

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILARIN
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Faruk BALLIPINAR

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Kasım, 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILARIN
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Faruk BALLIPINAR
301111010**

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Figen KADIRGAN

Kasım, 2012

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301111010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Faruk BALLIPINAR** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Organik Güneş Pillerinde Uygulaması**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr.Figen Kadırgan**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr.Nilgün YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr.Birsen Demirata Öztürk
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 16.10.2012
Savunma Tarihi : 08.11.2012

ÖNSÖZ

Öncelikle hiçbir zaman desteğini ve güleryüzünü esirgemeyen danışman hocam Prof.Dr. Figen Kadirgan'a, daha sonra deneysel çalışmada laboratuvar olanaklarından faydalanmamı sağladığı için İTÜ Enerji Enstitüsü'nden Prof. Dr Nilgün Karatepe Yavuz'a, karakterizasyonlar için İTÜ İnce Film Üretim laboratuvarı sorumlusu Prof Dr Fatma Tepehan'a, yine organik güneş pilleri alanında ülkemizin önde gelen öğretim üyelerinden olan YTÜ Fizik bölümünden Doç. Dr. Serap Güneş ve araştırma ekibinden YTÜ Fizik doktora öğrencisi Adem Karşlı'ya, ayrıca TUBİTAK UME Fotonik Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Kasım, 2012

Faruk BALLIPINAR
Elektrik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	3
1.3 Hipotez	5
2. FOTOVOLTAİK HÜCRELER	6
2.1 Yarıiletken Teknolojisi.....	6
2.2 PN Junction	7
2.3 Fotovoltaik Hücrelerin Gelişim Süreci	8
2.4 Fotovoltaik Hücrelerin Sınıflandırılması	9
2.4.1 Kristal silisyum fotovoltaik hücreler.....	10
2.4.2 İnce film fotovoltaik hücreler	10
3. ORGANİK FOTOVOLTAİK HÜCRELER	13
3.1 Organik Fotovoltaik Hücrelerde Kullanılan Malzemeler.....	13
3.2 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Tipleri	17
3.3 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Çalışma Prensipleri	20
3.4 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Performansları	23
4. NANOBOYUTLU ZnO YAPILAR	25
4.1 ZnO Nanoteller (Nanowires).....	29
4.2 ZnO Nanoçiçekler (Nanoflowers)	29
4.3 Karakterizasyon Teknikleri	30
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
5.1 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Hazırlanması	32
5.2 ZnO Nanoyapıların Kimyasal Banyo Depolama Yöntemiyle Üretilmesi.....	34
5.3 Organik Fotovoltaik Hücrelerdeki Aktif Tabakanın Kaplanması	36
5.4 Organik Fotovoltaik Hücrelerdeki PEDOT:PSS Malzemesinin Kaplanması ..	36
5.5 Anot Kontak için ITO Kaplı Camdan Malzemelerin Kaldırılması	36
5.6 Metal Kontak için Gümüş Yapının Kaplanması	36
5.7 Solar Simulasyon ile I/V Karakteristiklerinin Çıkarılması	36
6. DENEY SONUÇLARI	37
6.1 ITO Üzerine Kaplanan ZnO Nanoyapıların SEM Görüntüleri	37
6.2 ITO Üzerine Kaplanan ZnO Nanoyapıların XRD Görüntüleri	38
6.3 ZnO Nanoyapılı Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pili Karakteristikleri.....	40

7. ