                                               | 40                  |
| 5.7: Tek tabakalı güneş hücreleri anot-katod elektron geçişi.                                                                                                                                                                                                                                                 | 41                  |
| 5.8: İki katlı heteroeklem organik güneş hücreleri.                                                                                                                                                                                                                                                           | 42                  |
| 5.9: Yığın heteroeklem organik güneş hücreleri.                                                                                                                                                                                                                                                               | 43                  |
| 5.10: a) Tek katmanlı b) çift katmanlı c) yığın heteroeklem yapısı.                                                                                                                                                                                                                                           | 44                  |
| 5.11: Ruthenyum bazlı boyanın kimyasal yapısı.                                                                                                                                                                                                                                                                | 45                  |

|       |                                                                                                                         |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.12: | Boya bazlı güneş hücresinin çalışma yapısı.                                                                             | 46 |
| 5.13: | Organik güneş hücresi çalışma mekanizması.                                                                              | 47 |
| 5.14: | Işık soğurulmasından yük toplanmasına kadar olan süreçler.                                                              | 48 |
| 5.15: | Bir organik güneş hücresi için karakteristik I-V eğrisi ve bu eğri üzerindeki parametrelerin değerlendirilme noktaları. | 51 |
| 5.16: | AM 1.5 ve AM0 değeri için güneşin spektrumu.                                                                            | 54 |
| 5.17: | Çeşitli küresel hava kütlesi tanımları.                                                                                 | 55 |
| 6.1:  | Deneyde baz aldığımız güneş hücresi yapısı.                                                                             | 56 |
| 6.2:  | Aşındırılmış ITO kaplı cam.                                                                                             | 57 |
| 6.3:  | Elektrokimyasal kaplama düzeneği.                                                                                       | 58 |
| 6.4:  | Hazırlanan polimer çözeltisi.                                                                                           | 58 |
| 7.1:  | Sırasıyla a)1000, b)3000, c)5000 ve d)7000 sn süreli kaplamaların SEM görüntüleri.                                      | 60 |
| 7.2:  | Kaplama süreleri farklı olan filmlerden üretilen hücrelerin I-V (akım-potansiyel) eğrileri.                             | 61 |
| 7.3:  | Farklı oranlarda uygulanan bakır katkısının voltaj değişim grafiği.                                                     | 63 |
| 7.4:  | Bakır katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin UV-Vis absorbans yöntemi ile incelenmesi.                                  | 64 |
| 7.5:  | Üretilen hücrelerin ışık altında alınan I-V karakterisitikleri.                                                         | 65 |
| 7.6:  | Farklı oranlarda uygulanan mangan katkısının yarattığı yüzey morfoloji değişiminin SEM görüntüleri.                     | 66 |
| 7.7:  | Üretilen hücrelerinin ışık altında alınan akım-voltaj karakteristikleri.                                                | 67 |
| 8.1:  | Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin enerji bant diyagramı.                                                         | 69 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1.1: Yıllara göre Türkiye enerji arzında kaynakların payı.                            | 4                   |
| 1.2: Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı. | 6                   |
| 7.1: Şekil 7.2'den alınan değerlerle hesaplanan verim tablosu.                        | 62                  |
| 7.2: Şekil 7.5'ten elde edilen hücre parametreleri.                                   | 65                  |
| 7.3: Şekil 7.7'den el edilen hücre parametreleri.                                     | 68                  |

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Fosil Yakıtlardan Sürdürülebilir Enerjiye

İnsan yaşamında tartışmasız bir önceliğe sahip olan kavramlardan biri de enerjidir, özellikle elektrik enerjisi. Enerjisiz bir yaşam, günümüz koşullarında neredeyse olası değildir. Gelişen teknoloji ve artan enerji açığı bütün ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de yeni enerji kaynakları üzerinde daha fazla düşünülmesini ve hızlı bir şekilde alternatiflerin üretilmesini gerekli hale getirmiştir. Yeryüzünde fosil yakıtların neden olduğu sera gazlarının küresel ısınma ve iklim değişikliklerine yol açması, diğer yandan nükleer enerji kaynaklarının toplumsal, çevresel ve ekonomik açıdan oldukça maliyetli olması, ülkelerin öz kaynaklarını daha etkin biçimde kullanımının önemini artırmıştır. Özellikle teknolojik gelişmeye bağlı olarak ortaya çıkan çağdaş gereksinimlerden dolayı, enerji üretimi ile ilgili bilimsel araştırmalar, alternatif ve daha kullanışlı enerji kaynaklarına yönelmiştir. Günümüzde doğal dengenin korunması, sürekli yenilenebilir enerji kaynaklarının işlenmesi ve kullanılmasının önemi giderek artmaktadır[1].

Günümüzde, üretimin en temel girdisi elektrik enerjisi olup, onu ısınma veya ısıtma amaçlı fosil yakıtlar takip etmektedir. Geçmişten günümüze elektrik genellikle hidroelektrik santraller vasıtasıyla üretilmektedir. Arazi yapısı ve nehir potansiyeli uygun olmayan ülkeler ise termik santraller vasıtasıyla elektrik ihtiyacını giderirler. Tüm ülkeler yine ısınma ihtiyacı için kömür, doğalgaz veya petrol kullanmaktadırlar. Diğer taraftan enerji ve yakıt talebi sürekli olarak artmaktadır. Dolayısıyla hidrolik veya termik santraller vasıtasıyla ve kömür veya petrol kullanımıyla enerji talebinin karşılanamaz hale gelmesi kaçınılmaz bir gelecektir. Özellikle kömür ve petrol rezervlerinin sınırlı ve bir gün mutlaka bitecek olması gelecek enerji talebini planlayan enerji projeksiyonlarınca önemle değerlendirilmektedir [2].

CO<sub>2</sub> (tam yanma halinde) veya CO (yarım yanma halinde veya yanma havasının az olması durumunda) gazları, fosil yakıtlar içindeki karbonun havadaki oksijen ile birleşmesiyle ortaya çıkmaktadır. Yine yakıt içerisinde eser miktarda bulunan kurşun, kükürt gibi elementler yanma sıcaklığında oksijen ile birleşerek insan sağlığı açısından önemli tehdit oluşturan bileşikler (SO<sub>x</sub>, PbO, NO<sub>x</sub>...) oluşturmaktadır. Bu yanma ürünleri atmosfere bırakılmakta ve atmosfer içerisinde

birikmektedir. Fotosentez ve çürüme gibi tabii dönüşümler bu birikime engel olabilse de, aşırı yakıt tüketimi kısa sürede büyük bir birikime neden olmaktadır. Atmosfer içinde biriken yanma gazları güneş ve yer arasında doğal olmayan bir katman meydana getirmekte, bu katman insan ve bitki hayatı üzerinde negatif etkiye neden olmaktadır. Sera etkisi olarak bilinen bu etki ve buna bağlı olarak insan sağlığı, bugün önemle üzerinde durulan olgulardır. Tabiatın ve tabii değerlerin korunması amaçlı çevreci düşünceler toplumlarda önemini hissettirmektedir. Dolayısıyla endüstrinin veya toplumun enerji talebi düşünülürken, seçilecek enerji türünün çevre ve insana olan etkisi de düşünülmelidir. İlave olarak, fosil yakıtların ana maddesi olan karbon, endüstrinin en temel malzemesi olan çeliğin de önemli bir elementidir. Gelecek nesillerinsanayisinde üretilecek plastik-sentetik kumaş, solventler, yağlar, karbon lişi ürünler için de mevcut fosil yakıt kaynaklarının muhafazası gerekir. Kömür rezervlerinin yaklaşık 200 yıl, petrol rezervlerinin yaklaşık 30 yıl dayanacak olması alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyacı daha önemli kılmaktadır [2].

Dünyada birçok ülke enerji sorunuyla baş etmeye çalışıyor. Büyük oranda enerji gereksinimi fosil yakıtlar ve türevleri olan kaynaklardan sağlanmaya çalışıldığı için, günün birinde çok büyük bir sorunla yüz yüze geleceğimizin hemen herkes farkında. Özellikle petrol yataklarının bolca bulunduğu ülkelerdeki siyasal karışıklıklar düşünüldüğünde, birçok ülke acil eylem planları yapmaya başladı bile. Üstelik işin bir de çevresel yönü var; çevre kirliliğinin artışında en büyük etkenlerden biri fosil yakıt tüketimi. Günümüzde dünyadaki elektrik üretiminin yaklaşık % 36'sının kömürden karşılandığı düşünülüyor. Bu nedenle elektrik üretiminin sera gazı salımındaki payı oldukça yüksek. Bununlabirlikte, elektrik üretiminden kaynaklanan CO<sub>2</sub> salımları yeni ve verimli teknolojilerin kullanılmasıyla yaklaşık % 25 oranında azaltılabiliyor [3].

Kısaca, enerji insanın en büyük gereksinimlerinden biridir fakat konvansiyonel enerji kaynaklarımızın ömrü, çevresel etkisi, ekonomik nedeni ve depolama koşulları gibi özelliklerindeki eksiklikler nedeniyle alternatif enerji kaynakları konusu öne çıkmıştır.

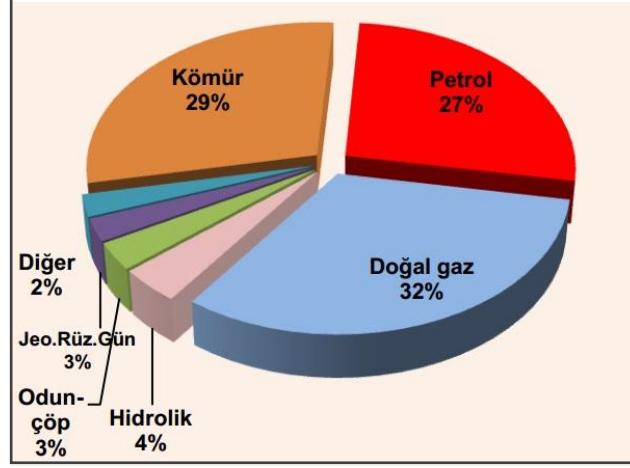


Şekil 1.1: Fosil yakıtların ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması.

Yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının ilk kez gündeme gelmesininardında enerji güvenliği kaygıları bulunmakla birlikte, aynı zaman sürecinde enerji kaynaklı çevre kirliliğinin etkilerinin azaltılması amacı da bu kaynakların öneminiarttırmıştır (Şekil 1.1) [4]. Dünyadaki başta petrol olmak üzere fosil yakıt rezervlerinin azalması,ozon tabakasının incelmesi, canlıların yaşam kaynağı olan havanın kirlenmesi, dünyasıısının giderek artması, bu artmanın süreklilik kazanması, fosil kaynaklarla enerji elde etmenin küresel ve yerel düzeyde yarattığı çevresel etkiler ile küresel ısınmaarasındaki ilişkinin açık olarak görülmesi, çevresel hassasiyetin artmasında etkili olmuş, fosil yakıtların oluşturduğu sera gazı emisyonlarının azaltılması önemli halegelmiş ve bu nedenlerle yüzlerce yıldır fosil yakıtların tüketimine alışmış olan dünyaülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeye başlamıştır.

Türkiye' nin 2011 yılındaki toplam birincil enerji arzı ise 114,5 milyon tep (ton eşdeğeri petrol)'dir. Bu arzınaynaklara dağılımında ilk sırayı 36,9 milyon tep ve toplam arzın %32 oranı ile doğalgaz alırken bunu 33,5 milyon tep ve %29 ile kömür, 30,4 milyon tep ve %27 ile petrol,4,5 milyon tep ve %4 ile hidrolik, 3,4 milyon tep ve%3 ile odun, hayvan ve bitkiartıkları ve 2,9 milyon tep ve% 3 oranı ile

jeotermal, rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir kaynaklar izlemiştir [5]. Şekil 1.2’de 2011 yılı Türkiye enerji arzında kaynakların payı [6] yüzdelik dilim olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2: 2011 yılı Türkiye enerji arzında kaynakların payı.

Tablo 1.1’ de görüldüğü üzere rüzgar, jeotermal, güneş gibi yenilenebilir enerjinin toplam payı 1990’da %1’den 2011 yılında %3’e yükselmiş olmasına rağmen dünya ortalamasının oldukça altında kalmıştır [5].

Tablo 1.1: Yıllara göre Türkiye enerji arzında kaynakların payı.

| Yıllar                     |        | 1990  | 2000  | 2010   | 2011   |
|----------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|
| Kömür                      | bintep | 16110 | 22919 | 31324  | 33488  |
|                            | %      | 30    | 28    | 29     | 29     |
| Petrol                     | bintep | 23901 | 30553 | 29211  | 30499  |
|                            | %      | 45    | 38    | 27     | 27     |
| Doğalgaz                   | bintep | 3110  | 13729 | 34907  | 36909  |
|                            | %      | 6     | 17    | 32     | 32     |
| Hidrolik                   | bintep | 1991  | 2656  | 4454   | 4501   |
|                            | %      | 4     | 3     | 4      | 4      |
| Odun,çöp,v.b.              | mtep   | 7208  | 6457  | 4558   | 3537   |
|                            | %      | 14    | 8     | 4      | 3      |
| Jeotermal,<br>Güneş,Rüzgar | bintep | 461   | 978   | 2649   | 3096   |
|                            | %      | 1     | 1     | 2      | 3      |
| Diğer                      | bintep | 278   | 3208  | 2163   | 2460   |
|                            | %      |       | 4     | 2      | 2      |
| TOPLAM<br>BİRİNCİL ENERJİ  | bintep | 52987 | 80500 | 109266 | 114490 |
|                            | %      | 100   | 100   | 100    | 100    |

## 1.2.Güneş Enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynaklarının önem kazanması ve bu konuda pılan araştırmaçalışmalarının sonucu olarak son yıllarda çevre dostu fotovoltaik güç sistemlerinin (Şekil 1.3) [7] kullanımındadünyada büyük bir artış gözlenmektedir. Özellikle Almanya, İspanya ve Çin uzun yıllardır bu konuda öncü konumundayken İtalya, ABD ve Fransa gibi ülkeler de buyarışa katılmışlardır. Almanya, toplam kurulu güç konusundaki liderliğini elinde tutarken 2011 yılıçerisinde en yüksek kurulumu İtalya’ nın yaptığı görölmektedir. Bu iki ülkeyi takipeden ABD ve Fransa gibi ülkelerin dışında, olduça az güneşlenme sürelerine sahipKuzey Avrupa ülkelerindeki fotovoltaik yatırımları da ilgi çekmektedir.



Şekil 1.3: Çevre dostu güneş enerjisi.

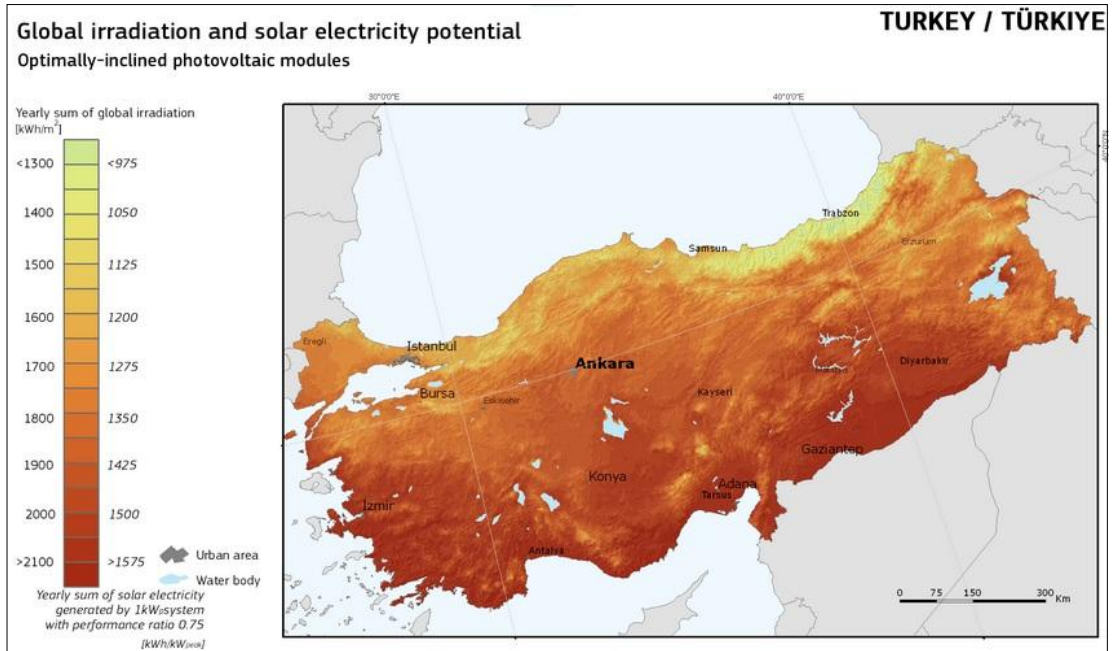
Türkiye birçok Avrupa ülkesindendahafazla güneş potansiyeline sahiptir öyle ki hatrı sayılır bir değer olan yıllık 2600 saati aşan güneşlenme süresine sahiptir. Güneş’i takip etmeyen ve optimum açı ileyerleştirilmiş bir fotovoltaik sisteme yıllık ortalama 2000 kWh/m<sup>2</sup> ışıınımdüşmektedir.Türkiye’de henüz kurulu büyük ölçekli bir güneş enerjisi santrali bulunmamaklaberaber, şimdiye kadar kurulmuş sistemlerin toplam kapasitesinin 6,5-7 MWcivarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu sistemlerin %90’ ı şebeke bağımsızsistemlerdir [8].

Tablo 1.2’de Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı [9] verilirken şekil 1.14’te Türkiye’nin küresel ısıtım ve güneş elektriği

potansiyeli (PV modülleri yıllık ortalama en iyi eğim açısında yerleştirildiğinde) [10] verilmektedir.

Tablo 1.2:Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı.

| Bölge              | Toplam güneş enerjisi<br>(kWs/m <sup>2</sup> -yıl) | Güneşlenme süresi<br>(Saat/yıl) |
|--------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|
| Güney Doğu Anadolu | 1460                                               | 2993                            |
| Akdeniz            | 1390                                               | 2956                            |
| Doğu Anadolu       | 1365                                               | 2664                            |
| İç Anadolu         | 1314                                               | 2628                            |
| Ege                | 1304                                               | 2738                            |
| Marmara            | 1168                                               | 2409                            |
| Karadeniz          | 1120                                               | 1971                            |

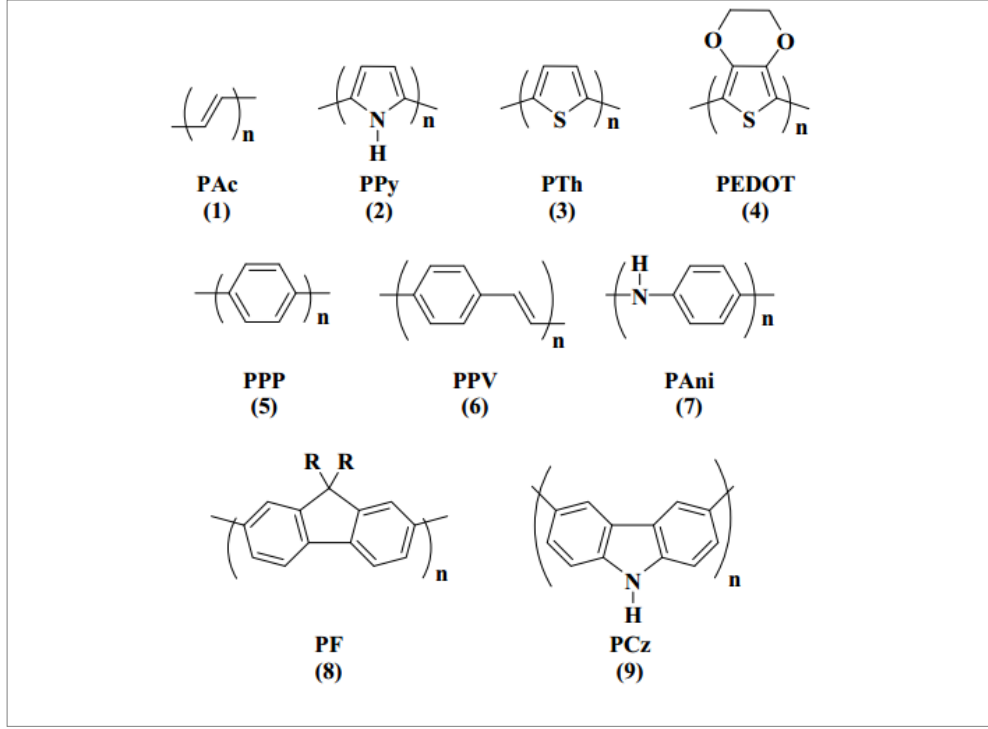


Şekil 1.4: Küresel ısıtım ve güneş elektriği potansiyeli (PV modülleri yıllık ortalama en iyi eğim açısında yerleştirildiğinde).

## 2.İLETKEN POLİMERLER

Polimer, monomer denen küçük moleküllü pıların polimerizasyon tepkimesi sonucu yan yana gelerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli pılara denir. Evlerimizde bulunan polivinilklorür (PVC) kapı ve pencere pıları, poşetler, araba lastiklerive endüstride yaygın bir şekilde üretilen, günlük hayatımızda ise yaygın olarak plastik adıyla bilinen polimerler elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir. Diğer taraftan, metallerin elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan iletken polimerler, yalıtkan özellikteki polimerlerin kolay işlenebilirlik, esneklik, hafiflik gibi özelliklerine sahip olan özel malzemelerdir. Kendiliğinden iletken özelliğe sahip polimerler 1970'lerden beri incelenmektedir. İletken polimerlerin olumsuzlukları, iletkenliklerinin metallerden daha düşük olması ve çözünürlüklerinin kötü olmasıdır. Çözünürlükleri, uygun bir dopant ilavesi veya başlangıç monomerini modifiye ederek geliştirilebilir. İletken polimer kullanımındaki diğer bir iyileştirme, polimeri işlenebilirliği ve mekanik özellikleri iyi olan başka bir ticari polimerle karıştırmaktır [11], [12].

İletken polimerler konusunda pılan ilk çalışma, poliasetilen (PAC) üzerine yapılmıştır. Şekil 1.5'te konjuge yapıya sahip poliasetilenin yapısı gösterilmiştir [23]. Poliasetilen, Shirakawa ve arkadaşları tarafından 1974 te, Ziegler Natta (K. Ziegler ve G. Nata; Nobel 1966 kimya ödülü) katalizini kullanarak, asetilenden gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. Ardından, 1977 yılında, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid çalışmayı daha da ilerleterek bu filmlerin iyot, klor ve flor buharında yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10<sup>9</sup>kat arttığını ve dolayısıyla, poliasetilenin neredeyse bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Böylece, polimerlerin genelde yalıtkan oldukları yorumu bu keşifle değışmiş ve Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü'nü almışlardır [13]-[18]. Son yıllarda, poliasetilenden daha iyi özelliklere sahip olmaları umulan yeniiletken polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.1) [19].



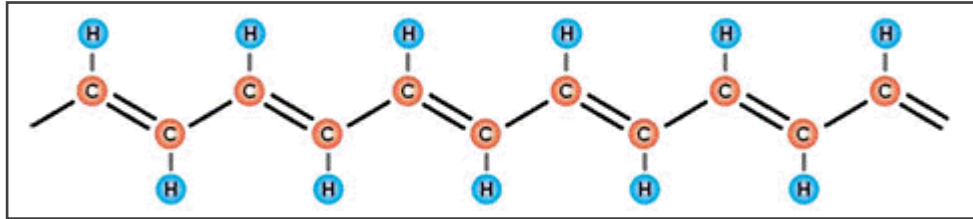
Şekil 2.1: Bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları. (1) poliasetilen (PAC), (2) polipirrol (PPy), (3) politiyofen (PTh), (4) poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), (5) poli(p-fenilen) (PPP), (6) poli(p-fenilen vinilen) (PPV), (7) polianilin (PAni), (8) polifluoren (PF) ve (9) polikarbazol (PCz).

Günümüzde polipirrol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirrol olan lifler, polipirrol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirrol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerler içerisinde polipirrol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılır [20], [21]. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif hücre bileşenleri, sensör ve uyarıcı gibi küçük elektronik cihazlar, elektromanyetik kalkanlama amaçlı malzemeler, korozyon koruyucu pırlar, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, televizyon ekranı ve güneş hücresi gibi elektronik cihazlarda kullanılan malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar [22], [23].

İletken polimer kavramı, yapısında bulunan elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler için kullanılmaktadır. Polimerlerin

elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Organik iletken polimerlerde bu koşulu, monomer yapısında ve zincir boyunca polimer üzerinde bulunan konjuge çift bağlar sağlamaktadır. Bundan dolayı, monomerlerin polimerzincirinde korunabilecek aromatik veya konjuge karbon-karbon çift bağları içeren yapıda olmaları gerektiği literatürde verilmektedir. Her bir bağ kuvvetli birkimyasal bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi”  $\pi$  bağı vardır [24].

Yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyonun yeterli olmadığı yerlerde konjuge çift bağlara sahip polimerlerin iletkenliği katkılama (doping veya doplama) işlemiyle arttırılır. Konjuge polimerler uygun katkılandırma (doplama) ile iletken hale getirilebilmektedir; yükseltgenerek p-tipi polimer ve indirgenerek n-tipi polimer elde edilebilmektedir. Aynı zamanda p-tipi malzeme elektronu alınmış ve  $\pi$  orbitallerinde pozitif boşluk bırakılmış malzemedir. Bu boşluk komşu molekülden zıplayan  $\pi$ -elektronları ile doldurulabilmektedir. Bu elektron transferi polimer malzemelerde iletkenliği göstermektedir. Dolayısıyla konjuge çiftli bağlar içeren polimer zincirinde elektronik uyarma sonucunda, bir elektronun artı yüklü bir boşluğa veya merkeze geçmesiyle geldiği yerde de bir artı yüklü boşluk oluşacaktır. Bu şekildeki elektron hareketliliği ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir [12].



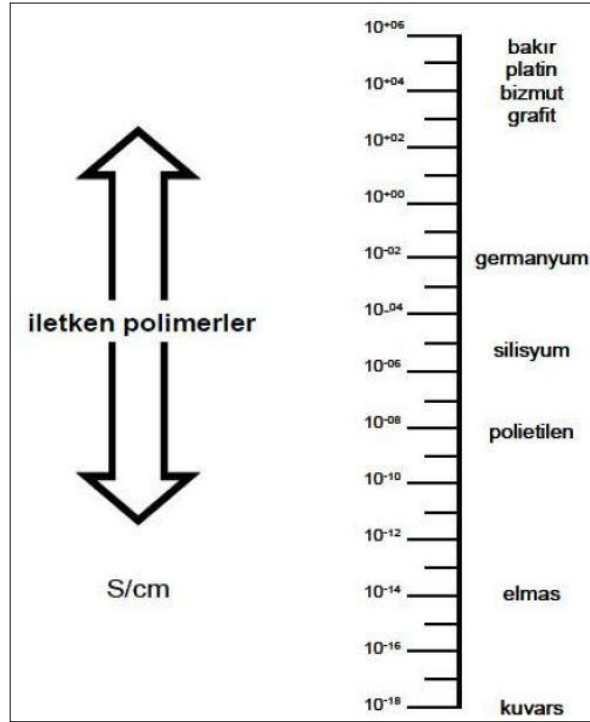
Şekil 2.2: Konjuge yapıya sahip poliasetilen.

## 2.1. Konjuge Polimerlerde Bant Teorisi ve Elektriksel İletkenlik

İletken polimerlerin farkı sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan zincir yapısına sahip olmalarıdır ve bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına; konjugasyon denir. Bu nedenle iletken polimerlere konjuge polimerler de denmektedir. Katı hal yapısında, komşu atomların atomik orbitalleri, moleküler orbital pılarıyla örtüsür. Bu

moleküler orbitaller, enerji bantları olarak isimlendirilen, sürekli enerji bantlarında hep birlikte dizilenebilirler. Valans bandındaki en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile iletim bandındaki en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına “Bant Aralığı” (band gap) adı verilir ve  $E_g$  ile gösterilir. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ise uygulanacak elektronik cihaz için çalışma fonksiyonunu belirler. Enerji bant boşluğu çok geniş olduğu zaman, oda sıcaklığında, hiçbir elektron boşluğu geçemez ve yalıtkan olur. Ancak bant aralığı dar ise, valans bandından iletim bandına termal olarak uyarılabilen elektronlar, elektriksel iletkenliği, klasik yarıiletkenlerde olduğu gibi yükseltir. Politiyofen (PTh), PEDOT, polianilin (PAn), polifenilvinilen (PPV), poliasetilen gibi iletken polimerlerin en bilinen özelliği yapılarında, eşsiz elektronik özelliklere sebep olmasından, uzun konjuge omurgasına sahip olmalarıdır [25]. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  ile  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$  aralığında değişir [26]. Şekil (2.3)’de ki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir [27].

Metallerdeki iletkenlik, serbest haldeki elektronların uygulanan elektrik alan doğrultusundaki hareketleri neticesinde elde edilir. Yarıiletkenlerde ise, elektronların haricinde boşluklarda elektriksel yük taşıyıcısı olarak görev yapar. İletkenler ile yarıiletkenlerin iletkenlik mekanizmasında önemli bir fark vardır. Bir iletkende, elektrik yük taşıyıcısı işlevini yerine getiren elektronların ortam içindeki yoğunluğu sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır. Yarıiletkenlerde ise, elektrik yük taşıyıcıları olan elektron ve boşlukların ortam içindeki yoğunlukları, sıcaklıkla hızlı bir artış gösterir. Elektriksel yük taşıyıcılarının birim elektrik alanı başına etki altında kaldıkları ortalama sürüklenme hızı, mobilité olarak tanımlanan  $\mu$  ile ifade edilir.



Şekil 2.3: İletkenlik cetveli.

Yarıiletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), yük taşıyıcı türlerin sayısı ( $n_i$ ), her bir taşıyıcının üzerindeki yük ( $e_i$ ), ve taşıyıcının mobilitesi ( $\mu_i$ ), ile de doğru orantılıdır. Bu ifade aşağıdaki formül şeklinde yazılır.

$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot e_i \quad (1.1)$$

İletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna (elektron sayısı  $n$ ) ve maddenin içindeki hangi hızla hareket edebilme yeteneklerine (mobilité  $\mu$ ) bağlıdır. Bu nedenle iletkenlik aşağıdaki şekilde yazılmaz;

$$\sigma = \mu \cdot n \cdot e \quad (1.2)$$

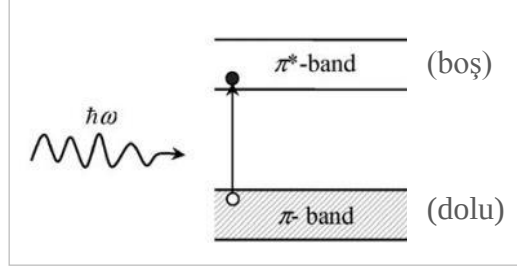
burada  $e$ , elektron yüküdür. Yarıiletkenlerde ve elektrolit çözeltilerinde bu denkleme pozitif yük taşıyıcıları (deşik, hole veya katyonlar) da eklenmelidir.

Bir konjuge polimerde, bant aralığı  $E_g$ 'nin hesaplanması, yük taşıyıcıların oluşmasındaki kolaylık ya da çabuklukla bağlantılıdır [28]. Bu duruma referans olarak 1,5 eV gibi düşük bir bant boşluğuna sahip poliasetileni gösterebiliriz. Benimsenen bir fikre göre de, 1,5 eV  $E_g$  değeri altında bir bant boşluğuna sahip

polimerler çok küçük bant aralıklı ya da çok iyi iletken polimerler olarak bilinir. Konjuge olmuş polimerlerde, polimerin Eg değeri, polimerleştirilen monomerden değil, polimerin kendisinden tanımlanmalıdır. Eg değeri aynı zamanda, en düşük enerji geçişi olarak da tanımlanabilir ve soğurum spektrumunun düşük enerji absorpsiyon çizgisinden yaklaşık olarak kestirilebilir. Ancak moleküller arası etkileşimlerin olduğu durumlarda yani sıvı içerisinde redoks potansiyelden, yaklaşık Eg değerini tahmin etmek çok yüksek doğruluk payını vermez [29], [30].

Konjuge polimerin ışığı absorbe etmesi sonucu elektronlar  $\pi$ 'den  $\pi^*$  orbitaline geçer. Bu geçişler genelde elektromanyetik spektrumun görünen bölgelerinde mümkündür. Daha uzun konjuge zincire sahip olan polimer, daha küçük bir HOMO (en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital)-LUMO (en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital) bant aralığına sahiptir. Bu yüzden de daha geniş bölgede absorpsiyon yapabilme özelliğindedir. Görünür bölgede absorpsiyon ve ışıma yapabilen polimerler foto detektörler [31]-[33], LED [34], [35], lazerler[36]-[38] gibi çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Işığın soğurulması, konjuge polimerlerde  $\pi$ -bağlarını oluşturan delokalize Pzorbitalleri, gerçekte iki farklı orbital meydana getirmektedirler, düşük enerjili bağlayıcı orbitaller ( $\pi$ ) ve yüksek enerjili karşıt bağlayıcı orbitaller ( $\pi^*$ ). Bu iki orbital arasındaki enerji farkı organik yarıiletken malzemenin enerji bant aralığına karşılık gelir (Şekil 2.4)[39]. Enerji bant aralığına eşit veya daha büyük enerjide ışığın soğurulması ile  $\pi^*$ -orbitallerinde ve  $\pi$ - orbitallerinde elektron boşluğu meydana getirilmektedir. İletkenlik bandındaki elektronları ve valans bandındaki elektron boşluklarının serbest olduğu inorganik yarıiletkenlerdekinin tersine, organik yarıiletken malzemelerde uyarılmış haldeki elektronlar ile temel haldeki elektron boşlukları arasında zayıf bir kulombik bağ mevcuttur. Bu elektronboşluk çiftine eksiton adı verilir ve organik yarıiletken malzeme içerisinde tek bir tür gibi hareket etmektedir. Eksiton difüzyon mesafesi organik malzemenin yapısına göre farklılık gösterirken genelde 10 nm civarındadır [23].



Şekil 2.4:  $\pi$  -  $\pi^*$  orbitalleri arası yük geçişi.

Eksitonlar çaplarına (elektronla boşluk arası ortalama uzaklığı) ve bağlanma enerjilerine göre üçe ayrılırlar. Bunlardan ilki Frenkel eksitonlarıdır. 5 Å çapa ve 400 meV'un üzerinde bir bağlanma enerjisine sahiptirler. Yalıtkanlarda ve alkali tuzlarda görülebilirler. Birçok yığın anorganik yarı iletkenlerde de Mott-Wannier tipi eksitonlar gözlemlenir. Bu eksitonlar 25 meV'den daha düşük bağlanma enerjisine sahiptirler. 40-100 Å arası çapa sahip olabilirler. Yük transferi türü eksitonlar ise organik sistemlerde gözlenir. Bu eksitonlar hem Frenkel hem Wannier tipi gibi davranır. Birkaç Angstrom çapa sahip olduklarından dolayı büyük bir bağlanma enerjisine sahiptirler. Bu tür eksitonları ayırmak için büyük bir elektrik alanına ihtiyaç vardır. Bu nedenden dolayı organik güneş hücrelerinde hetero eklem denilen sistemler daha verimlidir.

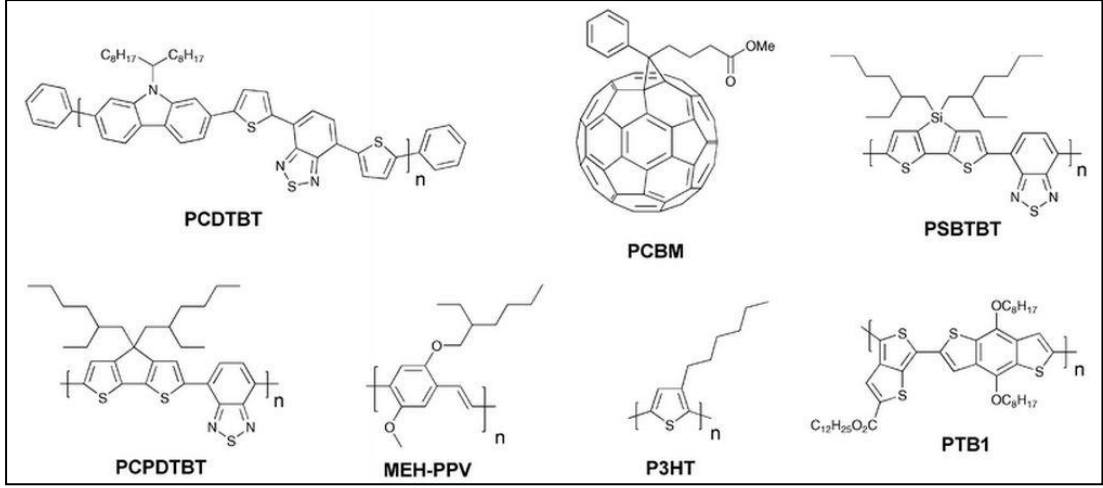
## 2.2. Güneş Hücrelerinde Kullanılan Polimerlerin Özellikleri

İletken polimerlerin elektronik sektöründe elektro aktif moleküller olarak kullanılabilme özelliklere sahip olmaları nedeni ile bu alanda ilgi odağı olmuşlardır. Bu maddeler yarı iletken ve optiksel uygulamalara uygun oldukları için ticari olarak kullanılabilirler. Organik ve polimer iletkenlerin uygulama alanları bakımından avantajları bulunmaktadır. Örneğin silikondan pıllan sert inorganik malzemelerin üretimi için çok temiz ve yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulduğunda organik malzemeler için oda sıcaklığı ve normal ortamlarda üretimi yapılabilir. Diğer önemli avantajları organik materyallerin çok hafif olması, amorf ve kristalin yapıda elde edilebilmeleri, esnek olmaları, şekillenebilmeleri ve yüzey kaplamalarında kullanılabilirlerdir. Organik elektronik malzemeler düşük sıcaklıklarda bile hızlı bir teknik ile üretilmektedir.

Bir singlet eksiton foton uyarımı ile oluşan elektron-hole çiftidir. Işık altında, elektronlar absorbe olan fotonun nedeniyle LUMO seviyesine gönderilir. Bu geçişiyapan elektronlar arkalarında HOMO seviyesinde boşluk bırakırlar. Eksitonların bağlanma enerjileri geçmiş yıllarda pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bu araştırmalar sonucunda eksitonların 0.3-0.4eV arası bir bağlanma enerjisine sahip olduğu ortaya çıkmıştır [40], [41]. Bu sonuç eksitonları ayırmak için büyük bir elektrik alana ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir çünkü fotovoltaiik sistemlerde yük taşıyıcıların elektroda ulaşmadan önce ayrışması gereklidir. Ayrıca singlet eksitonların konjuge polimerler içinde difizyon uzaklığının yaklaşık 5-15nm arasında olduğu ve ışıma yaparak yada ışıma yapmadan bozunmasının da yaklaşık 100-1000 piko saniye arasında olduğu saptanmıştır [42].

Anorganik yarı iletkenlere kıyasla organik malzemelerin mobilitesi düşüktür. ( $0.01-0.001\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [43]. Çünkü yük transferi polimer içinde lokalize bölgelerde hopping (zıplama) yoluyla olur. Konjuge polimerlerde fotoakım sıcaklık değişimine çok duyarlıdır. Bunun gibi nedenler cihazın kalınlığını sınırlamaktadır. Çoğu konjuge polimer hava ortamında bulunan oksijen ve neme karşı çok hassastır. Bu nedenden dolayı organik tabanlı güneşhücreleri eldivenli kutu (glovebox) denilen oksijensiz ortam içeren bir cihazın içinde yapılmaktadır. Güneşhücresi yapımında en sık kullanılan polimerler;

- Ana zincirinde phenylene vinylene bulunan polimerler; örneğin poly [2-methoksi-5-(3,7-imetiloktiloksi)]-1,4-fenilenvinilen) (MDMO-PPV).
- Thiophene türevleri; örneğin poli (3-hegziltiyofen) (P3HT), poly (3-metiltiyofen) (P3MeT), poli (3,4-ethylendioksitiyofen):poli (sitren sulfonat)PEDOT:PSS.
- Fluoren türevleri; örneğin [poli (9,9'-dioktilfluoren-ko-bis-N,N'-(4-butilfenil-1,4-fenilendiamin)] (PFB), PCBM (1-(3-metoksikarbonil) prohücre-1-fenil C61), C60, C70 ve türevleridir (Şekil 2.5) [44].



Şekil 2.5: Güneş hücrelerinde kullanılan polimerlerden bazıları.

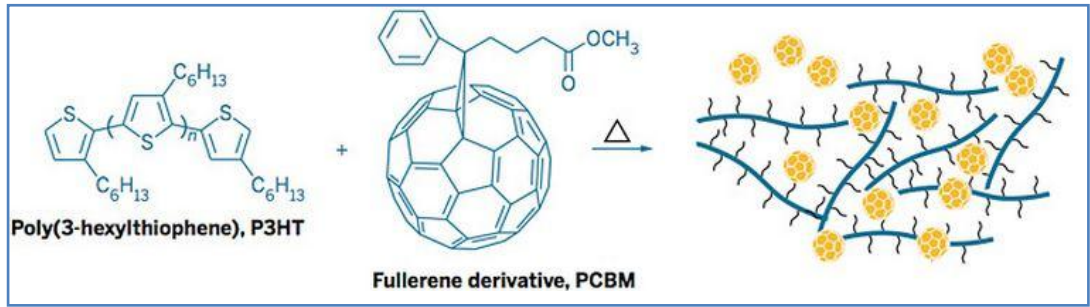
### 2.2.1. P3HT : PCBM Sistemi

Aktif tabaka olarak kullanılan malzemelerden en iyi sonuç veren malzemelerden ikisi P3HT ve PCBM' dir. Fulleren türevi olarak bilinen PCBM bilinen en iyi N tipi malzemelerden biridir. Fotovoltaik hücre sistemlerinde akseptör olarak görev yapar ve optik soğurması görünür bölge altındadır. P3HT ise PCBM' e iyi uyum sağlayan, donör olarak görev yapan bir malzemedir [45].

P3HT:PCBM yığını kullanılarak oluşturulan güneş hücrelerinin diğer organik güneş hücrelerden daha yüksek verime sahip olmasının en büyük nedeni; p-tipi polimerin içinde (P3HT),n-tipi karbon nano parçacıkların (PCBM) homojen bir şekilde dağılmış olmaları sayesinde p-n arayüz alanının artmış olmasıdır. Bu sayede etkin yük ayrışım oranı artmakta, dolayısıyla hücrenin verimi artmaktadır. Organik güneş hücrelerinde verimi arttırmak için böyle bir yapıya ihtiyaç duyulmasının nedeni, yüklerin difüzyon kapasitelerinin polimerlerde çok düşük olmasıdır. Bu nedenle, organik güneş hücreleri klasik pılarda üretildikleri zaman (bkz. inorganik güneş hücreleri) parçacıklar arayüze ulaşmadan elektriksel yüklerini kaybetmektedirler (rekombinasyon). Ancak P3HT:PCBM (bulk) yapısında arayüz alanının büyük olması nedeniyle parçacıklar elektriksel yüklerini kaybetmeden ayrışırlar ve güvenli bir şekilde iletilmeleri gereken elektrotlara iletilirler [46], [47].

P3HT:PCBM ikilisinin güneş hücreleri hakkında yapılan çalışmalarda sıkça kullanılmasının başlıca sebebi, katı hal ısıtılmasının aktif katman mikroyapısı üzerinde çok etkili ve pozitif sonuçlar vermiş olmasıdır [48]. Isıl işlemin

P3HT:PCBM iç yapısını nasıl değiştirdiği geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve elektron kırınım spektroskopisi (EDS) kullanılarak incelenmiştir. İnceleme sonucunda, ısıtıl işlem sayesinde hem P3HT hemde PCBM'in moleküler düzenlerinin arttığı belirtilmiştir. Buna ek olarak, ipliksi P3HT yapısının uzadığı ve PCBM'in küresel biçimde çekirdeklendiği bu sayede p-n arayüz alanının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.6). İç yapıdaki bu gelişmelerin artan hücre veriminde büyük pay sahip olduğu kabul gören bir teoridir[49], [50].



Şekil 2.6:P3HT – PCBM yapısı.

Kenji Kawano ve ark., hava ortamından yalıtılmış bir sistemde P3HT ve PCBM kullanılarak oluşturulan yığın heteroeklemlili organik güneş hücrelerinde çözücü etkisi araştırmışlardır. Bunun için diklorobenzen ve kloroform çözücülerinden hazırlanan bir karışım çözeltisi ile sadece klorobenzen'den oluşan bir çözelti üzerinde deneyler yapmışlardır ve diklorobenzen ve kloroform çözücülerinden hazırlanan bir karışım çözeltide, sadece klorobenzen'den oluşan bir çözeltiye göre biraz daha iyi sonuç alınmıştır. Klorobenzen'den alınan sonuçlar; dolgu faktörü (FF), 0,54 ve güç dönüşüm verimi (PCE)  $\eta = 3,34\%$  olarak bulunmuştur. Diklorobenzen ve kloroform karışımından elde edilen sonuçlar ise; FF=0,56 ve  $\eta = 3,73\%$  şeklindedir [51].

Jin ve ark., yüksek verimli P3HT:PCBM aygıtlar üretmek için; çözücü, çözücü buharlaştırma koşulları, elektron donor ve akseptör malzeme oranı ve kontak yapıları gibi işlem değişkenlerini incelemiştir. Daha iyi yük toplama özelliği sağlayan G-PEDOT:PSS tampon katmanlı örnekte daha yüksek kısa devre akımı ölçülmüştür. En yüksek verim (4,64%) P3HT:PCBM oranı 1:0.7 olan, çözücü olarak diklorobenzen:kloroform karışımı ve tampon katman olarak G-PEDOT:PSS kullanılan numuneden alınmıştır. Vakum odasında tutulan örneklerin verimlerinin

%10, oda koşullarında tutulan örneklerin verimlerinin ise %63 oranında düştüğünü bildirmişlerdir [52].

Jianyong Ouyang ve Yijie Xia' nın yaptığı çalışmada, P3HT:PCBM organik fotovoltaiik hücreler hazırlanmıştır. Burada hazırlanan P3HT:PCBM çözeltisi içerisinde (1-dodecanethiol) katılarak 1:1 ve 1:2 oranında çözeltiler hazırlanmıştır. Eklenen bu malzeme sayesinde güç dönüşüm verimi olağanüstü şekilde artmıştır. Elde edilen en iyi sonuçlar, 30mg ml<sup>-1</sup> P3HT ve PCBM içerisinde 3mg.ml<sup>-1</sup>1-dodecanethiol katılarak elde edilmiştir ve PCE=%1.74' den %4.03' e ulaşmıştır [53].

Al-İbrahim ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada kloroform ve klorobenzen içerisinde hazırlanan P3HT:PCBM karışımly aygıtlarda güç dönüşüm verimini kloroformda  $\eta$  =%1.5 ve klorobenzende ise  $\eta$  =%2.2 olarak bulmuşlardır [54].

Fang Cung Chen ve ark. yaptığı çalışmada; P3HT:PCBM oranları 1:3, 2:3, 1:1, 3:2, 3:1 olan aygıtlarda elde edilen verimleri sırasıyla PCE=%0.67, 2.50, 3.66, 3.22 ve 1.11' dir [55].

Heejoo Kim ve ark. yaptığı çalışmada, P3HT:PCBM aktif tabakası; 0, 60, 90, 120, 150ve 180<sup>0</sup> C de tavlannıştır. Elde edilen verimler sırasıyla; PCE=%0.34, 0.87, 1.18, 1.90, 2.80, 0.3 şeklindedir [56].

Wei-Fang Su ve ark., sıcaklık etkisini araştırmak için yaptığı çalışmada, 140<sup>0</sup>C' de 10, 30 ve 60 dakika P3HT:PCBM aktif tabakalar tavlannıştır. Hiç tavlannmayan hücrede PCE=%1.039, 10 dakika tavlannanda PCE=%2.185, 30 dakika tavlannanda PCE=%2.308 ve 60 dakika tavlannanda PCE değeriinin oldukça düşerek ve %0.810' a gerilediğini gözlemlemişlerdir [57].

Farkly oranlarda P3HT ve PCBM karışımından oluşan güneş hücreleri yapmışlar ve nano pılardaki morfolojilerini incelemişlerdir. 1:0.5, 1:1 ve 1:2 oranlarında P3HT ve PCBM karışım yapmışlardır. 1:1 oranındaki karışımın hücre performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 150 °C de pılan tavlama yapmanın güneş hücresi verimlerinde artışa sebep olduğu da gözlenmiştir [58].

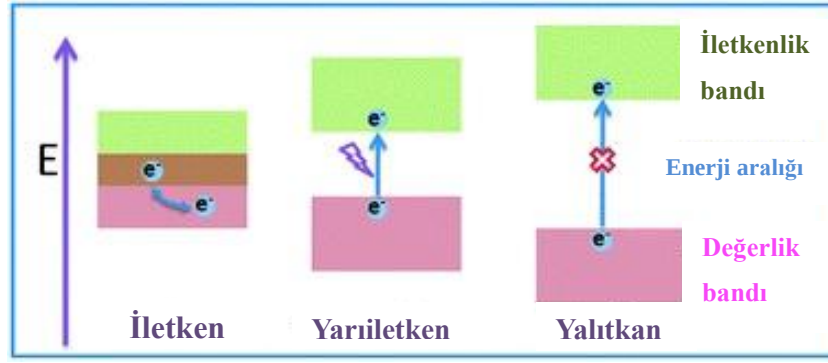
Verimi artırmak adına yapılan çalışma türünün diğeri başlığı tersine çevrilmiş bir güneş hücresi hazırlamaktır. Lukas Schmidt-Mende ve ekibinin yaptığı çalışmada sistem olarak sırayla ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag şeklindedir ve çalışma hava ortamındadır. Verim oranı %2.44 tür [Weickert, 2010].

### 3.YARIİLETKENLER

Katı maddeler, elektriksel ve optik özelliklerine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletkenolarak üç gruba ayrılırlar. Genel olarak metalik iletkenlik  $10^6 (\Omega.cm)^{-1}$  -  $10^4 (\Omega.cm)^{-1}$  arasındaki değerlere sahipolmasıyla beraber yalıtkanlarda bu değer  $10^{10} (\Omega.cm)^{-1}$  'den azdır. Bazı katı maddelerin iletkenlik değeri ise  $10^4 (\Omega.cm)^{-1}$  -  $10^{10} (\Omega.cm)^{-1}$  arasında değişmektedir ki bu maddeler yarıiletken olarak adlandırılmaktadır [60]. Yarıiletkenler elektriksel iletkenliği geniş bir aralıkta geçici veya kalıcı olarak kontrol edebilen malzemelerdir [61].Yarıiletkenleri elektronik teknolojisinde kullanmaya uygun kılan da bu özelliğidir. Yani iletkenliğin  $10^{14}$  gibi çok geniş bir aralıkta değiştirilebilir olmasıdır.

Pauli prensibine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlendirilmiş spinlere sahip elektronlar yerleşebilir. Yarıiletken malzeme oluştuğunda yani atomlar birbirine çok yaklaştığında komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle valans elektronlarının enerji düzeyi bantta ayrılır. Valans elektronlarından oluşmuş enerji bandına valans bantı denir. Atomlardaki valans elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan bant iletim bantı diye adlandırılır. İletim ve valans bantlarının arasında yasak band bulunmaktadır [61]. Şekil (3.1)'de tüm bant aralıkları gösterilmiştir [62].

İletkenlik bantı  $E_C$  , valans bantı  $E_V$  ve yasak band  $E_g$  olarak gösterilir. İletkenlik bantı, iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir.  $E_C - E_V = E_g$  şeklinde bir bağıntı mevcuttur. Saf yarıiletkenlerde elektronların enerjisiyasak band enerjileri içinde olamaz. Yasak band aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir [61].



Şekil 3.1: İletken (conductor), yarıiletken (semi-conductor), yalıtkan (insulator) malzemelerin bant aralıkları.

Yarıiletkenlerde elektron veren katkı atomuna donör denir. İletkenliği donör katkısıyla karakterize olan yarıiletkene n-tipi yarıiletken denir. Elektronları alan katkı atomlarına ise alıcı veya akseptör denir. İletkenliği akseptör tipi katkıyla belirlenen yarıiletken p-tipi yarıiletken olarak tanımlanır. N-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar iken p ti hücrelerde deliklerdir [61].

Genel olarak yarıiletkenler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi, periyodik tablonun 4A Grubunda yer alan elementel yarıiletkenlerdir. C, Si, Ge, Sn, Pb bunlara örnek verilebilir. İkinci grup ise periyodik tablonun 3A (Al, Ga, In) ve 5A (N, P, As, Sb) grubunda bulunan elementlerin oluşturduğu bileşikler (GaAs, InP, GaN) ile 2B (Zn, Cd) ve 6A (O, S, Se) grubunda bulunan elementlerin bileşiğinden (ZnO, ZnSe) oluşan yarıiletkenlerdir [63]. Şekil 1.11'de çeşitli yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterimi [64] verilmiştir.

|    |    | III | IV | V  | VI | VII |
|----|----|-----|----|----|----|-----|
|    |    | B   | C  | N  | O  | F   |
| I  | II | Al  | Si | P  | S  | Cl  |
| Cu | Zn | Ga  | Ge | As | Se | Br  |
| Ag | Cd | In  | Sn | Sb | Te | I   |
| Au | Hg | Tl  | Pb | Bi | Po | At  |

Tek atomlu

III-V Bileşik Yarıiletkenler  
GaAs, GaAlAs, InP

II-VI Bileşik Yarıiletkenler  
ZnS, CdS

Şekil 3.2. Çeşitli yarıiletkenlerin periyodik tabloda gösterimi.

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler, yüksek güç ve yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar ile mavi ve morötesi (UV) bölgedeki fotonik uygulamaları gerçekleştirebilmek için araştırılmaktadır. Bununla beraber GaN kullanılarak 1993 yılında pıllan LED (ışık neşreden diyot), ticari bir patlama meydana getirmiştir. O tarihten beri GaN pılı mavi lazer diyotlar geliştirilmektedir ve yakın bir zamanda DVD oynatıcılarda ve lazer yazıcılarda kullanılacaklardır. ZnSe, 6H-SiC ve ZnO gibi diğer geniş bant aralığına sahip materyaller aynı uygulamalar için potansiyel aday olarak gösterilmektedir [65].

Yarıiletkenlerin kullanım alanı sayılamayacak kadar çoktur. Çevremizdeki her yerde, dokunduğumuz çoğu ticari ürünlerde kullanılmaktadır. Transistör, anahtar, diyot, dedektör, termistör, sensör, elektronik cihazlar ve entegre devreler, uzay sistemleri, bilgisayarlar, bilgi işlem donanımları, modern askeri cihazlar, bilgi görüntüleme sistemleri, güneş hücreleri, fotodedektörler, opto-elektronik aygıtlar kullanımı geniş uygulama alanları arasında sayılabilir [66], [67].

### 3.1. Metal Oksit Yarıiletkenler

Geniş enerji bant aralıklı metal oksitler; görünür bölgedeyüksek optik geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik gösterirler. Metal oksit malzemelerin bu özellikleri onların birçok farklı uygulama alanlarında kullanımına olanak sağlar [68], [69]. Mükemmel elektriksel iletkenliğe ve optik geçirgenliğe sahip olan metal oksitler içerisinde, ZnO, ITO (indiyum kalay oksit), SnO<sub>2</sub>, CdO gibi malzemeler, elektronik, kimyasal sensörlerde, piezoelektrik çevirici, ışık yayan diyotlarda, güneş hücrelerinde, saydam elektrotlarda ve diğer opto-elektronik aygıtlarda önemli uygulamalar bulmuş olmasından dolayı ilgi odağı olmuşlardır [70], [71].

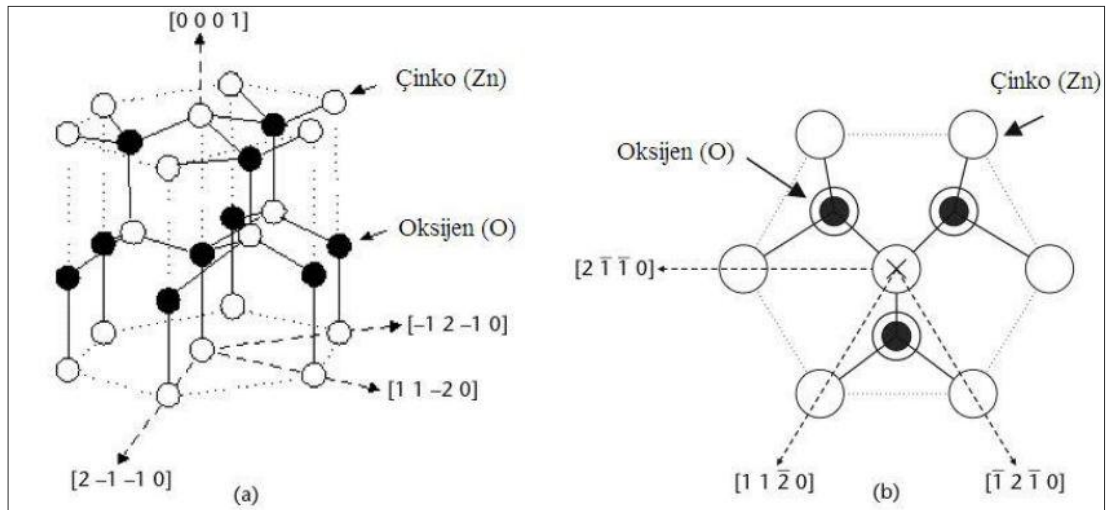
Kullanım alanına göre metal oksitler içerisinde hangisinin daha uygun olacağı değişiklik gösterir. Malzeme seçiminin pıllmasında önemli olan kriterler, fiziksel, kimyasal ve ısı dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik, toksitlik ve maliyet gibi etkenler olarak sayılabilir [68], [72]. Metal oksit malzemelerin kullanıldığı bazı uygulama alanları arasında düşük dayanımlı ve elektro-kromik pencereler, daha geniş düz ekranlı televizyonlar, daha geniş ve yüksek çözünürlüklü taşınabilir bilgisayar ekranları, önemi sürekli artan ince film fotovoltaikleri ve şık göstergeli, iyi tasarımı yeni aygıtları sayabiliriz. Özellikle metal oksit malzemelerin üretiminde katkılama yeteneğinin artırılması için teorik ve deneysel çalışmalar yer almaktadır. Uzun yıllardır çalışmaların deneysel olduğu ve ZnO ile ITO' in türevleri üzerinde odaklandığını düşündüğümüzde, son zamanlarda metal oksit teknolojisinin ne kadar hızlı bir gelişim içinde olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum sadece aygıtlarda daha yüksek performans sağlamakla ilgili değil aynı zamanda geçiş metali tabanlı oksitlerin elektro optik aygıtlardaki artan önemi ile de ilgilidir. Endüstriyel perspektifi baz alan yeni n-tipi ve p-tipi malzemeleri, yeni çöktürme tekniklerini araştıran ve malzemelerin kendilerini olduğu kadar performans sınırlarını da inceleyen çalışmaların sayısı giderek artmaktadır [73].

#### 3.1.1. ZnO Yarıiletkeni

II. grup elementi olan Zn ve VI. Grup elementi olan O 'nun birleşerek oluşturdukları ZnO bileşik yarı iletkeni, çeşitli teknolojik uygulamalarda özellikle elektromagnetik spektrumun görünür ve UV bölgesinde ışık yayan optik

uygulamalarda ümit vermektedir. Bilinen geniş bant aralığına sahip diğer malzemelere nazaran ZnO'nun avantajları arasında eksiton bağlanma enerjisinin yaklaşık üç kat büyük (60 meV) olması vardır. Bu büyük eksiton bağlanma enerjisi, oda sıcaklığında ve hatta bunun üzerindeki sıcaklıklardaki optik uygulamalarda eksitonik davranışı verimli kılmaktadır [74]. Optik özellikleri bakımından, ZnO bileşiği ilk kez fizikçi Destriau iki iletken plaka arasına yerleştirdiği yağ içerisine dağıtılmış çinko oksite değişen voltaj değerleri uyguladığında sürekli ışıınım olduğunu gözlemlemiştir [75].

ZnO wurtzite (hegzagonal simetri) veya kaya tuzu (kübik simetri) yapısında kristallenmektedir. Çinko oksit kristalleri kararlı halde wurtzite (hegzagonal simetri) yapısında düzenlenmesine rağmen yüksek basınç altında kaya tuzu (kübik simetri) yapısında düzenlendiği de belirlenmiştir. Wurtzite kristal yapısı ve [0001] yönü boyunca kesiti Şekil (3.3)' de gösterilmiştir [76].



Şekil 3.3: ZnO (wurtzite) (a) kristal yapısı, (b) [0001] yönü boyunca kesiti.

Tetrahedraller biçiminde bağlanmasına karşın, yapıdaki bağlar [0001] yönünde kovalent, [0001] yönüne dik doğrultuda ise iyonik karaktere sahiptir. ZnO' in 300 K' deki latis parametreleri  $a = 0.32495$  nm ve  $c = 0.52069$  nm' dir.  $a/c$  oranına bakıldığında çinko oksit 1.602' lik oran ile ideal sıkı paket hegzagonal yapısına (1.633) yakındır. Birim hücrede Zn (0;0;0.3825) ve (0.6667;0.3333;0.8825) konumlarında yer alırken O (0;0;0) ve (0.6667;0.3333;0.5) konumlarında yer almaktadır. Sıkı paket (0001) düzlemleri her biri katyonik Zn ve anyonik O türünde iki farklı alt-düzlemden (A ve a) oluşmaktadır. Bunun sonucunda (0001) ile (000 $\bar{1}$ )

düzlemleri arasında dikkate değer özellik farklılıkları gözlenmektedir. (0001) düzlemi  $Zn^{+2}$  katyonları ile son bulurken, (000 $\bar{1}$ ) düzlemi  $O^{-2}$  anyonları ile bitmektedir ve bu düzlemler polar özellik göstermeleri nedeniyle en yüksek yüzey enerjisine sahiptir [76].

ZnO 3.37 eV band aralığı ve büyük bağlanma enerjisi gibi özelliklerinden dolayı yarıiletkenler arasında en önemlilerden bir tanesidir. Bu özelliğinden dolayı bir çok alanda kullanılabilmektedir. ZnO gaz sensörleri [77], transparan elektrot [78], pH sensorler [79], biosensörler [80], UV fotodiodlar [81], güneş hücresi [82] ve fotokataliz çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu gibi alanlarda kullanılan çinko oksit özellikleri morfoloji, en-boy oranı, yönelim ve kristal yoğunluğuna dayanır [83]-[85]. Optoelektronik uygulamarda ZnO' in bu özellikleri büyük rol oynar [84]-[86]. Ayrıca savunma sanayiinde kullanılan gece görüş sistemleri ve ısı kameralarda aynı zamanda UV ışınlarını absorbe etmelerinden dolayı dermatolojik olarak krem uygulamalarında da kullanılmaktadır.

ZnO ince filmlerin elde edilmesi için metal organik kimyasal buhar biriktirme (Metal Oxide Chemical Vapor Deposition-MOCVD)[87], laser biriktirme (Pulsed Laser Deposition-PLD)[88], elektrokimyasal kaplama (Electrochemical Deposition-ECD)[89], hidrotermal, kimyasal banyo depolama (Chemical Bath Deposition-CBD), ultrasonik püskürtme gibi yöntemler kullanılabilir.

ZnO'nun ilk kez Lzaki ve Omi 1997 yılında, ilk kez elektrokimyasal yolla ZnO'nu yasakenerji aralığının oda sıcaklığında 3,3 olduğunu göstermişlerdir. Büyütme işlemini 0,7-1,4 V arasında gerçekleştirmişler ve -1 V'a kadar büyütülen filmlerin (0001) kristalografik yönelimine sahip olduğunu ve oda sıcaklığında yasak enerji aralığının 3,3 eV olduğunu rapor etmişlerdir [90].

Lee ve Tak, 2001 yılında yaptıkları çalışmada, 0,1 M çinko nitrat ( $Zn(NO_3)_2$ ) çözeltisi içerisine karşıt elektrot olarak çinko (Zn), çalışma elektrodu olarak indium tin oxide (ITO) kullanmışlar ve hücre içerisinden nitrojen ve oksijen gazı geçirerek büyüme oranlarını incelemişlerdir. Yapısal karakterizasyon incelemelerinden; oksijen ile doymuş çözelti içerisinde büyüyen film içerisindeki ZnO (100) ve (101) yönelimli büyürken, nitrojen ile doymuş çözeltide belirli pikler olmayıp iyi bir film elde edilememiştir [91].

### 3.2.Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir [92]. Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. t kalınlığındaherhangi bir materyal, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma

$$I=I_0e^{-\alpha t} \quad (1.3)$$

eşitliği ile verilir. Burada,  $I_0$ ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini,  $I$ ; t kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve  $\alpha$ ; soğurma katsayısını ifade etmektedir.  $\alpha$ ,

$$A=\log_{10}(I_0/I) \quad (1.4)$$

$$\alpha=2.303A/t \quad (1.5)$$

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı  $\alpha$ , elektromanyetik dalganın dalga boyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir. Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik ışının dalga boyu bu materyale özgü bir özellik olduğu gibi, soğurma sınırının dalga boyu da soğurucu numunenin bir karakteristiğidir. Yarıiletkenlerin bant pılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik soğurma yöntemi kullanılır. Bir yarıiletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür. Değerlik ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez. Soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektronardında bir hole bırakır,

böylece elektron delik çifti oluşturulur. Temel soğurma olayında frekansı  $\nu$  olan bir fotonun enerjisi  $h\nu$  olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (1.6)$$

$$E_g = hc/\lambda_g \quad (1.7)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte,  $\lambda_g$  yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu,  $c$  ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğrulmadan geçerler. Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun,  $h\nu$  eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$ da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [93], [94].

## 4.ELEKTROKİMYASAL KAPLAMA YÖNTEMİ

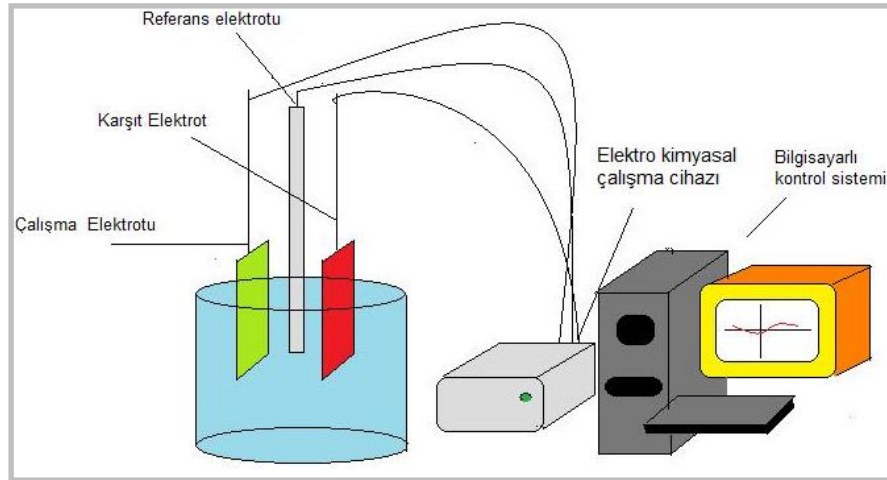
Kimyasal reaksiyonların elektrik üretiminde, elektriğin de kimyasal reaksiyon oluşturmada kullanımıyla ilgili olan kimya dalına elektrokimya denir. Fizikokimyanın önemli bir dalı olan elektrokimya içinde elektrolit çözeltilerin termodinamiği ve iletkenliği yanında kimyasal ve elektriksel enerjilerinin birbirine dönüşümü de incelenmektedir. Elektrokimyasal teknikler, kimyasal bir sistemden elektrik sinyali üretme yolunu sağladıkları için derişimin izlenmesinde elektronik aletleri kullanmamızı sağlarlar. Elektrokimyanın pratik uygulamaları pek çoktur. Bu uygulamalar elektrik güç kaynakları olarak yakıt hücreleri ve hücrelerin yapımı, başlıca kimyasalların üretimi, metallerin arıtımı ve korozyon kontrolünün düzenlenmesi gibi geniş bir alana yayılmıştır. Elektrokimyanı kuramsal uygulamaları da önemlidir. Çünkü elektrik bir elektron akışını gerektirdiğinden, kimya ile elektrik arasındaki ilişkiyi incelemek, elektronların aktarıldığı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin içyüzünü kavramamıza yardımcı olur [95].

Elektrokimyasal büyütme, metallerin ve büyük yüzey uygulamalarından (örneğin, çinko kaplama) çok ileri elektronik uygulamalara (örneğin, çiplerin bakırla kaplanması) kadar olan endüstriyel alanlarda kullanılan metal alaşımların büyütülmesinde iyi bilinmektedir. Bu nedenle yarıiletken malzemelerin elektrokimyasal olarak büyütülmesi endüstriyel açıdan da önem arz etmektedir[96]. ZnO, Cu<sub>2</sub>O ve PbO<sub>2</sub> gibi metal oksitlerde elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanmak diğer tekniklere göre bazı önemli avantajlar sunar [91] ;

- Çökertme hızı oldukça yüksektir.
- Elektrokimyasal büyütmede etkili ve kontrol edilebilir parametreler olan akım ya da potansiyel değiştirilerek filmin yüzeyi/morfolojisi ve kalınlığı değiştirilebilir.
- Nispeten ince filmin yapısı ve özellikleri altlığın şekli ve materyalin cinsine bağlıdır.
- Geleneksel büyütmelelerden daha yüksek büyüme oranı gözlenebilir.
- Yüksek vakum ve yüksek reaksiyon sıcaklığına gereksinim olmadığından ekipmanlar pahalı değildir.
- Büyütme işlemi çok tehlikeli değildir ve çevrecidir.

## 4.1. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır. Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamadığından dolayı elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 4.1). Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot, içinde elektroaktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücü içerisinde daldırılmıştır.



Şekil 4.1:Üç elektrotlu elektrokimyasal kaplama sistemi.

### 4.1.1. Çalışma Elektrodu

Zamanla analit derişimindeki değışimlerle potansiyeli doğrusal olarak değışen elektrottur. (Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au, ...), Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Secici Alan Etkili Transistörler). Çalışma elektrodu, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana

geldiği bir elektrottur. Analit bu elektrot üzerinde yükseltgenir veya indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür. İdeal bir çalışma elektrodu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrodu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır.

#### **4.1.2. Karşıt Elektrot**

Helezon düz plaka veya sadece tel formundaki karşıt elektrot elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşıt elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler [97]. Karşıt elektrodun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Deneylerimizde karşıt elektrot olarak grafit kullanıldı.

#### **4.1.3. Referans Elektrot**

Bu elektrot, potansiyeli tam olarak bilinen elektrottur. Çalışılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır ve bu sebeple potansiyeli deney süresince sabit kalır. Bu elektrodu içeren gerilim okuma devresinin giriş direnci çok yüksek olduğundan bu elektrottan hiç akım geçmez. Yani tüm akım karşıt elektrottan çalışma elektroduna doğru akar. Sıklıkla kullanılan referans elektrot çeşitleri; Ag/AgCl (Gümüş) Elektrot, Hg/HgCl<sub>2</sub>(Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE)'dur[97]. Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin etkisiz kılınması için referans elektrot kullanılmalıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda Ag/AgCl referans elektrodu kullanıldı. Bu elektrot hem gümüş klorür hem de KCl yönünden doygun çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir (Ag/AgCl(k) | KCl(doygun)).

#### 4.1.4. Çözücü Elektrolit

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz içinde geçerlidir. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır. Çalışmalarımızda çözücü olarak sadece yüksek saflıkta deiyonize su (18,2 M $\Omega$ ) kullandık.

## 5. GÜNEŞ HÜCRELERİ

### 5.1. Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

- 1839Edmond Becquerel, bir çözeltiye batırılmış iki farklı pirinçplakanın, güneş ışığı ile aydınlatıldığında sürekli bir akım ürettiğini(fotovoltaik etki) bulmuştur.
- 1873 Willoughby Smith,selenyum çözeltisinin de fotovoltaik etki gösterdiğini bulmuştur.
- 1877W.G. Adams and R.E. Day, katı selenyumda fotovoltaik etkiyi gözlemlemiştir ve selenyum hücreler üzerine bir makale yayınlamıştır.
- 1883Charles Fritts,ince bir altın film üzerine selenyum kaplayarak güneş hücresi yapmıştırancak bu çevrimlerin verimliliği %1'den daha azdır.
- 1887 Heinrich Hertz, morötesi ışık için fotoiletkenliği inceledi ve fotoelektrik etkiyi bulmuştur.
- 1987James Moser, boyaya duyarlı fotoelektrokimyasal hücreler üzerine çalışmıştır.
- 1891 Aleksandr Stoletov, dış fotoelektrik etkiyi temel alarak ilk güneş hücresini üretmiştir.
- 1902Philipp von Lenard, fotoelektron enerjisinin ışın frekansı ile değiştiğini gözlemlemiştir.
- 1904Wilhelm Hallwachs, yarıiletken güneş hücresi yapmıştır. (bakır ve bakır oksit).
- 1905 Albert Einstein, kuantum temelli fotoelektrik etkiyi açıklayan bir makale yayınlamıştır.
- 1913 William Coblentz, güneş hücresi patenti aldı;US1077219, "Solar cell".
- 1916 Robert Millikan, fotoelektrik etkiyi deneysel olarak kanıtlamıştır.
- 1918 Jan Czochralski,tekli kristal metal üretme tekniği geliştirmiştir. Birkaç yıl sonra, bu metod tekli kristal silikon üretimine adapte edilmiştir.
- 1920Yassı kollektörler kullanarak solar su ısıtma sistemleri Florida'da ve Güney California'daki bir çok binada kullanılmıştır.
- 1932Audobert and Stora, günümüzde de hala kullanılan CdTe için fotovoltaik etkiyi keşfetmiştir.

- 1948 Gordon Teal and John, Little Czochralski metodunu önce tekli kristal germanyum, sonrasında da silikon üretmek için geliştirmiştir.
- 1950 Bell Labs, Uzay çalışmaları için güneş hücresi üretmiştir.
- 1954 Bell Labs tarafından ilk modern silikon güneş hücresinin keşfi duyurulmuştur. Kısa bir süre sonra yaklaşık %6 verimle çalışan bu hücreler Ulusal Bilim Akademisi Toplantısında sunulmuştur.
- 1955 Western Electric, ticari güneş hücresi teknolojisi lisansı almıştır. Hoffman Electronics-Semiconductor Division \$25/hücre yada \$1,785/Watt'a %2 verimlilikle ticari güneş hücresi üretmiştir.
- 1957 AT&T assignors (Gerald L. Pearson, Daryl M. Chapin, and Calvin S. Fuller) US2780765 patentini almışlardır, "Solar Energy Converting Apparatus". Bunu güneş hücresi olarak adlandırmışlardır. Hoffman elektronik de %8lik bir güneş hücresi üretmiştir.
- 1958 T. Mandelkorn, U.S. Signal Corps Laboratories, radyasyon zararlarına daha dayanıklı ve uzay şartları için daha uygun olan n-p silikon güneş hücrelerini üretmişlerdir. Hoffman Electronics %9 verimliliğe sahip güneş hücresi üretti. İlk güneş enerjisiyle çalışan, 0.1W, 100 cm<sup>2</sup> güneş panelleri olan Vanguard I uydusu fırlatılmıştır.
- 1958'lerden beri nerdeyse her uydu sisteminde ve uzay aracında güç üretimi için fotovoltikler kullanılmıştır.
- 1959 Hoffman Electronics, %10 verimliliğe sahip güneş hücresi üretmiştir ve hücrenin direncini düşürerek şebeke kullanımına sunmuştur.
- 1960 Hoffman Electronics, %14 verimliliğe sahip güneş hücresi üretmiştir.
- 1961 "Solar Energy in the Developing World" konferansı Birleşmiş Milletler tarafından desteklenmiştir.
- 1962 The Telstar haberleşme uydusunun enerjisi güneş hücreleri ile sağlanmıştır.
- 1963 Sharp Corporation, silikon güneş hücrelerinden ilk ticari fotovoltik modülleri üretmişlerdir.
- 1964 Farrington Daniels' çıkış açan kitabı, Direct Use of the Sun's Energy, Yale Üniversitesi Yayınları tarafından basılmıştır.
- 1967 Soyuz 1, ilk güneş enerjisiyle çalışan insanlı uzay aracıdır.
- 1968 Roger Riehl, ilk güneş enerjili saati tanıtmıştır.

- 1970USSR'deki ekibi ile beraber Zhores Alferov, ilk yüksek etkili GaAs heteroyapılı güneş hücresini üretmiştir.
- 1971 Salyut 1, uzay istasyonu güneş panelleri ile donatıldı.
- 1972 İlk fotovoltaiik konferansı düzenlendi.
- 1973 Skylab uzay istasyonu güneş panelleri ile donatıldı.
- 1974 Florida Güneş Enerjisi Merkezi kuruldu.
- 1974 J. Baldwin, Integrated Living Systems'de, yalnızca güneş ve rüzgar enerjisi kullanarak,(New Mexico'da)dünyanın bu kaynaklarla ısıtılan ilk binasını geliştirdi.
- 1976RCA Laboratuvar'ından David Carlson ve Christopher Wronski, %1.1 verimliliğe sahip ilk amorf silikon güneş hücresini üretmişlerdir.
- 1976İlk CIS (bakır-indiyum-diselenür) güneş hücresi L.Kazmerski tarafından tanıtılmıştır.
- 1977 U.S. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL), Colorado'nun Golden şehrinde kurulmuştur.
- 1977 Başkan Jimmy Carter, Beyaz Saray'a güneş panelleri kurdurmuş ve güneş enerjisi sistemlerini kullanmaya teşvik etmiştir.
- 1977 Dünyadaki güneş hücresi üretimi 500kW'ı aşmıştır.
- 1978 İlk güneş enerjisiyle çalışan hesap makineleri üretilmiştir.
- 1970lerin sonları: "enerji krizi", güneş enerjisi kullanımına duyulan yoğun halk ilgisi, mimari tasarımlarda ve şebekeden bağımsız meskenlerde fotovoltaiik ve aktif&pasif güneş enerjisi sistemlerinin entegrasyonu.
- 1980John Perlin and Ken Butti'nin "Güneş Teknolojilerinin 2500 yılını kapsayan çığır açan kitabı A Golden Thread yayınlandı.
- 1980The Institute of Energy Conversion at University of Delaware Cu<sub>2</sub>S/CdS teknolojisini kullanarak verimi %10'u aşan ilk ince film güneş hücresini üretmiştir.
- 1983 Dünya çapındaki fotovoltaiik üretim 21.3 MW'ı, satışlar ise 250 milyon doları aşmıştır.
- 1984 Georgetown Üniversitesi uluslararası kültür merkezi için 30.000 adet binaya-entegre fotovoltaiik çatılandı. Aynı sistem, 2004te barış ve fotovoltaiikler adına Horseback tarafından gerçekleştirilen yolculuğun 20. yıldönümünde bile

halen Washington'un en yoğun kentsel bölgesinde 20 yıldır ortalama 1 MW günlük enerji üretimi yapmaktaydı.

- 1985 New South Wales Üniversitesi'ndeki Fotovoltaik Mühendisliği Merkezi tarafından %20 verimli silikon güneş hücresi üretilmiştir.
- 1986Tang, ilk organik hetero eklemli fotovoltaik yaptığını yayınladı.
- 1986 Başkan Ronald Reagan, Beyaz Saray'dan güneş panellerini kaldırmıştır.
- 1989 Yansıtıcı Güneş Kolektörleri ilk kez güneş hücreleri ile kullanılmıştır.
- 1990Almanya fotovoltaik teknolojisinin gelişmesi için daha sonra da bir çok ülke tarafından taklit edilen "1.000 Çatı" adlı teşvik programını başlattı.
- 1990 Doğu Almanya' daki Magdeburg Katedrali çatısına güneş panelleri döşeyen ilk kilisedir.
- 1991Hiromoto ilk boya/boya yığın hetero eklem güneş hücresini yaptı.
- 1991 Verimli fotoelektrokimyasal hücreler geliştirilmiş; boya bazlı güneş hücreleri icat edilmiştir.
- 1991 Başkan George H. W. Bush, ABD Enerji Bakanlığı' na Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı kurmak için direktif vermiştir (mevcut Güneş Enerjisi Araştırma Enstitüsü' nün nakledilmesi).
- 1992 Güney Florida Üniversitesi, %15.89 verimli ince film güneş hücresi imal etmiştir.
- 1993 U.S. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı' na bağlı Güneş Enerji Araştırma Tesisi kurulmuştur.
- 1993Sarıçiftçi ilk polimer/C<sub>60</sub> hetero eklem cihazı yaptı.
- 1994NREL, ilk kez verimi enerji dönüşüm verimi %30' u aşan çok eklemli GaInP/GaAs güneş hücrelerini üretti.
- 1996 Ulusal Fotovoltaik Merkezi kuruldu. Graetzel, fotoelektrokimyasal etki kullanılarak elde ettiği boya bazlı güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimini %11 yapmayı başardı.
- 1998-99 Almanya'nın "1.000 Çatı" projesi yerine "100.000 Çatı" projesi başlatılmıştır.
- 1999 Dünya çapında toplan kurulu fotovoltaik güç 1 GW/yıl değerini ulaşmıştır.
- 2004California Valisi Arnold Schwarzenegger 2017'ye kadar California'daki bir milyon çatı için Güneşli Çatılar Girişimi'ni önerdi.

- 2006 İlk kez fotovoltaiklerdeki polisilikon kullanımı tüm diğer polisilikon kullanımlarının önüne geçti.
- 2006 Dünya çapında toplanan kurulu fotovoltaik güç 3,8 GW/yıl değerini aşmıştır.
- 2007 15 MW'lık Nellis Güneş Enerjisi Santrali kurulumu. (Nevada)
- 2007 Google güneş paneli projesi faaliyete başlamıştır.
- 2007 Nanosolar şirketi ilk baskılı ticari CIGS (bakır indiyum galyum diselenür) güneş hücrelerini müşterilerine sevk etmeye başladı ve bu işlemi giderek ucuzlatıp Watt başına 1 dolardan daha ucuza getireceklerini iddia ettiler. Ancak şirket modüllerin teknik spesifikasyonlarını halka açıklamadığı gibi, anlık satış fiyatlarını da dışarıya vermediler.
- 2008 Güneş hücrelerinde yeni rekora ulaşıldı. ABD Enerji Bakanlığı'na bağlı Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nda (NREL) çalışan bilimadamları, ışığın yüzde %40.8 ini elektriğe dönüştürebilen fotovoltaik bir cihazla, güneş hücresi verimliliğinde ki dünya rekorunu elde etmişlerdir. Ters çevrilmiş üçlü-eklem güneş hücreleri başka bir adıyla tandem güneş hücreleri NREL'de tasarlanmış, üretilmiş ve ölçülmüşlerdir.
- 2010 BP Maryland'deki fotovoltaik tesisini kapattığını ve tüm üretim faaliyetlerini Çin'e taşıdığını duyurdu
- 2010 President Barack Obama, Beyaz Saray'a biraz daha güneş paneli ve güneş enerjili su ısıtma sistemi kurulumunu istemiştir.
- 2011 Çin'deki hızla büyüyen fabrikalar silikon fotovoltaik modüllerin üretim maliyetlerini watt başına yaklaşık 1.25 USD seviyesine kadar çekmiştir.
- 2012 Enerji verimliliği %30larda olan üçboyutlu güneş hücresi (3D PV-cells) prototipi tasarlandı.

## 5.2. Güneş Hücresi Çeşitleri

Fotovoltaik hücreler; yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren uzun ömürlü, dayanıklı, kayda değer bir çevre kirliliği oluşturmeyen yarı iletken aygıtlardır. Bu enerji çevriminde herhangi bir hareketli parça bulunmaz. Yüzeyleri kare ya da dikdörtgen şeklinde biçimlendirilen güneş hücrelerinin alanları genellikle 100 cm<sup>2</sup> civarında, kalınlıkları ise 0,2-0,4 mm arasındadır. Çalışmaları sırasında kayda değer bir elektriksel sorun çıkarmazlar ve

çok az bakım gerektirirler. Modüler yapıda olan fotovoltaiik hücreler birbirlerine seri ve paralel bağlanabilirler. Çok küçük güç gereksinimlerini karşılayabildikleri gibi, kendi başına bir güç santrali gibi de çalışabilirler [98].

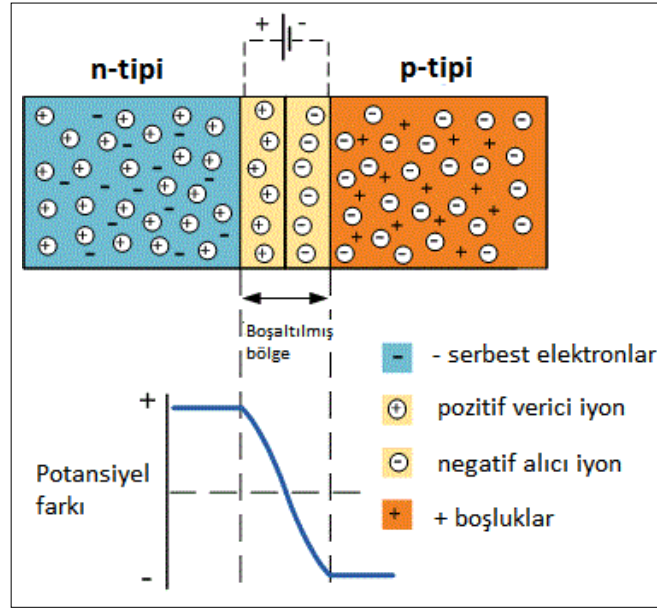
### 5.2.1. Anorganik Güneş Hücreleri

Fotovoltaiik hücre yapımında yarıiletken teknolojisi kullanılmaktadır ve günümüzde hala inorganik fotovoltaiik hücrelerin temelini, ışık soğurma ve yük ayrımı oluşturmaktadır. Bu sistem içinde soğurulan ışığı elektron-boşluk çiftine dönüştürme görevini yarıiletkenler, yük ayrımını ise hücre içinde bulun p-n eklem sayesinde oluşan elektrik alanlar üstlenmektedir [99]. 1940 yılında Bell labratuarlarında çalışma yapan Russel Shoemaker Ohl p-n eklemine keşfetmiştir. Bu buluşla yaptığı fotovoltaiik hücrede %1'lik bir verim bularak patent almıştır. P-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerle oluşturulan ilk p-n eklemine, CdS (Kadmiyum sülfür) ve Si (Silisyum) kullanılmıştır. Daha sonra Silisyum p-n eklemi kullanılarak %15 verim elde edilmiştir. İlk fotovoltaiik hücrelerin verimi %1-2 iken bugün %24'lere varan güç dönüşüm verimine sahip fotovoltaiik hücreler geliştirilmiştir [100].

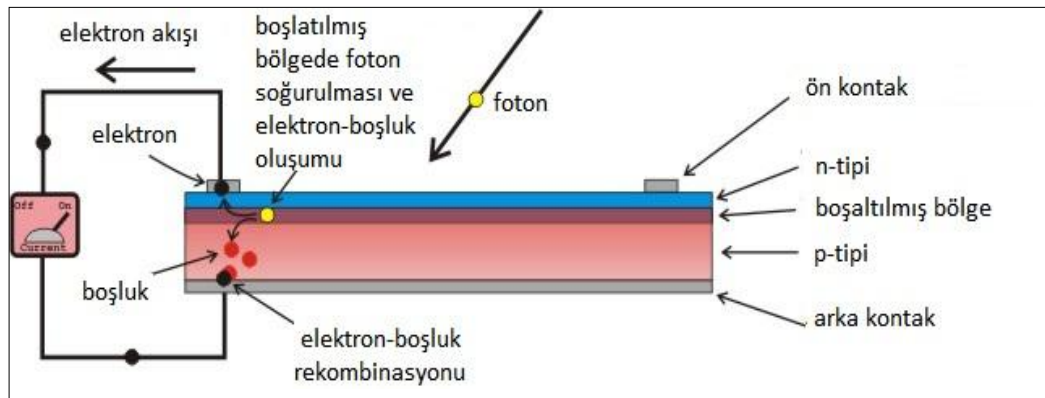
Güneş hücresi yapımında en çok Silisyum(1,1eV), Galyum Arsenik (GaAs-1,43eV), Kadmiyum Tellür (CdTe) gibi anorganik yarıiletken malzeme kullanılır. Büyük miktarda p-katkılanmış tabaka ile büyük miktarda n-katkılanmış tabakanın bir araya gelmesiyle oluşturulabilirler. En alt yüzey metal kaplanır, en üst yüzeyde ise yansıtıcı olmayan metal grid elektrotlar oluşturulur. n-tipi ve p-tipi tabakalar Si elementinin periyodik tabloda yer alan V. ve III. Grup elementlerinin katkılanmasıyla oluşur. n-tipi ve p- tipi katmanlar birbirleri üzerine bırakılarak kontak kurulduğunda ara yüzde elektron ve boşluk geçişi olur. Bu durum denge hali sağlanıncaya kadar devam eder. Denge durumu oluştuğunda deplasyon bölgesi ya da uzay yükü bölgesi denilen bir bölge oluşur. Bu bölgede serbest yük taşıyıcıları bulunmaz fakat bu bölge içersindebir elektrik alanı oluşur.

Oluşturulan p-n eklemi üzerine güneş ışığı düşürüldüğünde, p-tipi yarı-iletkenle, iletkenlik bandına çıkarılmış ve birleşme noktası etrafında oluşan boşaltılmış bölge (Şekil 5.1) [102] sınırına ulaşmış azınlık taşıyıcıları elektronlar, hızla n-tipi bölgeye çekilirler. Aynı yaklaşımla, n-tipi bölgede elektronların iletkenlik bandına geçmesi ile değerlik bandında kalan azınlık taşıyıcılarıboşluklar boşaltılmış

bölgenin kıyısına ulaştıklarında p-tipi bölgeye geçerler. Bu biçimde birbirlerinden ayrılmış elektronlar ve boşluklar, bir dış devre üzerinden birleştirildiğinde, dış devre elemanlarından akan elektriksel yükler, doğrudan güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisinin kaynağıdır [101]. Uyarılmış elektronlar dış devreyi dolaşmadan yarı iletken içerisinde tekrar uyarıldıkları seviyeye geri dönerler ise akıma katkıda bulunamazlar böyle durumlara da yeniden birleşme veya rekombinasyon adı verilir.Şekil 5.2’de uyarılmış elektronların dış devre üzerinden hareketi [102] verilmiştir.



Şekil 5.1:Boşaltılmış (depletion) bölge.



Şekil 5.2: Uyarılmış elektronların dış devre üzerinden hareketi.

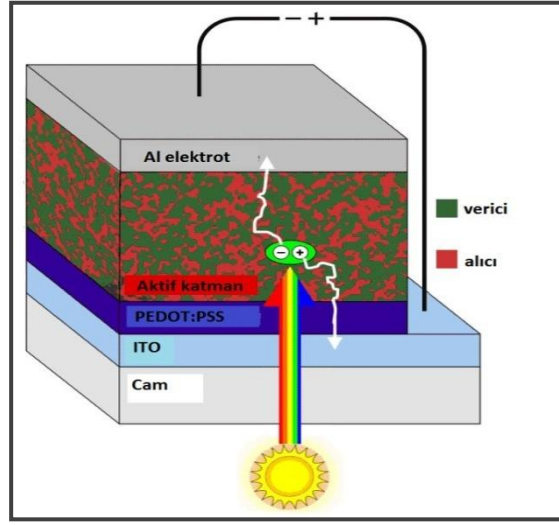
Anorganik güneş hücrelerinin çalışması yarıiletken p-n eklemi ile mümkün olduğundan bahsetmiştik. Organik güneş hücrelerinde ise, bundan farklı olarak, konjugasyonmekanizması sayesinde yükün polimer zincirindeki hareketi sebebiyle oluşan yük hareketliliği yarıiletken özellik gözlenmesinin sebebidir. Ayrıca organik yarıiletken malzemelerin bant aralıklarının ayarlanabilir oluşları anorganiklerden farklı olan üstün bir özellikleridir.

### 5.2.2. Organik Güneş Hücreleri

Güneş hücreleri çoğunlukla anorganik yarıiletken materyaller, kristal ve amorf silikalardan oluşmaktadır. Verimleri %24'ü aşan silisyum güneş hücrelerinin hem çok maliyetli olması hem de zor elde edilmeleri nedeniyle organik materyal içeren güneş hücrelerine yönelim olmuştur. Son zamanlarda düşük maliyet, esneklik ve daha kolay üretimden dolayı organik vepolimerik materyalli güneş hücreleri, bilimsel ve ticari araştırmalarda büyük ölçüde yer almaya başlamıştır [103].

Organik malzemeler düşük sıcaklıklarda bile sıyrıcı mala (doctor blade) [20], döndürerek kaplama (spin coating) [104], silindir döndürerek boyama (roll to roll printing) [105] ve elektrokimyasal [106] yöntemle kaplanabilmektedir. Bu yöntemler bu malzemenin gelecekte büyük alanlara hızlı ve seri üretim yapılabilmesini sağlayacaktır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda işlenebilme özelliği, bu malzemenin esnek plastik altlıklar üzerine yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Dolayısıyla büyük alanlarda kullanıldığı zamanda çok daha hafif olacaktır. Organik güneş hücreleri eksitonik güneş hücreleri olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü güneş hücreli tarafından absorbe edilen ışık elektron-boşluk çifti olan eksitonları oluşturmaktadır. Düşük dielektrik sabitleri ve moleküller arası zayıf bağlar nedeniyle ışık absorpsiyonuyla eksitonlar oluşturulur [107]. Organik ve anorganik güneş hücrelerinin bir farkı da bu eksitonların bağlanma enerjileridir. Anorganik yarı iletkenler de eksiton bağlanma enerjileri küçüktür ve bu durumdan dolayı serbest yük taşıyıcılar oda sıcaklığında oluşturulabilir. Organik malzemelerde eksiton bağlanma enerjisi, oda sıcaklığındaki termal enerjinin üzerinde olduğunda, eksitonlar oluşabilir. Bu eksitonlar donör-akseptör ara yüzünde difüze olur ve serbest yük taşıyıcıları olarak saçılır. Serbest yük taşıyıcıları kendilerine karşı gelen elektrotlar tarafından toplanır. Şekil 5.3 de gösterilen hücre ITO (İndiyum tin oksit) üzerine boşluk geçişini

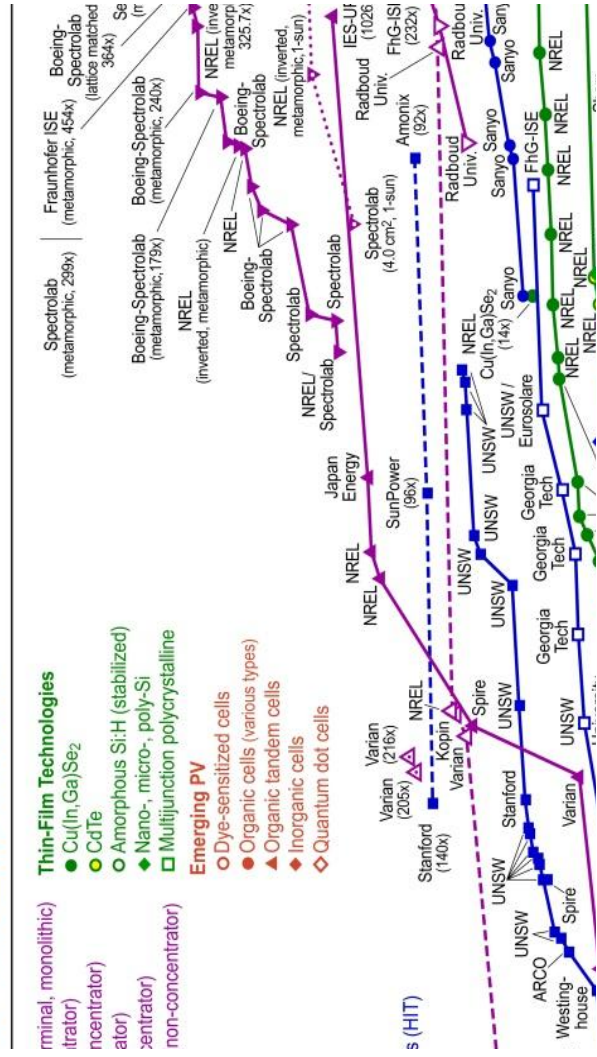
kolaylaştıracak PEDOT:PSS (poli 3,4 ethilen dioksitiyofen polistren sülfonat) üzerine polimer kaplanmasıyla oluşan en temel güneş hücrelerinden birisidir [108].



Şekil 5.3: Temel bir organik güneş hücresinin yapısı.

Organik güneş hücreleri moleküler ve polimer organik güneş hücreleri olarak ikiye ayrılabilir. Bileşik polimerler, boyalar veya organik camlar p ya da n tipi yarıiletken özelliği göstermektedirler. Bu malzemelerin oldukça büyük olan soğurma katsayıları güneş hücresinin çok ince pılmasını dolayısı ile de az malzeme kullanmasını sağlamaktadır. Bu malzemelere olan ilgiyi artıran bir diğer önemli etken ise düşük sıcaklıklarda ve az maliyetle üretilebiliyor olmalarıdır. Plastik malzemeler kullanılarak ışık yayan filmler üretilebildiği düşünüldüğünde, bu malzemelerle verimli güneş hücrelerinin yapılabileceği yaklaşımı oldukça gerçekçidir. 1999'a kadar organik hücrelerin verimliliği ancak %1 civarındaydı [109]. Daha sonra iyot ve brom katkılı moleküler organik tek kristal pentacene kullanılarak verim, %3,3'e çıkarılmıştır [110]. Yaklaşık aynı verim değerleri bileşik polimerler ve fullerine türevlerinden oluşan hetero eklemler ile de elde edilmiştir. Organik güneş hücrelerinin geleceği çok parlaktır öyle ki %10'a ulaşan verimlerin başarıldığı literatürde bildirilmektedir [100]. Son zamanlarda yüksek saflıkta yarıiletken polimerler kullanılarak transistörler, LED ve güneş hücreleri yapılabilmektedirler. Şekil (5.4)'te Çeşitli güneş hücrelerinin yıllara göre değişen verim değerleri [111] gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi organik güneş pilleri için 2001-2013 yılları arasında %3'den %12'ye artan kayda değer verim artışları elde edilmiştir ve bu artış gelecek çalışmaları teşvik edici nitelik taşımaktadır.

## ch-Cell Efficiencies

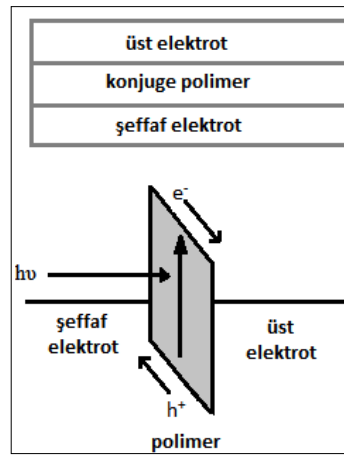


Şekil 5.4: Çeşitli güneş hücrelerinin yıllara göre değişen verim değerleri.

### 5.2.2.1. Tek Katmanlı Güneş Hücresi

Güneş hücreleri içerisinde en basit yapı metal-yalıtkan-metal (MIM) şeklindedir. Tek katmanlı organik güneş hücreli yapısı [107] Şekil (5.6)'da gösterilmiştir. Bu organik güneş hücrelerinde organik yarıiletken, iki metal elektrot arasına sıkıştırılır. Konjuge polimerlerden 1981'de poliasetilen, 1994'te politiyofen ve 1994'te PPV (poli-fenilenvinilen)'nin keşfinden sonra organik güneş hücrelerinde bu malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. PPV'nin bu malzemeler arasında güneş hücrelerinde oldukça başarılı olduğu anlaşılmıştır. Bu malzemelerin organik güneş hücrelerinde çalışmasına rağmen istenilen verim çeşitli nedenlerle elde edilememiştir. Bu nedenlerden biri MIM cihazlarda oluşan elektrik alanının yetersiz oluşudur. MIM cihazlarda, dışarıdan bir gerilim uygulamadan, kısa devre koşullarında iki metal elektrotun iş fonksiyonları farkından dolayı bir elektrik alan

oluşur. Bu elektrik alan fotonlar tarafından uyarılmış taşıyıcıları kendilerine uygun kontaklara gitmek üzere ayırır. Fakat konjuge polimerlerde fotonların uyarımı ile oluşan eksitonlar çok kuvvetli coulomb etkileşmesine sahiptir. Örneğin Marks ve arkadaşları bir çalışmada PPV içerisinde eksitonların bağlanma enerjisini yaklaşık 0.4eV olarak bulmuştur [112]. Bu nedenle iş fonksiyonlarının farkından dolayı oluşan elektrik alan eksitonları ayırtırmaya yetmez. Bir diğer neden ise birçok organik yarı iletken de eksiton difüzyon uzunluğunun 5-15nm arasında olmasından dolayı eksitonların elektrotlara ulaşmadan kaybolmasıdır. Böyle bir durumda fotoakımda düşüş gözlenmektedir [113].

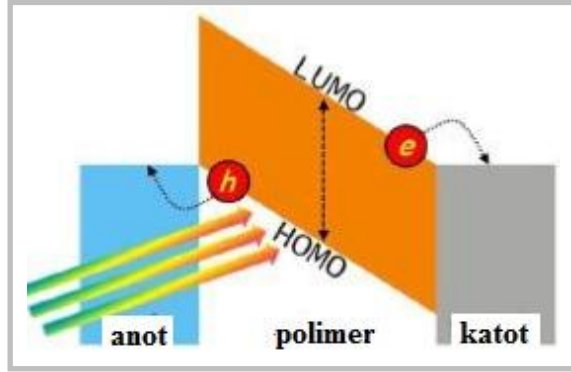


Şekil 5.6: Tek katmanlı organik güneşhücresi yapısı.

İlk tek katmanlı yapılardan biri, 1994 yılında R. N. Marks ve arkadaşları tarafından 50-320 nm kalınlıklarda poly (p-phenylene vinylene) (PPV) in ITO ve düşük iş fonksiyonlu bir katot arasında sandviç yapıda birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu cihaz için 0.1 mW/cm<sup>2</sup>’lik ışık şiddeti altında elde edilen kuantum verimleri %0.1 olarak raporlanmıştır [114].

Bu düşük verim değerinin sebebi organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının düşük mobiliteli olmalarıdır. Taşıyıcı mobiliteleri organik malzemelerde 10-3 cm<sup>2</sup>/V.s iken kristal silisyum için bu değer 103 cm<sup>2</sup>/V.s dir. Bu durum organik moleküllerde oluşan yüklerin elektrotlar tarafından çok daha uzun sürede toplanabileceği anlamına gelmektedir. Yavaş yük transferi verimi oldukça düşürmekte ve aynı oranda rekombinasyon olasılığını artırmaktadır. Bir diğer önemli sorun ise oluşan eksitonların ayrışmasıdır, tek katmanlı yapıda eksitonların serbest yüklere ayrışması işlemi sadece metal/organik katman ara yüzeyinde gerçekleşir. İlerleyen zamanlarda, bu ayrışmanın donör ve akseptör tipli iki organik malzemeden

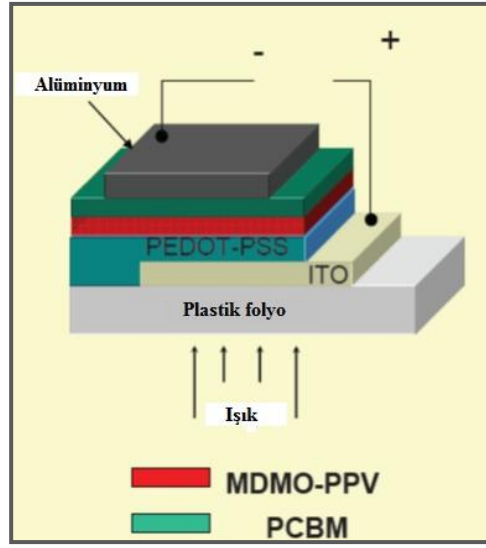
oluşan eklem yapısında çok daha etkin olarak gerçekleştiği göz önüne alınarak ikikatmanlı organik güneş hücresi yapısı oluşturulmuştur.



Şekil 5.7: Tek tabakalı güneş hücreleri anot-katod elektron geçişi.

#### 5.2.2.2. İki Katmanlı Heteroeklem Güneş Hücresi

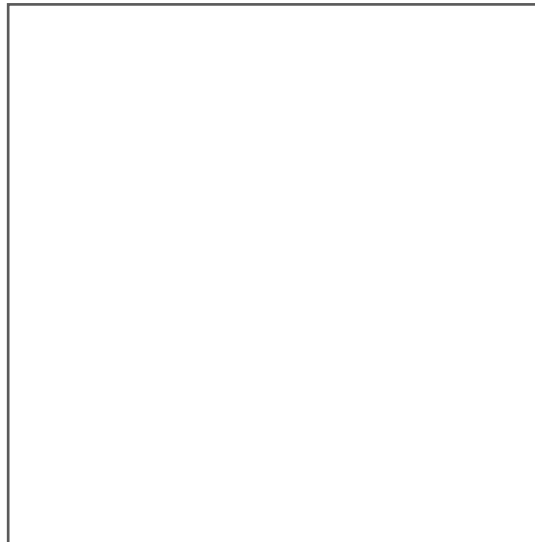
Tek katmanlı pılan güneş hücrelerinin yapısını geliştirmek için yük ayrımını donor/akseptör malzemeleri arasında yapmayı denediler. Eğer bu iki malzeme arasındaki potansiyel enerji farkı eksiton bağlanma enerjisinden daha büyük ise, bu fark eksiton ayrımını ve yük transferini sağlar. Bu yapıyı elde etmek için iki farklı organik moleküler yarı iletken kullanıldı. İlk iki katmanlı hücrelerde rhodamine gibi elektron iletken boyalar ile boşluk (hole) iletken phtalocyanine [115] malzemeler kullanılmıştır. Tang ve ark. enerji dönüşüm verimliliğini bu yapı ile %0.95'e çıkarmıştır [116]. Tang'ın hücresi İndiyum Tin Oksit kaplı cam üzerine (ITO) 30nm kalınlığında bakır phtalocyanine (CuPc), ikinci bir katman olarak da perlenetaracarboxylic (PV) türevi bir malzeme kaplanarak pılmıştır. İki katmanlı polimer güneş hücrelerinde p-tipi donor tabaka olarak MEH-CNPPV, MEH-PPV, P3HT, MDMO-PPV gibi malzemeler ve n-tipi polimer ya da anorganik yarı iletken tabaka olarak da TiO<sub>2</sub>, CdSe, karbon nanotüp fullerene gibi malzemeler kullanılmıştır [117-118]. Bu yapıda p-tipi polimer foton absorbe eder ve eksiton oluşturulur. Bu eksiton ara yüzde ayrışır. Elektron n-tipi polimere ya da anorganik yarı iletkene transfer edilir. Bu durum serbest yük oluşumunu arttırarak singlet eksitonların rekombinasyon olasılığını azaltır. Bu yapı single layer yapıdan daha iyi olmasına rağmen bazı eksikleri vardır. Çünkü ışık absorpsiyonu sadece yük oluşturulan bölgeyle kısıtlandırıldığından yük oluşumu da sınırlandırılmış olur.

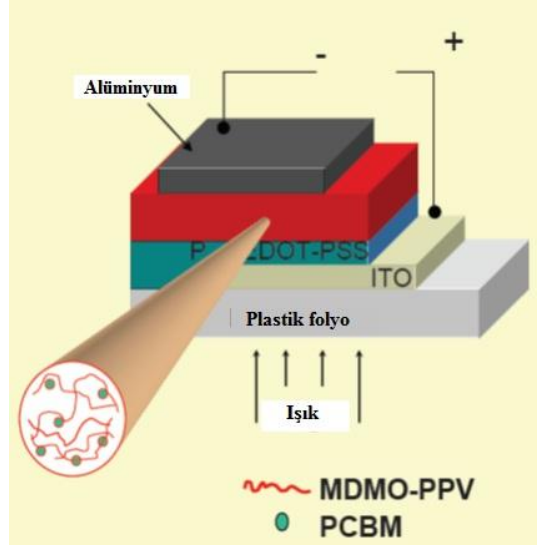


Şekil 5.8: İki katlı heteroeklem organik güneş hücreleri.

### 5.2.2.3.Yığın Heteroeklem Yapıdaki Organik Güneş Hücreleri

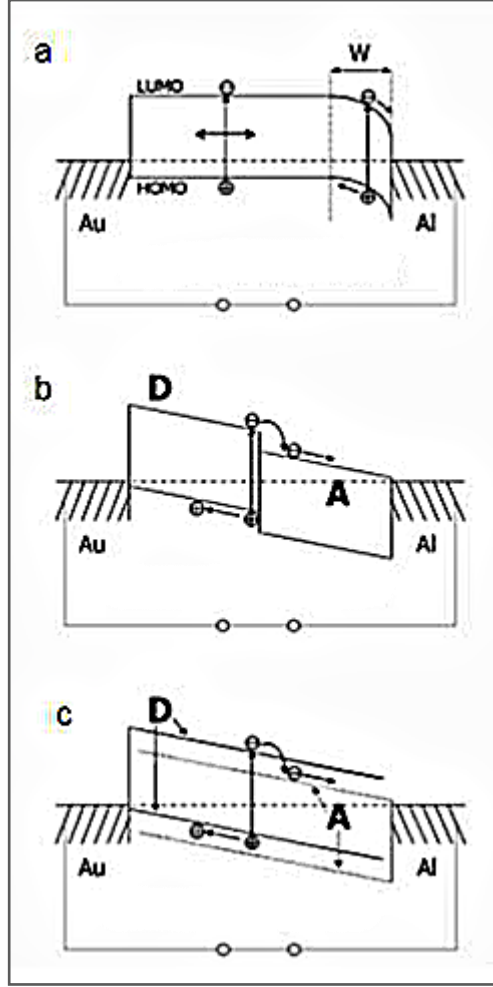
Çift katmanlı organik güneş hücresi yapısında donör akseptör ara yüzeyi yakınlarında oluşan eksitonların çok küçük bir kısmı toplanabilmektedir. Yığın heteroeklem yapıda ise donör ve akseptör malzemenin karışımı şeklinde hazırlanan aktif tabaka içerisindeki genişlemiş ara yüzey sayesinde daha çok miktarda yük elektrotlara ulaşır. Optik olarak uyarılmış konjuge polimerlerden  $C_{60}$  molekülüne, fotoindüklenmiş elektron transferinin gözlemlenmesi [119], konjuge polimerlere  $C_{60}$  molekülü eklenmesinden sonra oldukça yüksek fotoiletkenlik değerlerinin gözlemlenmesi [120], polimer fullerene çift katmanlı heteroeklem yapısının [120] ve yığın heteroeklem yapısının [121] geliştirilmesine sebep olmuştur.  $C_{60}$  ve  $C_{60}$  'ın türevlerinin kullanılarak çözünürlüğünün artırılması ile önemli bir gelişmeler sağlanmıştır.





Şekil 5.9: Yığın heteroeklem organik güneş hücreleri.

Yığın heteroeklemde de donör (D) ve akseptör (A) tipinde iki polimer karıştırılarak hazırlanan çözeltiler kullanılmaktadır [122]. Spin kaplama yöntemi ile kaplanan çözelti halindeki yapı, ısıtıl işlemler sonunda bu iki farklı polimerin katı yapıdaki ikili karışımı şeklini almaktadır. Diğer bir yaklaşım da iki polimer tabakayı ayrı katmanlar halinde kaplayarak D ve A katmanların ara yüzeyinde aktif bir yapı oluşturmak olmuştur [123].



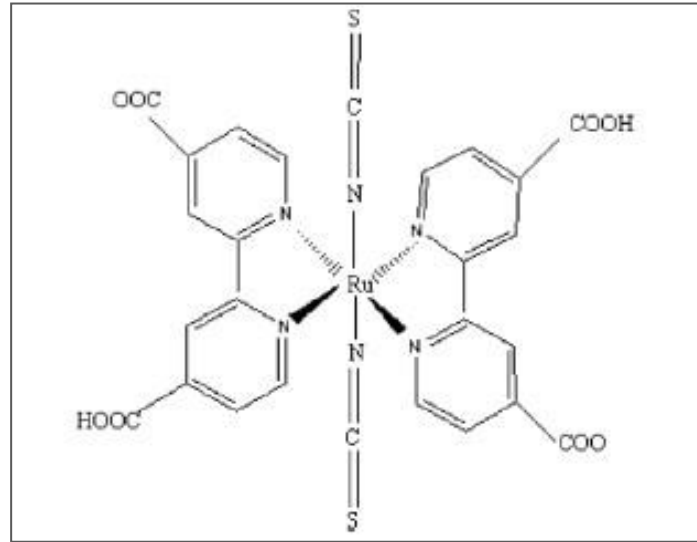
Şekil 5.10: a) Tek katmanlı b) çift katmanlı c) yığın heteroeklem yapısı.

İçerik olarak yığın heteroekleme benzer şekilde, boya duyarlaştırılmış elektrokimyasal güneş hücreleri de büyük ölçekte gelişmekte olan bir alandır. İlk adımları Graetzel grubu tarafından atılmış ve büyük bir ilerleme kat edilmiştir [124]. Bu alanda merak edilenlere ışık tutacak özet niteliğinde yayınlar literatürde mevcuttur [125], [126]. Fakat son yıllarda elektrokimyasal güneş hücrelerindeki sıvı elektrotların yerini almaya başlayan organik boşluk iletkenleri ile organik heteroeklem yapılarıdaki elektron iletken akseptör anorganik nanomalzemelerin kullanımı bu iki araştırma dalının beraber gelişmelerini sağlamaktadır. Pratikteki uygulamalar için ise sadece verimlerdeki iyileştirmeler değil organik güneş hücrelerinin uzun ömürlü hale gelmesini sağlayacak iyileştirmeler de büyük önem arz etmektedir. Organik güneş hücrelerinin dayanıklılıkları temelde, kullanılan aktif malzemelerin ışıkla bozulmalarından dolayı düşük seviyededir [127]. Fakat organik LED lere uygulandığı gibi enkapsülasyon teknikleri ile kaplanarak etkin şekilde oksitlenmeyekarşı korunabiliyor olsa da daha kesin şekilde ve uzun süreliğine dayanıklılıklarının arttırılması arzu edilmektedir. Organik güneş hücrelerinin

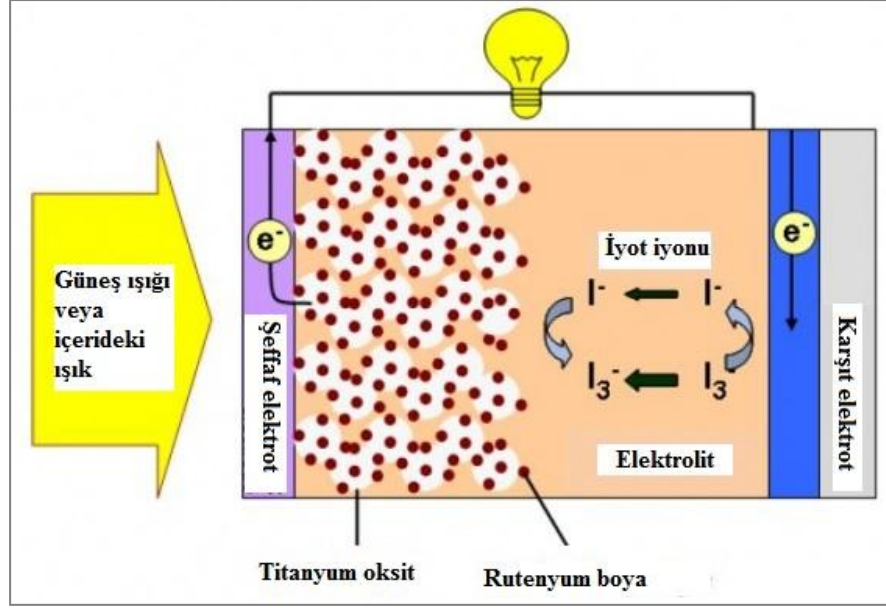
kararlılıklarının incelendiği çalışmalarda [128], 10.000 saatin üzerindeki ömür değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

### 5.2.3. Boya Bazlı Güneş Hücreleri

Genel olarak boya bazlı güneş hücreleri nanokristalize titanyum film olan fotoanod ile arası ( $I^-/I$ ) organik çözücünden olan elektrolit ile doldurulmuş platinlenmiş karşıt elektrottan oluşur. Güneş ışığı hücresi aydınlattığı zaman boya molekülleri fotonlar tarafından uyarılır. Uyarılan molekulden elektron çok hızlı bir şekilde yarı iletken elektrotun iletkenlik bandına enjekte olurlar. Buradan nano kristal yapı boyunca ilerleyip saydam elektroda ulaşır dış devreye geçerler. Elektron kaybeden boya daha sonra elektrolit tarafından verilen elektronla orijinal durumuna döner. Bu durumdan dolayı boya bazlı güneş hücrelerinde net yük sıfırdır ve kimyasal bir değişim olmaz. Redoks reaksiyonlarının sürekli olması devrede sürekli bir akımlanmasını sağlar. Bu işleyiş sonucu fotoakım oluşur. Boya bazlı hücrelerde çoğunlukla rutheniyum bazlı boyalar kullanılmaktadır. Ayrıca sıklıkla 4-tert-butilpridin (TBP) ve N-metilbenzimidazole (NMBI) denilen maddeler elektrolit çözeltisinin içerisinde kullanılır. Bu malzemeler elektronların rekombine olma olasılığını azaltıp belirgin bir şekilde enerji dönüşümünün verimliliğini ve doyum faktörünü arttırmıştır [129], [130].



Şekil 5.11: Rutheniyum bazlı boyanın kimyasal yapısı.



Şekil 5.12: Boya bazlı güneş hücresinin çalışma yapısı.

#### 5.2.4. Hibrit (Organik-Anorganik) GüneşHücreleri

Organik tabanlı malzemeler solar soğurmaları maksimum düzeyde olacak şekilde bant yapısına sahip olma ile beraber kolayca üretilme ve işlenebilme avantajlarına sahiptirler. Bu nedenlerden dolayı organik malzemeler fotovoltaik cihaz yapımı için çok umut vaat etmektedir [131]. Fakat organik malzemelerin yük transfer edici özelliği çok iyi değildir bu nedenden dolayı organik tabanlı güneş hücreleri hala istenilen verime ulaşabilmiş değildir. Geniş yasak bant aralığına sahip yarıiletken oksit malzemeler son yıllarda geniş ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Bunun ilk başarılı uygulaması Gratzelin yaptığı  $\text{TiO}_2$  elektrotun boya içerisinde kullanılmasıyla pılan boya bazlı hücredir [124]. Boya bazlı hücrelerde bugün en yüksek verim %11.04 olarak elde edilmiştir [100]. Böyle bir verime ulaşılmasına rağmen boya bazlı hücreler geniş alanda kullanılamamaktadır. Bunun nedeni sıvı elektrotun termal olarak kararlı olmaması ve arka elektrot olarak kullanılan platin elektrotunun korozyonu sonucu verimin düşmesidir. Bu problemin çözümü için sıvı elektrot olarak kullanılan iodide/triiodide redox çifti yerine  $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_3^-$  redox çifti kullanılmaya başlanmıştır. Bu şekilde yapılan hücrelerde %8 verime ulaşılmıştır [132]. Hibrit güneş hücreleri sadece boya bazlı değil organik polimerlerle de pılmaktadır. Boya bazlı hücrelere göre bu hücreler daha kolay ve daha ucuz üretim pılabılme kapasitesine sahiptir. Ayrıca PEDOT:PSS gibi oksijen ve nemden

etkilenen malzemelerin kullanımı sonucu hücre ömrü azalmaktadır [128]. Anorganik malzemeler kullanılarak hücre ömrü artarken verim artışı hedeflenmiştir. Anorganik malzemeler polimer içersine tek katman olarak ya da içine karıştırılarak pılmıştır. Bu malzemeler nano çubuk [133], nano tel [134], quantum dot [135] vb. şeklinde nanometre boyutunda kullanılmıştır. Anorganik nano pılar yük taşıyıcılara düzgün sürekli yollar yapmak veya ışık absorpsiyonun arttırılması amacıyla kullanılır.

Hibrit hücrelerde en çok kullanılan yapılar  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZnO}$  dur. Bu malzemeler çok farklı şekilde ve kolayca üretilabilmektedir. Özellikle  $\text{TiO}_2$  boya bazlı hücrelerde boya emiliminin yüksek olmasından dolayı en çok tercih edilen malzemedir.  $\text{ZnO}$  kolay ve düşük sıcaklıklarda üretilbildiği gibi band yapısı ile de hibrit güneş hücrelerinde tercih edilir [136], [137].

### 5.2.5. Tersine Çevrilmiş Güneş Hücreleri

ITO elektrotunun yüzeyi bir ara katman ile kaplanarak ITO' nun iş fonksiyonu ayarlanabilir. Bu şekilde dizayn edilen hücrelere ters tip güneş hücreleri denir. Elektron ve holler ters tip polimer güneş hücrelerinde geleneksel hücrelerdeki hareket yönlerinin tam tersine hareket ederler. Elektronlar ITO tarafından toplanır ve ITO katot olur Holler ise yüksek iş fonksiyonlu metal anot tarafından toplanır. Ters polimer güneş hücresi ilk defa 2006 yılında rapor edilmiştir[138] ve bu tarz hücrelere ilgi günümüze kadar artarak devam etmiştir. Ters tip güneş hücrelerinin üretilmesi ile cihazların yaşam sürelerinde ciddi iyileşmeler olmuştur[139]. Ters tip hücrelerde ITO yüzeyi  $\text{ZnO}$  ve  $\text{TiO}_2$  gibi kararlı iş fonksiyonuna sahip metal oksit yarı iletkenler ile modifiye edilir ve bu katman negatif elektrot gibi davranır[140]. Diğer taraftan anodik elektrot olarak PEDOT:PSS yada bazı yüksek iş fonksiyonlu geçiş metal oksitler ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ) aktif katmanın üzerine kaplanır ve altın yada gümüş gibi yüksek iş fonksiyonlu metaller bunların üzerine kaplanır. Ters yapı, geleneksel polimer güneş hücrelerinde bulunan PEDOT:PSS yüzünden oluşan ITO ara yüz kararsızlığı ve düşük iş fonksiyonlu metal elektrotun kararsızlığını açıkça ortadan kaldırarak hem hücre ömrüne hem de hücre verimine olumlu etkiler sağlar. Aktif katmanda bulunan p-tipi polimer ile n-tipi fulleren karışımının dikey olarak ince film içindeki dağılımı incelendiğinde, fullerenin ITO tarafında polimerin ise metal kontak tarafında daha yoğun olduğu saptanmıştır. Bu sebeple elektron geçişi ITO yüzeyine

doğru olursa verimin arttığı ispatlanmıştır [141]. Ters tip polimer güneş hücrelerinde en önemli bileşen ITO üzerindeki elektron seçici katman olarak iş yapan ara katmandır. Bu katmanın ucuz maliyetli üretim teknikleri ile hazırlanabilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında elektron seçici ara katman olarak literatürde çokça kullanılan ZnO metal oksit yarıiletken katman kullanıldı.

Lukas Schmidt-Mende ve ekibinin yaptığı çalışmada, P3HT:PCBM aktif tabakası kullanılarak tersine çevrilmiş bir aygıt hazırlanmıştır. Sistem içeriği sırasıyla, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag şeklindedir. Burada metal elektrotlar termal buharlaştırma ve püskürtme yöntemiyle kaplanmıştır. Çalışma hava ortamına pılmıştır. Alınan en iyi sonuçlar metal elektrotun püskürtme ile kaplandığı aygıtta tespit edilmiştir; Voc=0,58 V, Isc=7,1 mA/cm<sup>2</sup>, FF=0,569 ve PCE=%2,44 [142].

### 5.3. Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi

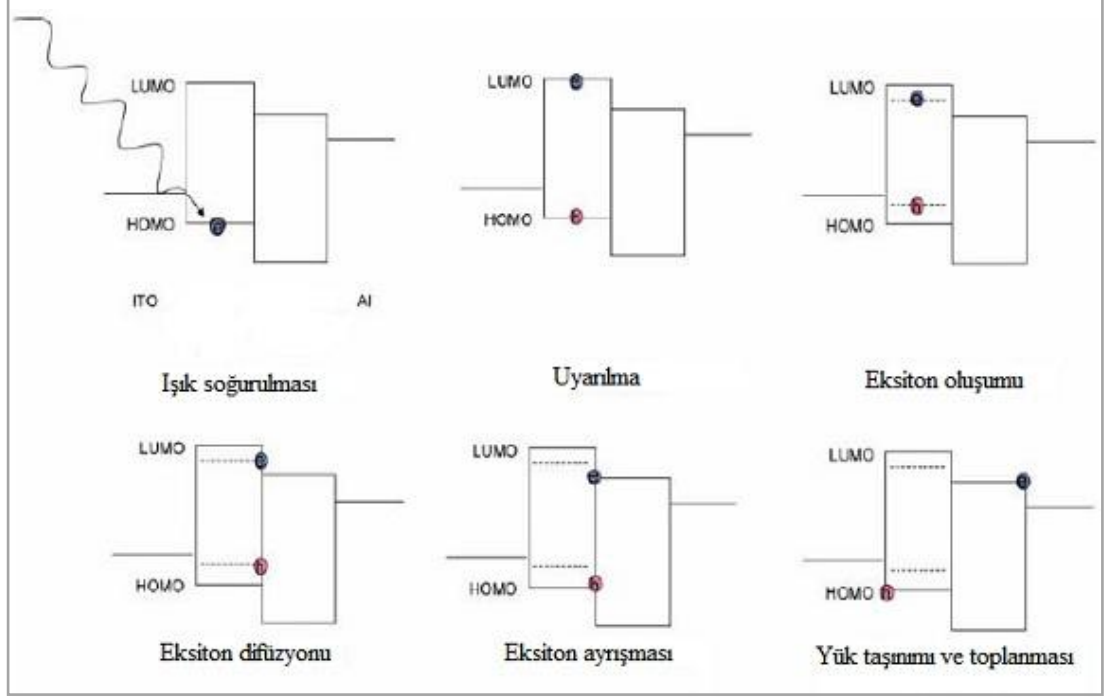
İnorganik kristal malzemelerdeki fotovoltaiik özellikler, enerji bandı modeliyle açıklanabilir. Moleküler veya polimerik organik fotovoltaiik hücrelerinde ise durum çok daha karışık ve açıklanması zordur. İnorganik malzemelerin aksine organik malzemelerde, üç boyutlu kristal yapı bulunmazken; farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimler mevcuttur [143]. İnce film organik fotovoltaiik hücrelerin çalışma prensibini moleküler özellikler seviyesinde açıklayan teorik bir model henüz mevcut değildir. Organik fotovoltaiik hücrenin çalışma prensibini anlamak için inorganik p-n eklemi temel alınmaktadır [144]. Soğurma verimliliği malzemenin soğurma spektrumuna, kalınlığına ve aygıt tipine bağlıdır. Bu da polimerin ya da molekülün kimyasal yapısına bağlıdır. Birçok boya ve molekül kuvvetli soğurucudur. Eğer malzemenin bant aralığı içindeyse sadece birkaç yüz nanometre film, ışığın önemli bir kısmını soğurmaya yeterlidir.

Foton soğurulduktan sonra uyarılan elektron en yüksek doluluktaki moleküler orbitalden (HOMO) en düşük doluluktaki moleküler orbitale (LUMO) çıkar. Organik yarı iletken malzemelerde uyarılmış haldeki elektronlar ile temel haldeki elektron boşlukları arasında kuvvetli bir kulombik bağ mevcuttur bu da eksiton oluşmasına sebep olur. Organik güneş hücrelerinde elektron-boşluk çifti (eksiton) bağlanma enerjisi 0.1-1.4 eV dir. Bu durum inorganik malzemelerde tersine olarak birkaç

milielektronvolttur. Organik iletkenlerde bağlanma enerjisinin fazla olmasının sebebi elektron ve boşluk dalga fonksiyonlarının lokalize olmaları ve elektron-boşluk çekim kuvvetini artıran dielektrik sabitlerinin düşük olmasıdır. Birbirine bağlı eksitonlar ara yüzeye hareket ederler. Arayüzeyde kimyasal potansiyel enerjide azalmanın yeterli düzeyde olması elektron-boşluk çiftinin ayrılmasını sağlar. Elektron-boşuk çifti donör-akseptör ara yüzeyinde bulunarak köprü oluşturur.

Şekil 5.13: Organik güneş hücresi çalışma mekanizması.

elektron boşlukları tercihen farklı malzemelerde veya fazlarda taşınmaktadır. Örneğin donör-akseptör hücrelerde, elektron iletkenliği iyi olan akseptör ve boşluk iletkenliği iyi olan donör malzeme kullanımı idealdir.



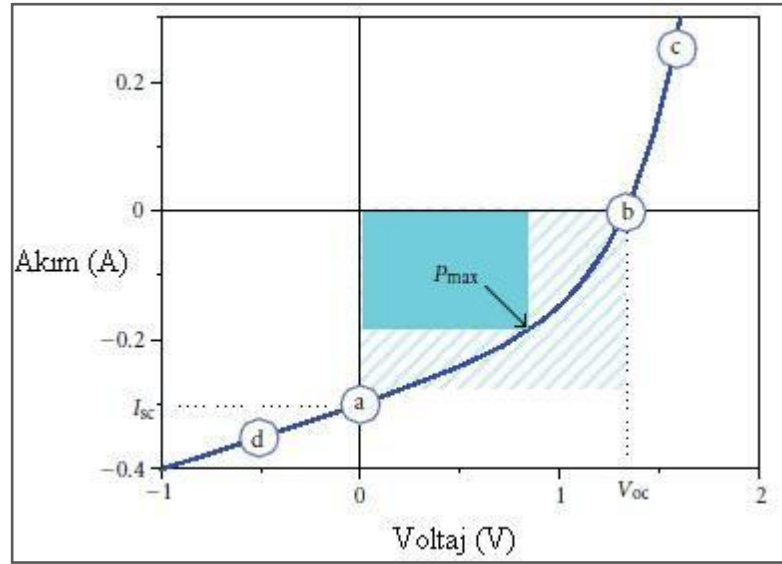
Şekil 5.14: Işık soğurulmasından yük toplanmasına kadar olan süreçler.

Yüksek yük toplama verimliliği için organik yarı iletken malzeme ile metal elektrot arasında enerji bariyeri olmaması gerekmektedir. Bazı durumlarda iki malzeme arasındaki enerji bariyerini gidermek için ilave bir malzeme daha kullanılması yük toplama verimliliğini arttırmaktadır [146].

## 5.4. Organik Güneş Hücrelerinin Ölçüm Parametreleri

Güneş hücrelerinin verimi, Güneş'ten gelen ışığın radyasyonuna benzer bir ışığın aydınlatması altında akım-voltaj (I-V) eğrisi adı verilen bir ölçüm metoduyla karakterize edilir. I-V eğrisi güneş hücresinin sadece verimini değil, aynı zamanda dolum faktörü (FF), açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) ve maksimum güç noktası (MPP) gibi güneş hücresinin karakteristiği hakkında önemli bilgiler elde etmemizi sağlayan parametrelerini de gösterir. Tipik bir I-V eğrisi Şekil (5.15)'de gösterilmiştir. Buradaki parametrelerin yorumlanması da yine birbirlerine bağlıdır. Çünkü bir grafik üzerinden birçok veri elde etme imkanımız vardır. Örneğin MPP,

akımın ve gerilimin maksimum olduğu noktada elde edilen veridir. Bir I-V eğrisi üzerinde güneşhücresi karakterize edilmek istenirse, elde edilmekistenen kritik parametrelere göre eğrinin belirli noktalarından sayısal veriler alınmalıdır.Bu kritik parametreler genellikle yukarıda da belirttiğimiz gibi FF,  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  ve MPP ya da  $P_{max}$ 'dur [147].



Şekil 5.15: Bir organik güneşhücresi için karakteristik I-V eğrisi ve bu eğri üzerindeki parametrelerin değerlendirilme noktaları.

#### 5.4.1. Kısa Devre Akımı ( $I_{sc}$ )

İdeal olarak, organik materyal içerisindeki, foto uyarımlı yük taşıyıcı yoğunluğuve mobilitésinin neticesi olarak tanımlanabilir [131]. Bu yaklaşımla,eşitlik(2.8), kısa devre akımının, yük taşıyıcı yoğunluğu ( $\eta$ ), elektron yükü  $e$ , mobilite ( $\mu$ ) ve elektrik alan  $E$  yoluyla tanımı verilmistir. Buna göre kısa devre akımı;

$$I_{sc} = \eta \cdot e \cdot \mu \cdot E \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. Mekanik olarak ise sıfır besleme altında güneş hücresinin sağladığıakımdır.Şekil (5.15)'de, (a) ile gösterilen kısımda sıfır besleme (gerilim) altında elde edilen kısa devre akım değerininde elde edilşini görebiliriz.

#### 5.4.2. Açık Devre Gerilimi ( $V_{oc}$ )

I-V eğrisinde (Şekil 5.15’de, (b) bölgesi) sıfır akımın olduğu bölgede elde edilen gerilime açık devre gerilimi olarak tanımlanır. Organik güneşhücrelerinde açık devre gerilimi doğrudan p-tipi yarı iletken olan donörün HOMO seviyesine ve n-tipi yarı iletken olan akseptörün LUMO seviyesine bağlıdır [146]. Yani, polimerlerin HOMO seviyesinin artırılması ve alıcının LUMO seviyesinin azaltılması açık devre voltajının artmasına sebep olur. Ayrıca devreden akım geçmiyor iken ölçüm alındığından, gerilim dolaylı yoldan ısıtım şiddetine bağlı olur.

#### 5.4.3. Dolum Faktörü (FF)

Dolum faktörü, hücrenin kalitesinin bir ölçüsüdür. Dolum faktörüne, I-V eğrisinin bulunduğu alanda açık devre gerilimine doğru bir azalma olduğunda, elektrotlara ulaşan yük taşıyıcılar yoluyla karar verilir. Dolum faktörü, maksimum gerilim ve akımıyla, açık devre gerilim ve kısa devre voltajının oranına doğrudan bağlıdır. Buna göre;

$$FF = V_{max} \cdot I_{max} / V_{oc} \cdot I_{sc} \quad (2.2)$$

formülü elde edilir. Yüksek dolum faktörü oranının elde edilmesinde dolaylı olarak mobilitenin rolü büyüktür [147]. Tabii ki yüksek mobilité, ısıtım şiddetiyle elektron hareketliliğini sağlayan cihazlarda avantaj sağladığından ve bu cihazlarda, Eg bantboşluğu, önemli bir kıstas olduğundan, verim ve dolum faktörü de birbiriyle doğrudan ilişkili olur. Öyle ki pılan çalışmalara bakıldığında dolum faktöründeki artış, doğrusal olarak verim artışına da yansımıştır [148]. Organik güneşhücreleri için beklenen dolum faktörü değerleri araştırmacılar tarafından farklı değerlerde bulunmuştur. Elde edilen verimler ışığında, 0.4 üzerinde elde edilendolum faktörü değerleri, güneşhücrelerinde genellikle daha yüksek verim anlamına gelmektedir [149].

#### 5.4.4. Maksimum Güç Noktası (MPP)

Maksimum güç noktası, I-V eğrisinde akım ve gerilimin maksimum değeri aldığı noktayı ifade eder [107]. Bu noktada elde edilen akım, hücrenin maksimum akımı ( $I_{mpp}$ ), gerilim ise hücrede elde edilen maksimum gerilimdir ( $V_{mpp}$ ). Buna göre;

$$MPP = V_{mpp} \cdot I_{mpp} (mW) \quad (2.3)$$

elde edilir. Maksimum güç, verim hesaplamasındaki oranlamada kullanılmak için elde edilir.

#### 5.4.5. Güç Dönüşüm Verimi ( $\eta$ )

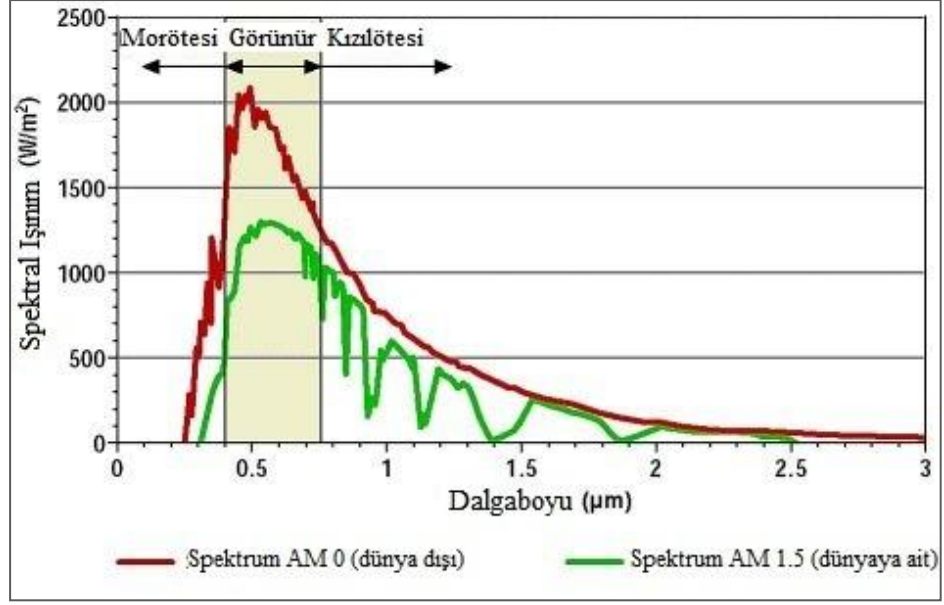
Temel olarak, hücreden toplam çıkan güç biriminin, gelen ışığın güç birimine bölünmesi olarak değerlendirilir. Güneş hücrelerinde verim hesaplaması, açık devre gerilim, kısa devre akım ve dolum faktörünün çarpımının yani hücreden çıkan toplam gücün hücreye gelen ışığın gücüne oranıyla hesaplanır. Buna göre verim;

$$\eta = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF / P_{ışık} \quad (2.4)$$

formülü ile ifade edilir. Literatürde yapılan çalışmaların birbiri ile tutarlı olabilmesi için güç dönüşüm verimi hesaplarken standart koşulların uygulanması gerekmektedir. Alınan ölçümler sırasında hava kütlesinin standart koşulu hava kütlesi AM 1.5 altında olmalıdır. Hava kütlesi (AM) güneş ışınlarının atmosferden geçerken aldığı yoldur. AM 1.5 (1.5 atmosfer kalınlığı) hava kütlesi 1.0 ile arasında  $\theta = 48.2^\circ$  bulunmaktadır [143]. Bu hava kütlesi altında gelen güneş ışığının şiddeti  $1000 \text{ W/m}^2$  veya  $100 \text{ mW/cm}^2$  olmalıdır. Bu şartlarda yapılan ölçümlerde aynı zamanda ortam sıcaklığı  $25^\circ\text{C}$  olmalıdır.

#### 5.4.6. Güneş Spektrumu

Güneş, gamma ışınları ile radyo dalgaları dalga boyları arasında maksimum piki 500nm civarında olan bir spektrum verir.

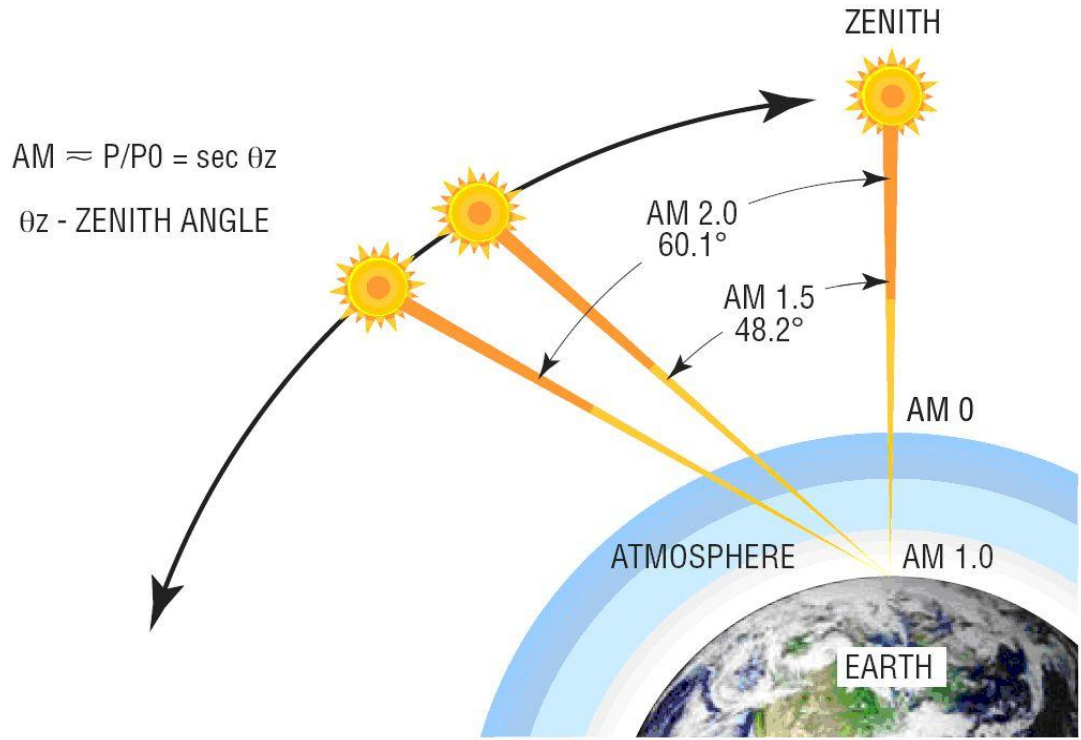


Şekil 5.16:AM 1.5 ve AM0 değeri için güneşin spektrumu.

Güneşten gelen solar radyasyon, çeşitli nedenlerle azalabilir. Işığın bir kısmı bulutlara çarpıp yansıtacağından uzaya geri dönebilir. Işık atmosferi geçerken kızıl ötesi kısmının çoğu karbondioksit, su buharı ve tozlar tarafından saçılır ya da absorbe edilir. Ultraviole bölgesi için ozon tabakasının absorpsiyonu ve Raleigh saçılması güç azalmasının en önemli nedenleridir. Işın radyasyonun atmosferden geçerken izlediği yolun, güneşin dik olduğudurumda izleyeceği yola oranına hava kütlesi denir. Solar radyasyon atmosfer dışında AM0'dır. Dünya yüzeyine dik gelen radyasyon için AM1'dir. Yeryüzüne dik gelen radyasyonun yoluna zenith çizgisi denir. Bu çizgi yardımıyla radyasyonun hava kütlesi;

$$AM (sayı) = \frac{1}{\cos \theta} \quad (2.5)$$

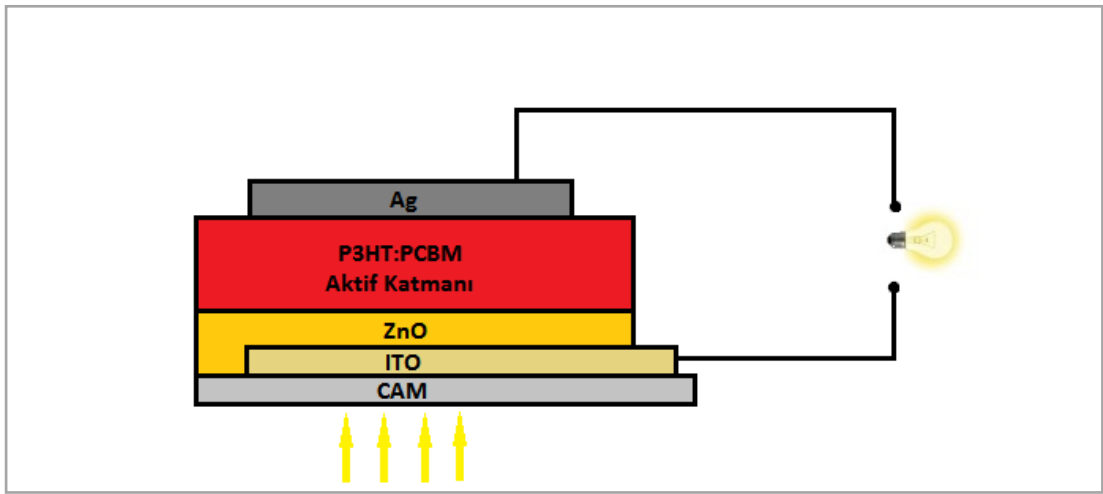
şeklinde bulunur.  $\theta$  açısı ışığın geliş yolu ile zenith çizgisi arasındaki açıdır.  $\theta=48^\circ$  için AM1.5 değerindedir. Bu değer güneş hücresi performansı bulunması için kullanılan standart değerdir. Solar simülasyonlarda AM1.5 filtre kullanılarak ölçüm yapılır [150].



Şekil 5.17: Çeşitli küresel hava kütlesi tanımları.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde temel olarak şekil (6.1)'deki yapı kullanılmıştır. Hücre üretimi için sırasıyla; ITO kaplı camın asitle aşındırılması (etching), aşındırılmış ITO kaplı camın çalışma elektrodu olarak kullanıma hazırlanması (temizlik), elektrokimyasal kaplama ile katkılı ve katkısız ZnO'nun ITO üzerine kaplanması, döndürerek kaplama yöntemi ile polimer aktif katmanının kaplanması ve son olarak termal buharlaştırıcı ile metal tabakanın kaplanması işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1: Deneyde baz aldığımız güneş hücresi yapısı.

### 6.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

ITO kaplı camın deneye hazırlanma aşamasında kullanılan kimyasallar; %37'lik Hidroklorik asit – HCL ve etanol (Aldrich).Aktif katman hazırlamak için P3HT( Aldirch), PCBM (Aldrich) ve diklorobenzen - DCB (Aldrich) kullanıldı. Elektron ileten katman olan katkılı ve katkısız ZnO ince filmler için ise çinko klorür -  $ZnCl_2$  (Merck), potasyum klorür – KCl (Alfa Aesar), bakır (II) klorid dihidrat –  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  (Merck), mangan klörür -  $MnCl_2$  kimyasalları kullanılmıştır.

### 6.2. ITO Elektrotunun Aşındırılması ve Temizlenmesi

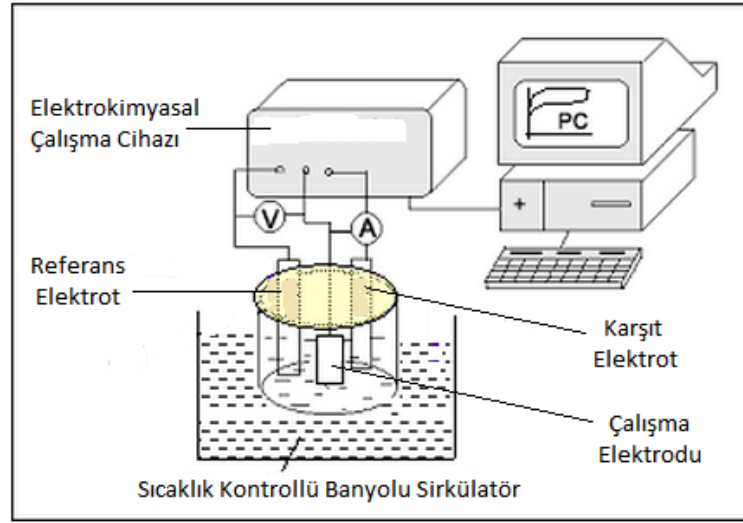
İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar altlık olarak kullanılmıştır. Güneşhücresi üretiminde kullanılan ITO, şeffaf olmasından ötürü ışığın hemen aktif tabakaya geçebilmesini sağlar. İnce film morfolojisi; iletkenliği ve cihazın verimliliğini çok etkilemektedir. Bu nedenden dolayı ITO üzerine kaplanacak filmlerin kalitesi açısından ITO yüzeyi mümkün olduğu kadar temiz olmalıdır. Bu camlar 1.5 cm'e 2.5 cm olacak şekilde kesilmiştir. Kesilen camların yaklaşık üçte birlik kısmı %37'lik hidroklorik asit (HCl) ile aşındırarak (etching) kaldırılmıştır. Bu işlemden sonra hazırlanan camlar sırasıyla, aseton, deterjan, saf su, etanol ile ayrı ayrı on beşer dakika temizlendi ve son olarak argon gazı ile kurutulmuştur. Bu işlemler deneysel her aşamada aynı şekilde tekrarlandı.



Şekil 6.2: Aşındırılmış ITO kaplı cam.

### 6.3. ZnO Yarıiletkenin Elektrokimyasal Yöntemle Kaplanması

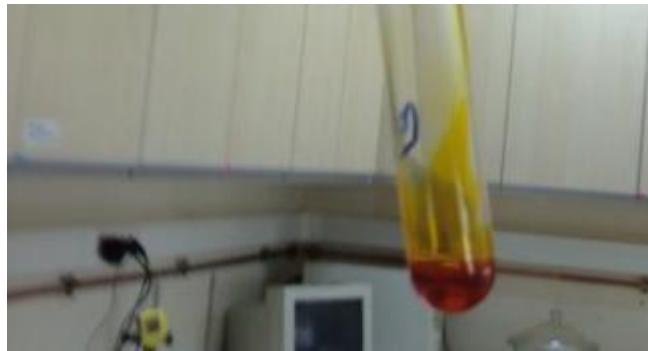
Yukarıda anlatıldığı şekilde temizlenmiş olan ITO kaplı cam altlıklar üzerine ZnO ince film kaplamak için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Elektrokimyasal büyütmeye işlemi 3 elektrotlu sistemde, CH Instruments Electrochemical Workstation cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, ITO; çalışma elektrotu, Ag/AgCl; referans elektrot, grafit ise karşıt elektrot olarak yer almıştır. Elektrokimyasal işlemde, 25 ml saf su içerisinde 185 mg KCl ve 17,5 mg ZnCl<sub>2</sub> 30 dk karıştırılarak hazırlanan çözelti kullanılmıştır. İşlem 0.012 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım altında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sabit kalması için de termo sirkülatör kullanılmıştır ve sirkülatörün sıcaklığı 23°C 'da tutulmuştur. Farklı sürelerde potansiyel değişimini gözlemlediğimiz örnekler, kaplama sonucu 100°C'da 10 dk tavlansmıştır.



Şekil 6.3: Elektrokimyasal kaplama düzeneği.

#### 6.4. Polimer Katmanın Kaplanması

Bu çalışmada üretilen bütün güneş hücrelerinde, aktif katman olarak kullanılan ince filmleri oluşturmak için diklorobenzen içerisinde çözülmüş 1:0.8 ve 1:1 (w/w) oranlarında P3HT:PCBM çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti en az bir gece boyunca 50°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda tutularak deneylere hazır hale getirilmiştir ve ZnO ince film oluşturulmuş ITO kaplı cam üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Polimer kaplaması da gerçekleştirilen örnekler 200°C’da 10 dk tavlınmıştır.



Şekil 6.4: Hazırlanan polimer çözeltisi.

#### 6.5. Metal Elektrodun Kaplanması

Cihazın yapım aşamalarının son kısmı olan metal elektrot kaplama işlemi, termal buharlaştırma sistemi (Univex 450 Leybold Evaporation) aracılığı ile pılmıştır. Metal elektrot olarak kullanılan gümüş (Ag) termal buharlaştırma yöntemi ile 80 nm kalınlıkta  $10^{-6}$  mbar basınç altında kaplanmıştır. Bu işlem esnasında en iyi vakum düzeyine inebilmek, kaplanan metal katmanın en saf hali ile kaplanabilmesi açısından son derece önemlidir. Bu işlem için, içerisinde mekanik ve turbo moleküler pompa barındıran bir vakum sistemi kullanılmaktadır.

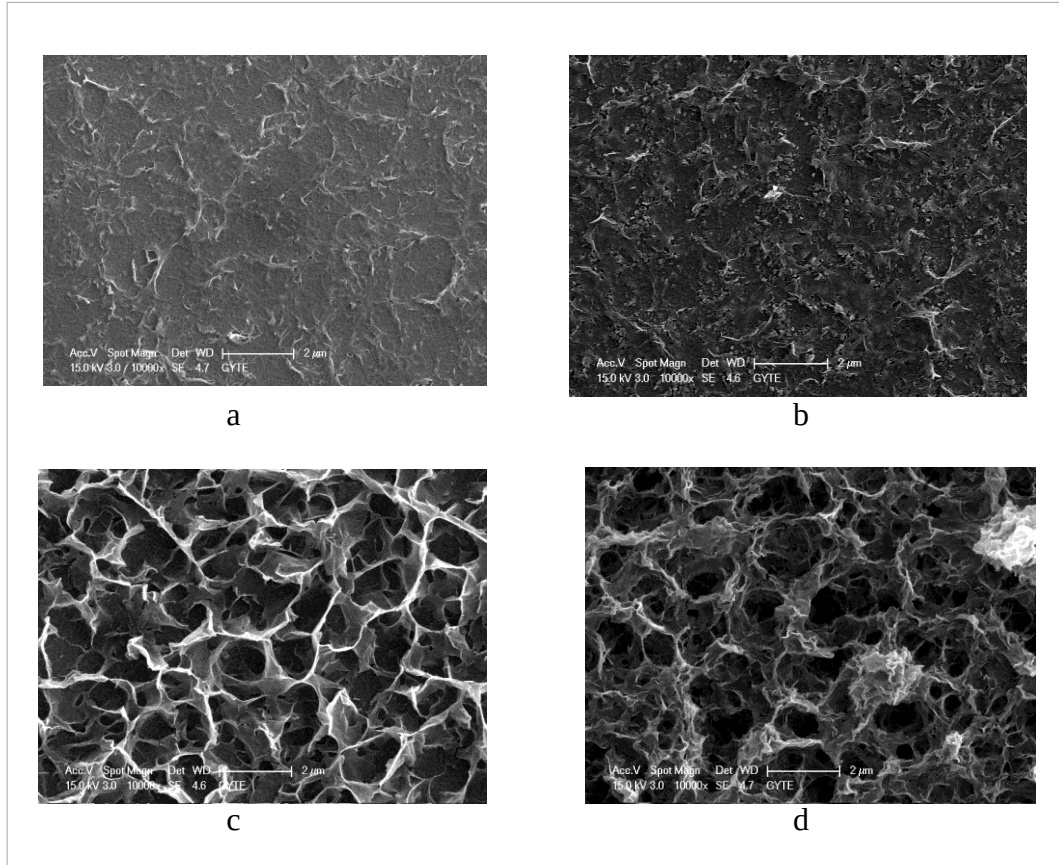
## **6.6. Karakterizasyon**

Güneş hücrelerin I-V karakterizasyonları 4200SCS Keithley cihazıyla yapıldı. Hücreleri Thermo Oriel marka Solar Simulator yardımıyla test edildi. Radboudüniversitesinde kalibre edilmiş Si referans güneş hücresi kalibrasyon yaparken kullanıldı.

## 7. BULGULAR ve TARTIŞMA

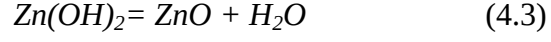
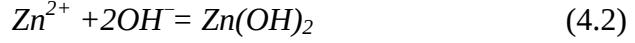
### 7.1. ZnO İnce Film Üretimi ve Güneş Hücresi Uygulaması

ITO kaplı cam üzerine elektrokimyasal yöntem ile ZnO ince film kaplanmıştır. Elektrokimyasal büyütme işlemi için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Elektrokimyasal işlem süresi değiştirilerek yüzey morfolojisi incelenmiştir. İşlem süresi 1000sn, 3000sn, 5000sn ve 7000sn olarak değiştirilmiştir. Süre uzadıkça yüzey porozitesinin arttığı şekil (7.1)'de açıkça görülmektedir. Elde edilen farklı morfolojiye sahip ZnO ince filmler ters tip polimer güneş hücresi uygulamasında kullanılmıştır.

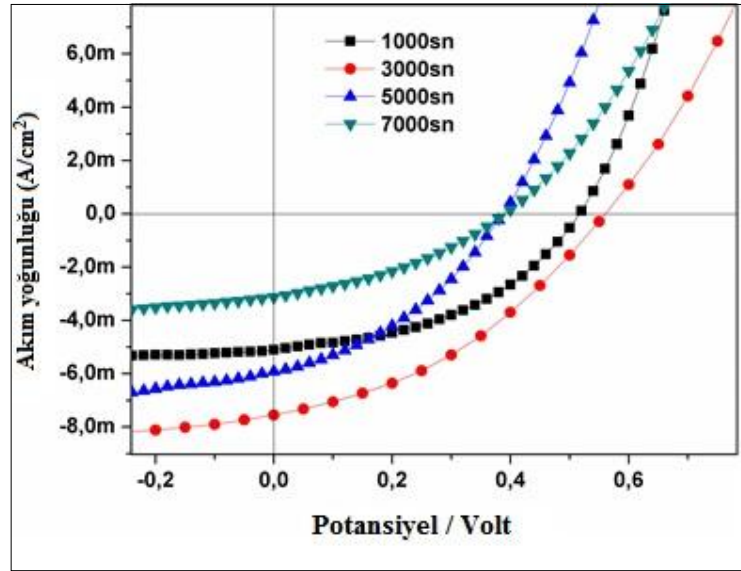


Şekil 7.1: Sırasıyla a)1000, b)3000, c)5000 ve d)7000 sn süreli kaplamaların SEM görüntüleri.

Elektrokimyasal yöntem ile ZnO üretimi mekanizması ve gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



İlk olarak oksijen indirgenir ve ITO kaplı cam yüzeyinde  $OH^-$  iyonları oluşur. Zn iyonları ile  $OH^-$  iyonları birleşerek  $Zn(OH)_2$  oluştururlar, son olarak  $ZnO$  ve  $H_2O$  ortaya çıkar ve substrat yüzeyinde  $ZnO$  oluşur. Biz reaksiyonu sabit akım altında ve düşük sıcaklıkta ( $25^\circ C$ ) gerçekleştirdiğimiz için  $ZnO$  ya dönüşmemiş  $Zn(OH)_2$  atomları yapı içinde bulunabileceğinden, örnekler üretimden sonra  $200^\circ C$  de 1 saat kadar tavlannmıştır ve bu şekilde hücre üretiminde kullanılmıştır. Güneş hücresi üretimi için, üretilen  $ZnO$  ince filmler üzerine hazırlanan P3HT:PCBM (1:1) karışımı spin kaplama ile kaplanır ve üzerine son olarak Ag metal elektrodu kaplanır ve numuneler  $150^\circ C$  de 30dk tavllanır. Karakterize edilen numunelerin I-V grafikleri şekil (7.2)'de verilmiştir.



Şekil 7.2: Kaplama süreleri farklı olan filmlerden üretilen hücrelerin I-V (akım-potansiyel) eğrileri.

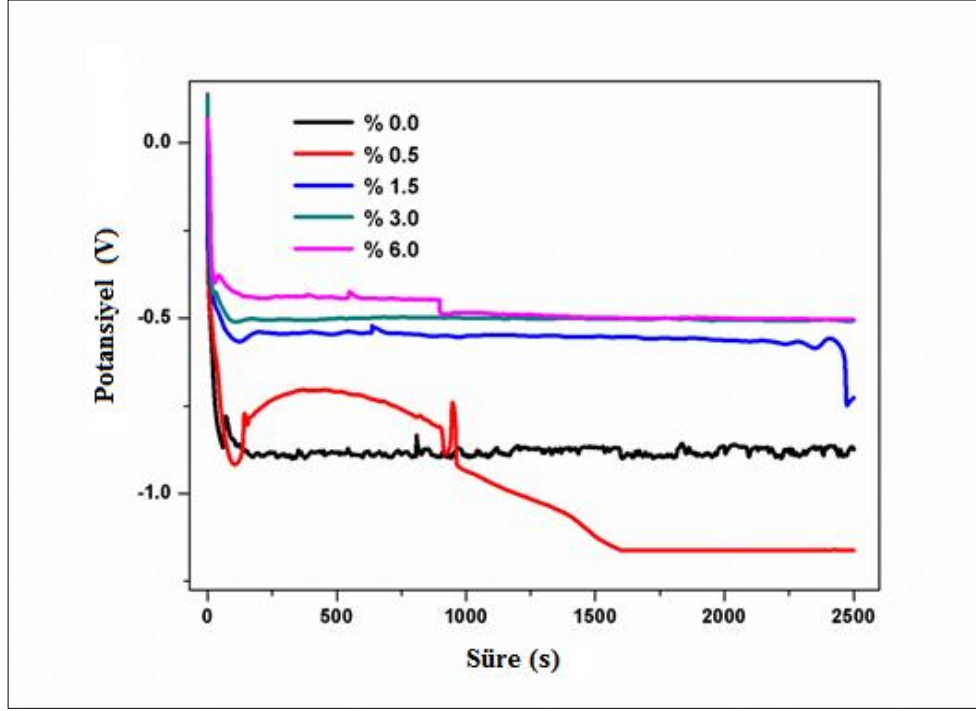
Tablo (7.1)'de açıkça görüldüğü gibi en iyi verimi %1.96 ile metal oksit katmanı 3000sn süreyle kaplanarak üretilen hücre vermiştir. Bu değerlere bakarak, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde 3000sn ince film büyütme süresini kullandık.

Tablo 7.1: Şekil 7.2’den alınan değerlerle hesaplanan verim tablosu.

| Süre (sn) | Voc  | Isc | FF   | $\eta$ |
|-----------|------|-----|------|--------|
| 1000      | 0.52 | 5.1 | 0.45 | 1.19   |
| 3000      | 0.56 | 7.6 | 0.46 | 1.96   |
| 5000      | 0.39 | 5.8 | 0.43 | 0.97   |
| 7000      | 0.39 | 3.1 | 0.41 | 0.5    |

## 7.2.Bakır Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

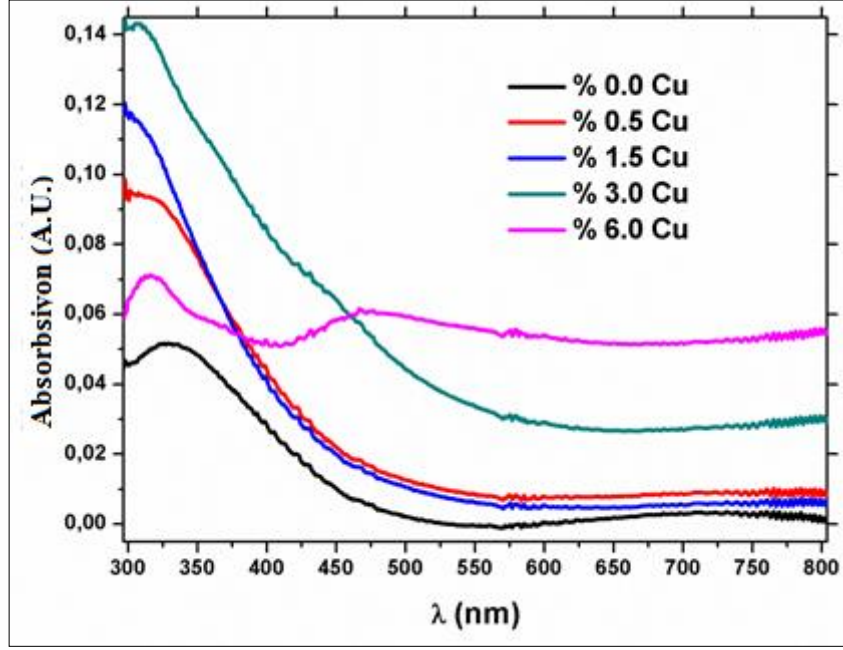
Bu çalışmada üretim süresi ne göre ZnO ince filmlerin yüzey morfolojisi ve ters tip polimer güneş hücrelerine etkisi incelendikten sonra verim artışı sağlamak için geçiş metalleri ile katkılama yapılmaya çalışılmıştır. Öncelikle Cu atomları ZnO içine katkılama çalışılmıştır. Önceden temizlenmiş olan ITO kaplı cam altlıklar üzerine ZnO ince film büyütmek için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Elektrokimyasal büyütme işlemi 3 elektrotlu sistemde (ITO : çalışma elektrotu, Ag/AgCl: referans elektrot, Grafit: karşıt elektrot) gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal işlemde, 25 ml saf su içerisinde 185 mg KCl ve 17,5 mg ZnCl<sub>2</sub> 30 dk karıştırılarak hazırlanan çözelti kullanılmıştır. İşlem 0.012 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım altında gerçekleştirilmiştir. ZnO ince filme bakır katkılama için hazırlanan çözeltiye çeşitli oranlarda CuCl<sub>2</sub> eklenmiştir. Kaplama işlemi esnasında elde edilen zamana bağlı voltaj değişim grafiği Şekil 7.3’te verilmiştir. Şekil 7.3’ten açıkça görüldüğü gibi CuCl<sub>2</sub> konsantrasyonu arttıkça voltaj değerinde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 7.3: Farklı oranlarda uygulanan bakır katkısının voltaj değişim grafiği.

### 7.2.1. Bakır Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Cu katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin optik özellikleri UV-Vis absorbans yöntemi ile incelenmiştir. Şekil (7.4)'ten açıkça görüldüğü gibi bakır oranı %3'e kadar arttıkça absorpsiyon görünür bölgeye doğru kaymıştır. %6 oranında ise ZnO absorpsiyon özelliği kaybolmuş CuO miktarı baskın hale gelmiştir. Bu durum bakır iyonlarının belli bir katkı oranına kadar ZnO kristal örgüsünde ara seviyeler oluşturacak katkı iyonları olarak örgü içine yerleştiğini gösterir fakat belli bir orandan sonra artık CuO oluşumu ön plana çıkmış ve ZnO yapısı bozulmuştur.

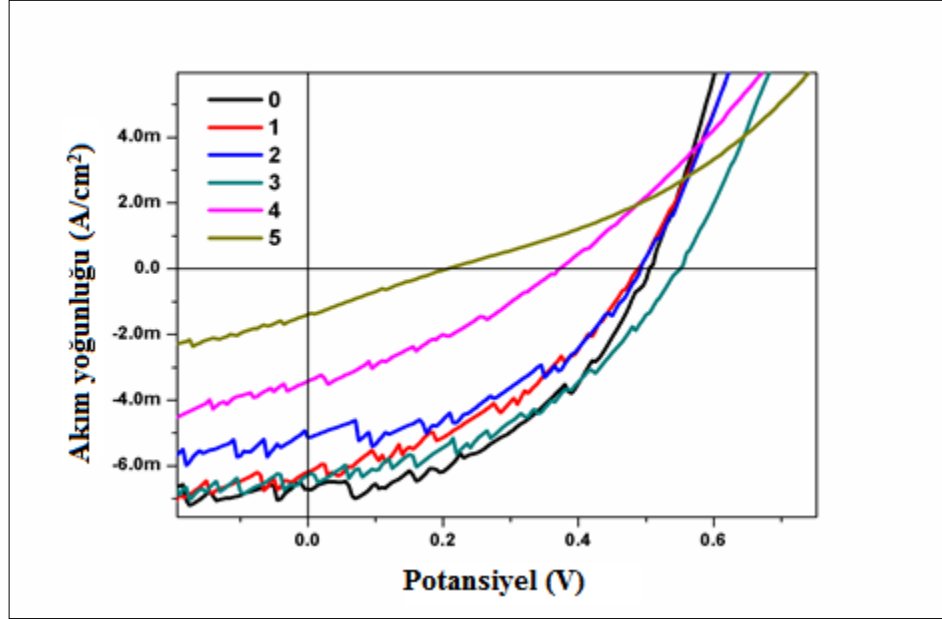


Şekil 7.4: Bakır katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin UV-Vis absorbans yöntemi ile incelenmesi.

### 7.3. Bakır Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmler ile Hazırlanan Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

Elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Cu katkılı ve katkısız ZnO ince filmler kullanılarak terstip polimer güneş hücreleri üretilmiştir. Cu katkılamanın hücre verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Hücreler ilk kısımda anlatılan prosedürle üretilmiştir. Aktif katman olarak P3HT:PCBM sistemi kullanılmıştır. Şekil (7.5)'te üretilen hücrelerin ışık altında alınan akım-voltaj karakterisitikleri görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen hücreparametreleri Tablo (7.2)'de verilmiştir. Açıkça görülmektedirki hücre verimi katkı oranı arttıkça düşmektedir. Bunun sebebi Cu iyonları örgü içinde derin tuzak seviyesi gibi davranıp ZnO üzerinden geçmesi gereken elektronları tuzaklayarak verimi düşürmesidir. Ters tip polimerin çalışma prensibi; ışık ile aktif katmanda üretilen eksitonlar P3HT:PCBM arayüzünde ayrılırlar ve elektronlar PCBM üzerinde ZnO'ya oradan da ITO elektroduna giderler, holler ise P3HT üzerinden yüksek iş fonksiyonlu metal elektroda (Ag) giderler. Verim artışı için verimli eksiton ayrışması ve ayrılan yüklerin verimli taşınması gerekir. Literatürde ZnO ile üretilen hücrelerin en büyük problemi aktif katman ile ZnO arasındaki arayüz problemidir. Bu problemi aşmak için, çalışmada ZnO içine

Cu iyonu katkılanmaya çalışılmıştır. Fakat görüldüğü gibi verim katkısız cihazda %1.49 iken katkı miktarı ile hızla düşmektedir.



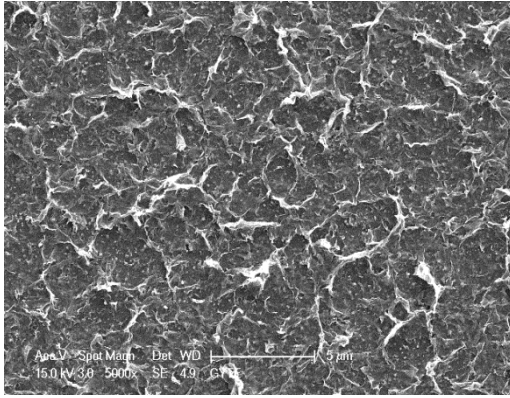
Şekil 7.5: Üretilen hücrelerin ışık altında alınan I-V karakterisitikleri.

Tablo 7.2: Şekil 7.5'ten elde edilen hücre parametleri.

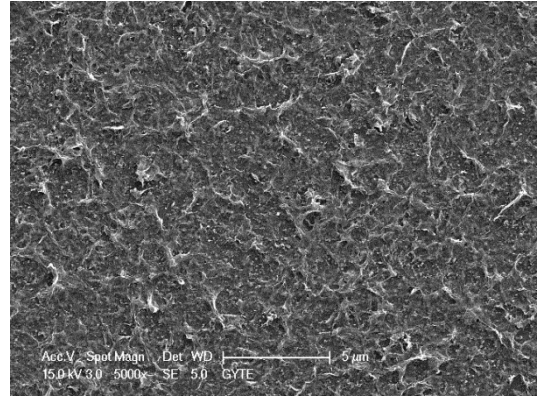
| Aygıt   | Voc  | Isc  | FF   | $\eta$ |
|---------|------|------|------|--------|
| Saf ZnO | 0.5  | 6.7  | 0.44 | 1.49   |
| 1-cu    | 0.49 | 6.18 | 0.42 | 1.27   |
| 2-cu    | 0.49 | 5.14 | 0.45 | 1.15   |
| 3-cu    | 0.55 | 6.28 | 0.43 | 1.5    |
| 4-cu    | 0.37 | 3.43 | 0.34 | 0.4    |
| 5-cu    | 0.21 | 1.39 | 0.25 | 0.07   |

## 7.4. Mangan Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

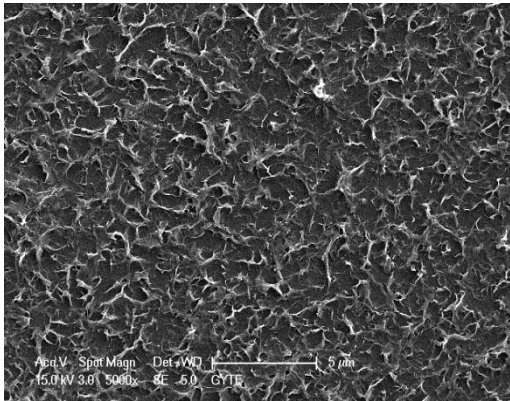
Cu katkılı ince filmlerde de anlatıldığı gibi önceden temizlenmiş ITO altlık üzerine elektrokimyasal büyütme tekniği ile katkılı ve katkısız şekillerde ZnO ince filmler büyütülmüştür. Elektrokimyasal büyütme işlemi 3 elektrotlu sistemde (ITO : çalışma elektrotu, Ag/AgCl: referans elektrot, Grafit: karşıt elektrot) gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal işlemde, 25 ml saf su içerisinde 185 mg KCl ve 17,5 mg  $ZnCl_2$  30 dk karıştırılarak hazırlanan çözelti kullanılmıştır. İşlem  $0.012 \text{ mA/cm}^2$  sabit akım altında gerçekleştirilmiştir. ZnO ince filme mangan katkılama için hazırlanan çözeltiye çeşitli oranlarda  $MnCl_2$  eklenmiştir. Şekil (7.6)'da Mn katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Mn katkısı yüzey morfolojisini değiştirmiştir.



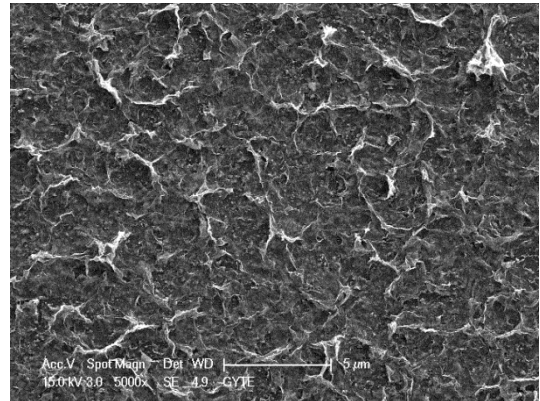
%0.1



%0.25



%0.5

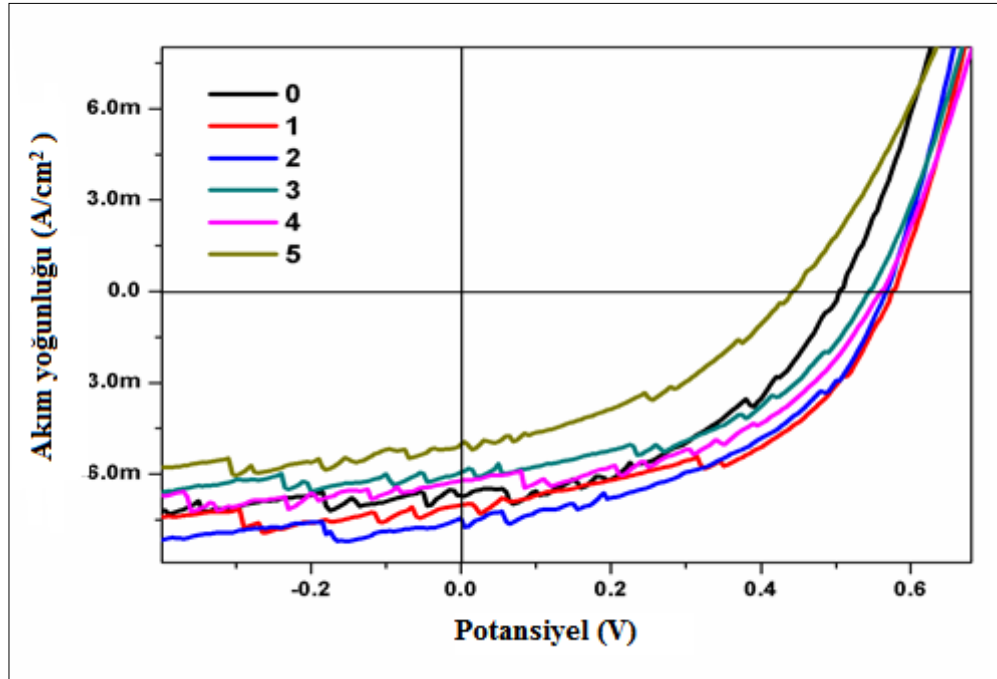


%1

Şekil 7.6: Farklı oranlarda uygulanan mangan katkısının yarattığı yüzey morfoloji değişiminin SEM görüntüleri.

## 7.5. Mangan Katkılı ve Katkısız ZnO İnce Filmler ile Hazırlanan Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

Mn katkılı ve katkısız ZnO ince filmler ile hazırlanan ters tip polimer güneş hücrelerinin ışık altında alınan akım-voltaj karakteristikleri Şekil (7.7)'de görülmektedir. Bu grafiklerde elde edilen hücre parametreleri Tablo (7.3)'te gösterilmiştir. Açıkça görülmektedirki Mn katkısı belli bir orana kadar verime katkı sağlarken belli bir orandan sonra verimi düşürmektedir. Katkısız hücrede verim %1.49 iken Mn katkısı ile bu %2.05 değerine kadar çıkmıştır. Mn katkısı hem dolum faktöründe hem Voc değerinde hemde Isc değerinde artış sağlamıştır. Bunun sebebi Mn atomlarının ZnO yüzeyinde oluşan quassi-fermi seviyelerinin kısmen ortadan kaldırarak arayüz durumunda iyileşme sağlaması olabilir. Artış en düşük katkı oranında sağlanmıştır. Katkı oranı arttıkça verim düşmüştür. Fakat Cu katkısında olduğu gibi keskin bir düşüş gözlenmemiştir.



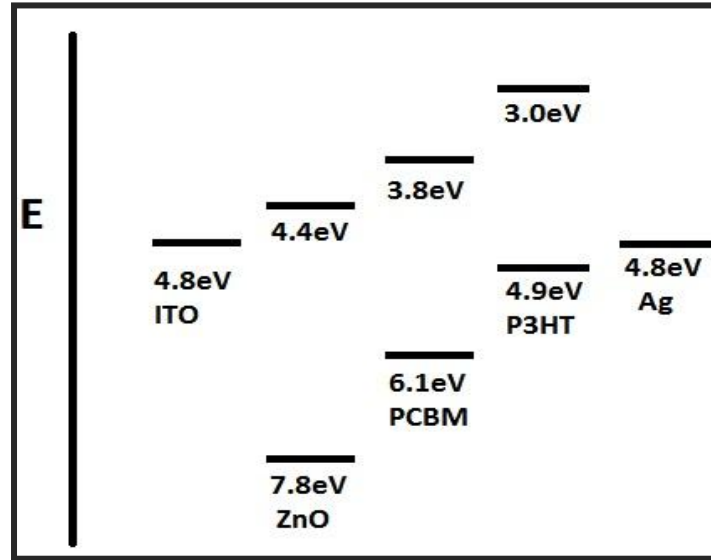
Şekil 7.7: Üretilen hücrelerinin ışık altında alınan akım-voltaj karakteristikleri.

Tablo 7.3: Şekil 7.7’den el edilen hücre parametreleri.

| Aygıt   | Voc  | Isc  | FF   | $\eta$ |
|---------|------|------|------|--------|
| Saf ZnO | 0.5  | 6.7  | 0.44 | 1.49   |
| 1-mn    | 0.57 | 7.0  | 0.51 | 2.05   |
| 2-mn    | 0.57 | 7.45 | 0.46 | 1.95   |
| 3-mn    | 0.54 | 5.95 | 0.49 | 1.58   |
| 4-mn    | 0.56 | 6.22 | 0.50 | 1.76   |
| 5-mn    | 0.44 | 5.03 | 0.41 | 0.92   |

## 8. SONUÇ ve YORUM

Bu tez çalışmasında iki temel üzerinde durulmuştur, bunlardan ilki ters yapıya sahip güneş hücrelerinin en önemli kısmı olan metal oksit yarı iletken katmanın katkılı ve katkısız olarak üretimi ve geliştirilmesi diğeri ise bu üretilen metal oksit yarıiletken katmanlar kullanılarak yüksek performanslı organik güneş hücreleri üretimidir. Ters tip güneş hücrelerinin geleneksel güneş hücrelerinden verimli olmasının sebebi literatürde aktif katman etkisiyle açıklanmıştır. Aktif katmanda bulunan p-tipi polimer ile n-tipi fulleren karışımının dikey olarak ince film içindeki dağılımı incelendiğinde, fullerenin ITO tarafında polimerin ise metal kontak tarafında daha yoğun olduğu saptanmıştır. Bu sebeple elektron geçişi ITO yüzeyine doğru olursa verimin arttığı ispatlanmıştır. Ters tip polimer güneş hücrelerinde ITO yüzeyini modifiye etmek için kullanılan ZnO metal oksit, Şekil (8.1)'de gösterildiği gibi, yüksek valans bant enerji seviyesine ve düşük iletkenlik bandına sahip olması sebebi ile çok iyi elektron seçici ve boşluk bloklayıcı malzemelerdendir.



Şekil 8.1: Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin enerji bant diyagramı.

Bu çalışmada ZnO ince filmler, ters tip güneş hücrelerine uygun olarak ITO altlık üzerine üç elektrotlu elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. En uygun aktif katman (P3HT:PCBM) oranları ve elektrokimyasal kaplama süreleri belirlendikten sonra, ZnO muhtelif metallerle (Cu ve Mn) katkılanmıştır. Bakır

katkısı hücre veriminde olumsuz etki yaratırken, Mangan katkısı katkısız ZnO'ya göre yüksek verim sağlamıştır. Mn katkısı belli bir oranakadar verime katkı sağlarken belli bir orandan sonra verimi düşürmektedir. Katkısız hücrede verim %1.96 iken Mn katkısı ile bu %2.05 değerine kadar çıkmıştır. Mn katkısı hem dolum faktöründe hem  $V_{oc}$  değerinde hemde  $I_{sc}$  değerinde artış sağlamıştır. Bunun sebebi Mn atomlarının ZnO yüzeyinde oluşan quassi-fermi seviyelerinin kısmen ortadan kaldırarak arayüz durumunda iyileşme sağlaması olabilir.

Ayrıca, özellikle aktif katman için oksijen ve nemden arındırılmış bölgede çalışmakhücre verimine katkı sağlayacaktır. Bunun dışında polimerle daha fazla yüzey alanı oluşturacak nano yapılar (nanotel, nanotüp) oluşturmak da hücre verimini artıracaktır.

## KAYNAKLAR

- [1]Türkyılmaz O., (2010), “Türkiye’nin Enerji Görünümü ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları”, Türkiye Makina Mühendisleri Odası, 41-65, Ankara, Türkiye, 23 Haziran.
- [2]Ünalın, S., (2000), “Alternatif Enerji Kaynakları Ders Notu”, 1. Baskı, Erciyes Üniversitesi Yayınları.
- [3] Yılmaz E., (2006), Enerji Verimliliği, 459,Bilim ve Teknik Dergisi.
- [4]Web1, (2013),<http://www.prismtech.com/opensplice/industry-solutions/smart-cities>, (Erişim Tarihi: 12/08/2013).
- [5]Koçak Ç., (2013), “Enerji Raporu 2012”, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, DEK-TMK, Ankara,Türkiye, 2 Temmuz.
- [6]ETKB, (2012), “2012 Yılı Enerji Raporu”, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.
- [7]Web 2, (2013),<http://www.dreamstime.com/stock-images-solar-panel-illustration-image19499234>, (Erişim Tarihi: 20/08/2013).
- [8]Turan R., (2013), “Güneş Enerjisi Raporu”,Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, DEK-TMK, Ankara,Türkiye, 2 Temmuz.
- [9]EİE, (2008), “Yenilenebilir Enerji Kaynakları Raporu”, Elektrik İdaresi Etüt Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- [10] Web 3, (2013), <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis>, (Erişim Tarihi: 25/08/2013).
- [11]Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., (2009), “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline”, Progress in Polymer Science, 34, 8, 783-810.
- [12] Saçak M., (2010), Polimer Kimyası, 5.Baskı, Gazi Kitabevi.
- [13]Freund M. S., Deore B. A., (2007), “Self-Doped Conducting Polymers”, 1st Edition, John Wiley& Sons.
- [14]Chiang C. K., Fincher C. R. J., ParkY. W., Heeger, A. J., Shirakawa H., LouisE. J., Gau S. C.,MacDiarmid A. G., (1977), “Electrical conductivity in dopedpolyacetylene”, Physical Review Letters, 39, 1098-1101.
- [15] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. ve Heeger A. J, (1977), “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>”, Journal of the Chemical Society, 1977, 578-580.

- [16] Shirakawa, H., (2001), "The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)", *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2574-2580.
- [17] Heeger A. J.,(2001), "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials", *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2591-2611.
- [18]MacDiarmid A. G.,(2001), "Synthetic metals: a novel role for organic polymers",*Angewandte Chemie- International Edition*, 40, 2581-2590.
- [19]Wusheng Y., Eli R., (2000), "Water-Soluble Self-Doped Conducting Polyaniline Copolymer", *Macromolecules*, 33 (4), 1129-1131.
- [20] Neugebauer H., BrabecC., HummelenJ. C., Sariciftci N. S.,(2000), "Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61, 35–42.
- [21]BeneventiD., AlilaS., Boufi S., (2006), "Polymerization of pyrrole on cellulose fibres using a FeCl<sub>3</sub> impregnation-pyrrole polymerization sequence," *Cellulose*, 13, 6, 725-734.
- [22] BhardwajN., KunduS. C., (2010), "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advances*, 28, 3, 325-347.
- [23]Wallace G. G., (2000), "Conjugated polymers:New materials forphotovoltaics", *Chemical Innovation*, 30, 1, 14-22.
- [24]Berets D. J., Smith D. S.,(1968), "Electrical properties of linear polyacetylene", *Transactions Faraday Society*, 64, 823-828.
- [25]Meng H., Tucker D., Dunn B., Wudl F., (2003) "An Unusual Electrochromic Device Based on A New Low Band Gap Conjugated Polymer",*Advanced Material*, 15 (2), 146-149.
- [26] SeanorD. A., (1982), "Electrical properties of polymers", 1st Edition, Academic Press Inc.
- [27] Roth S., Graupner W., (1993), "Conductive Polymers-Evaluation of Industrial Applications",*Synthetic Metals*, 57 (1), 3623-3631.
- [28]Chandrasekhar P., (1999), "Conducting Polymers, Fundamentals and Applications",1st Edition, A Practical Approach.
- [29] Chiang J. C., MacDiarmid A. G., (1986), "Polyaniline: Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form To The Metallic Regime",*Synthetic Metals*,13 (1-3), 193-205.
- [30]Zotti G., Comisso N., Aprano G. D., Leclerc M., (1992), "Electrochemical Deposition and Characterization Of Poly(2,5-dimethoxyaniline): A New Highly

Conducting Polyaniline With Enhanced Solubility, Stability And Electrochromic Properties”, *Advanced Materials*, 4 (11), 749-752.

- [31] YuG., PakbazK., HeegerA.J., (1994), “Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity”, *Applied Physics Letters*, 64, 3422-3423.
- [32] GaoJ., HideF., WangH. L., (1997), “Ultrafast holography using charge transfer polymers”, *Synthetic Materials*, 84, 976-977.
- [33] QiD., FischbeinM., DrndicM., SelmicS., (2005), “Efficient polymer-nanocrystal quantum-dot photodetectors”, *Applied Physics Letters*, 86, 93-96.
- [34] YuG., SrdnovG., WangJ., WangH., CaoY., HeegerA. J., (2000), “Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells”, *Synthetic Materials*, 11, 133-134.
- [35] DodabalapurA., (1997), “High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques”, *Solid State Communication*, 102, 259-250.
- [36] KallingerC., HilmerM., HaugenederA., PernerM., SpirkI.W., LemmerU., FeldmannJ., ScherfU., MullenK., GombertA., Wittwer V., (1996), “A flexible conjugated polymer laser”, *Advanced Materials*, 10, 920-923.
- [37] HideF., SchwartzB. J., Diaz-GarciaM. A., HeegerA. J., (1999), “New developments in the photonic applications of conjugated polymers”, *Synthetic Metals*, 91, 35-40.
- [38] LawrenceJ. R., TurnbullG. A., SamuelD. W., (2003), “Polymer laser fabricated by a simple micromolding process”, *Applied Physics Letter*, 82, 4023-4024.
- [39] Alan J. Heeger, (2010), “Semiconducting polymers: the Third Generation”, *Chemical Society Reviews*, 39, 2354-2371.
- [40] BredasJ. L., CornilJ., Heeger A. J., (1996), “The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers”, *Advanced Materials*, 8, 447-448.
- [41] Marks R. N., Halls J. M., Bradley D. C., FriendR. H., Holmes A. B., (1994), “Photodetector device having a semiconductive conjugated polymer”, *Condensed Matter*, 6, 1379-1385.
- [42] BarthS., BasslerH., (1997), “Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers”, *Physics Review Letters*, 22, 79-83.
- [43] StonehamA. M., RamosM. M. D., AlmeidaA. M., CorreiaH. M. G., RibeiroR. M., NessH., FisherA. J., (2002), “Understanding electron flow in conducting polymer films: injection, mobility, recombination and mesostructure”, *Condensed Matters*, 14, 9877-9898.

- [44] M. Helgesen M., Søndergaard R., Krebs F. C., (2010), "Advanced materials and processes for polymer solar cell devices", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 36–60.
- [45] Po R., Maggini M., Camaioni N., (2010), "Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements", *Journal of Materials Chemistry*, 114, 695–706,
- [46] Yu G., Heeger A., (1995), "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions", *Journal of Applied Physics*, 78, 4510-4515.
- [47] Halls J. J. M., Walsh C. A., Greenham N. C., Marseglia E. A., Friend R. H., Moratti S. C., Holmes A. B., (1995), "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Nature*, 376, 498-504.
- [48] Camaioni N., Ridolfi G., Casalbore-Miceli G., Possamai G., Maggini M., (2002), "The Effect of a Mild Thermal Treatment on the Performance of Poly (3-alkylthiophene)/Fullerene Solar Cells", *Advanced Materials*, 14, 1735-1741.
- [49] Yang X., Loos J., Veenstra S. C., Verhees W. J. H., Wienk M. M., Kroon J. M., Michels M. A. J., Janssen R. A. J., (2005), "Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells", *Nano Letters*, 5, 579-583.
- [50] Mitch J., (2010), "Polymer- and organic-molecule-based solar cells show promise as low-cost power generators", *Journal of Materials Chemistry*, 34, 12-16.
- [51] Kenji K., Jun S., Masayuki Y., Chihaya A., (2009), "Effect of solvent on fabrication of active layers inorganic solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivatives", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 24, 514–518.
- [52] Sung-Ho J., Vijaya K.N., Han-Soo J., Sung-Min P., Jin-Soo P., Sung C.K., Jae Wook L., Yeong-Soon G., (2007), "Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 87, 1187-1193.
- [53] Jianyong O., Yijie X., (2009), "High-performance polymer photovoltaic cells with thick P3HT:PCBM films prepared by a quick drying process", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1592-1597.
- [54] Al-Ibrahim, Ambacher M., Sensfuss O., Gobsch S., (2009), "Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly(3-hexylthiophene): Fullerene", *Applied Physics Letters*, 86, 6943-6951.
- [55] Fang-Chung C., Chu J., Jyh-Lih W., Wei-Chi C., (2010), "Morphological study of P3HT:PCBM blend film prepared through solvent annealing for solar cell applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 12, 2426-2430.

- [56] Woon-Hyuk B., Yang H., Tae-Sik Y., Kang C.J., Hyun Ho L., Yong-Sang K., (2009), "Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 8, 1263-1267.
- [57] Yu-Ching H., Yu-Chia L., Shao-Sian L., Ming-Chung W., Chun, W., Wei-Fang S., (2009), "Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT:PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 6-7, 888-892.
- [58] Kalita G., Masahira M., Koichi W., ve Umeno M., (2010), "Nanostuctured morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar celss", *Solid-State Electronics*, 54, 447-45.
- [59] Weickert J., Haiyan S., Palumbincy C., Schmidt-Mende L., (2010), "Spray deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Energy*, 94, 2371-2374.
- [60] Seeger K., (1990), "Semiconductor Physics, An Introduction", 1st Edition, Schottky Institute at Garching, Springer- Verlag.
- [61] Sze S.M., (1981), "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons.
- [61] Cafer T., (2000), *Katihall Elektronigi*, YTÜ Basım Merkezi.
- [62] Zrazhevskiy P., Sena M., Gao X., (2010), "Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery", *Chemical Society Reviews*, 39, 4326-4354.
- [63] Neamen Donald A., (1992), "Semiconductor Physics and Devices-Basic Principles", 1st Edition, University of New Mexico, D. Irwin. Inc.
- [64] Web 4, (2013), [http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1073/mod\\_resource/content/1/Bolum-12.pdf](http://www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1073/mod_resource/content/1/Bolum-12.pdf), (Erişim Tarihi: 25/09/2013).
- [65] Look D.C., Coşkun C., Claflin B., Farlow G.C., (2003), "Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO", *Physica B*, 32, 106-111.
- [66] Simon M. Sze, Kwok K. Ng, (2007), *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [67] Kevin F. Brennan, (1999), *The Physics of Semiconductors with Applications to Optoelectronic Devices*, Cambridge University Press.
- [68] Aslan M.H., Oral A.Y., Mensur E., Gül A., Basaran E., (2004), "Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82, 543-552.
- [69] Chaabouni F., Abaab M., Rezig B., (2004), "Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering", *Materials Science and Engineering B*, 109, 236-240.

- [70] Carballada-Galicia D.M., Castanedo-Perez R., Jimenez-Sandoval O., Jimenez-Sandoval S., Torres-Delgado G., Zuniga-Romero C.I., (2000), "High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method", *Thin Solid Films*, 371, 105-108.
- [71] Yakuphanoglu F., (2010), "Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol-gel method", *Journal of Alloys and Compounds*, 507, 184-189.
- [72] Zhao Z., Morel D.L., Ferekides C.S., (2002), "Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 413, 203-211.
- [73] Ginley D. S., Bright C., (2000), "Transparent conducting oxides", *Mrs Bulletin*, 25, 15-18.
- [74] Tüzemen S., Gür E., Yıldırım T., Xiong G., Williams R.T. (2006), "An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of Applied Physics*, 100, 103-113.
- [75] Destriay G., (1947), "The new Phenomenon of Electrophotoluminescence", *Philosophical Magnetism*, 38, 700-739.
- [76] Steiner T., (2004), "Nanostructures for Optoelectronic Applications", Artech House Inc.
- [77] Rao B. B., (2000), "Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour", *Materials Chemistry and Physics*, 64, 1, 62-65.
- [78] Horsthuis W. H. G., (1986), "ZnO processing for integrated optic sensors", *Thin Solid Films*, 137, 2, 185-192.
- [79] Asif M. H., Nur O., Willander M., Danielsson B., (2009), "Selective calcium ion detection with functionalized ZnO nanorods-extended gate MOSFET", *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 11, 3379-3382.
- [80] Cao X., Ning W., Li L. D., Guo L., (2008), "Synthesis and characterization of waxberry-like microstructures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 29, 268-273.
- [81] Luo L., Zhang Y. F., Mao S. S., Lin L. W., (2009), "Fabrication and characterization of ZnO film based UV photodetector", *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 20, 3, 197-201.
- [82] Law M., Greene L., Johnson J.C., Saykally R., Yang P., (2005), "Nanowire dye-sensitized solar cells", *Nature Materials*, 4, 455-461.
- [83] Wang Z. L., (2004), "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", *Condensed Matter*, 16, 829-841.

- [84]ZhangJ., Sun L., Yin J., Su H., Liao C., Yan C.,(2002),“Control of ZnO morphology via a simple solution route”,Chemical Materials, 14, 4172-4178.
- [85] Zhao Q., Zhang H. Z., Zhu Y. W., Feng S. Q., Sun X. C., Xu J., Yu D. P., (2005),“Morphological effects on the field emission of ZnO nanorod arrays”,Applied Physics Letters, 86, 203-215.
- [86] Li G. R., Dawa C. R., Bu Q., Lu X. H., Ke Z. H., Hong H. E., Zheng F. L., Yao C. Z., Liu G. K., Tong Y. X. J., (2007),“Electrochemical self-assembly of ZnO nanoporous structures”, Journal of Chemical Physics,111, 1919-1927.
- [87] ParkW.I., YiG.C., KimJ.W., ParkS.M., (2003), “Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays”, Applied Physics Letters., 82, 4358-4359.
- [88]ChoiJ.H., TabataH., KawaiT., (2001), “Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural light-emitting diode”, Journalof Crystal Growth, 226, 493-498.
- [89] AnthonyS.P., LeeJ.I., KimJ.K., (2007), “Tuning optical band gap of vertically aligned ZnO nanowire arrays grown by homoepitaxial electrodeposition”, Applied Physics Letters, 90, 103-107.
- [90] Lzaki M., Omi T., (1997), “Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction”, American Institute of Physics, 45, 2439–2440.
- [91] Lee, Tak, (2001), “Elektrodeposition of ZnO on ITO Electrode by Potential Modulation Method”, Electrochemical and Solid-State Letters,4, 9, 63-65.
- [92] Askeland D.R., (1998), “Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri”, (Çev. M. Erdoğan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım.
- [93]Nadeem M.Y., Ahmed W.,(2000), “Optical Properties of ZnS Thin Films”, Turk Journal of Physics, 24, 651- 659.
- [94]BedeauxD.,VliegerJ.,(2001), “OpticalProperties of Surfaces”, World Scientific Publishing.
- [95] Sarıkaya Y., (2003),“Fizikokimya”. Gazi Kitabevi.
- [96] Lincot D.,(2005), “Electrodeposition of semiconductors”, Thin Solid Films.
- [97] Skoog D. A., WestD. M., HollerF. J., CrouchS. R., (2003), “Fundamentals of Analytical Chemistry”, 8th Edition, Holt, Rinehart and Winston.
- [98] Alaçakır F.B., (2001), “Ülkemizde Elektrik Üretimini Destekleyen Bir Çözüm: Güneş Hücreleri”, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 182-185, İzmir/Türkiye, 23 Aralık.

- [99] The Electrochemical Society Interface, (2008), Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond.
- [100] Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D., (2012), "Solar cell efficiency tables (version 39)", Progress in Photovoltaics: Research and Applications 20, 12–20.
- [101] Oktik S., (1999), "Güneş-Elektrik Dönüşümleri", Temiz Enerji Vakfı Yayınları.
- [102] Web 5, (2013), <http://www.cuer.co.uk/blog/electrical/2010/11/01/shining-a-light-on-photovoltaic-technology/>, (Erişim Tarihi: 13/10/2013).
- [103] Hal P. Albertus van, (2003), "Photophysics of Molecules and Materials For Polymer Solar Cells", Technische Universiteit Eindhoven.
- [104] Padinger F., Rittberger R. S., Sariciftci N. S., (2003), "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells", Advanced Functional Materials, 13, 2-9.
- [105] Shaheen S. E., Radspinner R., Peyghambarian N., Jabbour G. E., (2001), "Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing", Applied Physics Letters, 79, 2996-3003.
- [106] Schwarzburg K., Ernstorfer R., Felber S., Willing F., (2004), "Primary and final charge separation in the nano-structured dye-sensitized electrochemical solar cell", Coordination Chemistry Reviews, 248, 13-14.
- [107] Hoppe H., Sariciftci N. S., (2004), "Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells", Journal of Materials Research, 19, 1924.
- [108] Web 6, (2013), <http://today.slac.stanford.edu/images/2011/ssrl-hl-solar-anneal.jpg>, (Erişim Tarihi: 18/10/2013).
- [109] Goetzberger A., Hebling C., Schock H. W., (2003), "Photovoltaic materials, history, status and outlook", Materials Science and Engineering, 40, 1-46.
- [110] Schön J., Kloc Ch., Batlogg B., (2000), "Doped pentacene for efficient photovoltaic devices", 16th International Photovoltaic Solar Energy Conference, 275-283, Glasgow, Scotland, 11 October.
- [111] Web 7, (2013), [http://thesolarfuture.squarespace.com/storage/files-articles/solar-efficiency-chart-article/efficiency\\_chart.jpg](http://thesolarfuture.squarespace.com/storage/files-articles/solar-efficiency-chart-article/efficiency_chart.jpg), (Erişim Tarihi: 5/11/2013).
- [112] Marks R. N., Halls J. J. M., Bradley D. D. C., Friend R. H., Holmes A. B., (1994), "The photovoltaic response in poly (p-phenylene vinylene) thin-film devices", Condensed Matter, 6, 1379-1386.
- [113] Pettersson L. A. A., Roman L. S., Inganäs O., (1999), "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films", Journal of Applied Physics, 86, 487-493.

- [114] Marks J.,(1994), "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Physics Condensed Materials*,8, 179-184.
- [115] SunS.S., SariciftciN. S., (2005), "OrganicPhotovoltaics:Mechanisms", *Materials andDevices*.
- [116] TangC. W., (1986),"Two-layer organic photovoltaic cell", *Applied Physics Letter* 2, 48-55.
- [117] KwongC. Y., DjurisićA. B.,ChuiP. C., ChengK. W., ChanW. K.,(2004),"Influence of solvent on film morphology and device performance of poly (3-hexylthiophene): TiO<sub>2</sub> nanocomposite solar cells",*ChemicalPhysics Letters*, 67, 372-375.
- [118] SariciftciN.S.,(2008), "Organic PlasticSolarCells Presentation",*LinzSymposium, Linz/Avusturya*, 21 Jun.
- [119]SmilowitzL., SariciftciN.S., WuR., GettingerC., HeegerA.J., WudlF., (1993), "Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C60 composites:Photoinduced electron transfer", *Physics Reviews*, B 47, 38-45.
- [120]LeeC.H., YuG., MosesD., PakbazK., ZhangC., SariciftciN.S., HeegerA.J., WudlF., (1993),"Sensitizationof thephotoconductivity of conducting polymers by C60: Photoinduced electron transfer", *Phys. Rev. B* 48, 154-167.
- [121] RomanL.S., MammòW., PettersonL.A.A.,AnderssonM.R., InganäsO., (1998), "High QuantumEfficiency Polythiophene/C60Photodiodes", *Advanced Materials*,10, 774-779.
- [122] YuG., GaoJ., HummelenJ.C., WudlF.,HeegerA.J., (1995), "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions", *Science*,270, 1789-1798.
- [123] Yu G., HeegerA.J., (1995), "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internaldonor/acceptor heterojunctions", *Journal of AppliedPhysics*,78, 4510-4517.
- [124] O'Regan B., GrätzelM., (1991), "A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*,353, 737-743.
- [125] GrätzelM., (2001), "Photoelectrochemical Cells", *Nature*,414, 338-345.
- [126]GrätzelM., (2003), "Dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemical Photobiology, C* 4,145-162.
- [127] KroonJ.M., WienkM.M., VerheesW.J.H., HummelenJ.C.,(2002), "Accurateefficiency determination and stability studiesof conjugated polymer/fullerene solar cells", *Thin Solid Films*, 223, 403-404.

- [128] Krebs F. C., Norrman K., (2007), "Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10.000 h of testing", *Progress Photovoltaics Research Applied*, 15, 697–712.
- [129] Fan-Tai K., Song-Yuan D., Kong-Jia W., (2007), "Review of recent progress in dye-sensitized solar cells", *Advances in OptoElectronics*, 13, 753-759.
- [130] Web 8, (2013), [http://www.pv-tech.org/news/tanaka\\_precious\\_metals\\_to\\_supply\\_ruthenium\\_dye911\\_with\\_highest\\_conver](http://www.pv-tech.org/news/tanaka_precious_metals_to_supply_ruthenium_dye911_with_highest_conver), (Erişim Tarihi: 11/11/2013).
- [131] Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S., (2007), "Conjugated polymer-based organic solar cells", *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338.
- [132] Wang P., Zakeeruddin S.M., Moser J.E., Humphry-Baker R., Grätzel M., (2004), "Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry Society*, 26, 716-721.
- [133] Kang Y., Kim D., (2006), "Well-aligned CdS nanorod/conjugated polymer solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 166-174.
- [134] Greene L. E., Law M., Tan D. H., Montano M., Goldberger J., Somorjai G., Yang P., (2005), "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds", *Nano Letters*, 7, 1231–1236.
- [135] Landi B.J., Castro S.L., Ruf H.J., Evans C.M., Bailey S.G., Raffaele R.P., (2005), "CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87, 733-746.
- [136] Arango A. C., Johnson L. R., Bliznyuk V. N., Schlesinger Z., Carter S. A., Horold H. H., (2000), "Efficient Titanium Oxide/Conjugated Polymer Photovoltaics for Solar Energy Conversion", *Advanced Material*, 12, 168-174.
- [137] Alparslan Z., Kösemen A., Örneke O., Yerli Y., San S. E., (2011), "TiO<sub>2</sub>-Based Organic Hybrid Solar Cells with Mn<sup>2+</sup> Doping", *International Journal of Photoenergy*, 8, 1-9.
- [138] Watanabe A., Kasuya A., (2005), "Effect of atmospheres on the open-circuit photovoltage of nanoporous TiO<sub>2</sub>/poly (3-hexylthiophene) heterojunction solar cell", *Thin Solid Films*, 483, 358-366.
- [139] Hau S.K., Yip H. L., Baek N. S., Zou J., O'Malley K., (2008), "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer", *Applied Physics Letters*, 92, 253-261.
- [140] Xu Z., Chen L.M., Yang G., Huang C.H., Hou J., Wu Y., Li G., Hsu C.S., Yang Y., (2009), "Vertical Phase Separation in Poly (3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells", *Advanced Functional Materials*, 19, 1227-1234.

- [141] Subbiah J., Amb C.M., Irfan I., Gao Y., Raynolds J.R., So F., (2012), "High-efficiency inverted polymer solar cells with double interlayer", *Applied Materials Interfaces*, 4, 866-870.
- [142] Weickert J., Haiyan S., Palumbiny C., Hesse H.C., Schmidt-Mende L., (2010), "Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 76, 2371-2374.
- [143] Wohrle D., Meissner D., (1991), "Organic Solar Cells", *Advance Materials*, 3, 129-138.
- [144] Lane P.A., Rostalski J., Giebeler C., Martin S. J., Bradley D.C., Meissner D., (2000), "Electroabsorption studies of phthalocyanine/ perylene solar cells", *Energy Material Solar Cells*, 63, 3-13.
- [145] Yoshino K., (1997), "Novel Photovoltaic Devices Based on Donor- Acceptor Molecular and Conducting Polymer Systems", *IEEE Transaction on Electron Devices*, 44, 8, 1315-1324.
- [146] Shaheen S. E., Brabec C., Padinger F., (2001), "2.5 % Efficient Organic Plastic Solar Cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 78, 841-843.
- [147] Kietzke T., (2007), "Recent Advances in Organic Solar Cells", *Advanced in OptoElectronics*, 1, 15-21.
- [148] Gunes S., Sariciftci N.S., (2008), "Hybrid solar cells", *Inorganic Chim Acta*, 361, 3, 581-588.
- [149] Gur I., Fromer N.A., Geier M.L., Alivisatos, A. P., (2006), "Controlled Assembly of Hybrid Bulk- Heterojunction Solar Cells by Sequential Deposition", *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 50, 25543-25546.
- [150] Web 9, (2013), [http://homepages.wmich.edu/~korista/sun-images/solar\\_spec.jpg](http://homepages.wmich.edu/~korista/sun-images/solar_spec.jpg), (Erişim Tarihi: 23/12/2013).

## ÖZGEÇMİŞ

Nagihan Uyanık KÖSE, 1988 yılında İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2006 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi’nde Fizik lisansına başladı. 2010 yılında lisans eğitimini başarıyla tamamladı. 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’na yüksek lisans için kabul edildi. Güneş Enerjisi konusunda okulun yanı sıra özel sektörde de bulunmaya çalışan Köse, şimdi özel bir firmada Enerji Ticaret Uzmanı olarak çalışmaktadır.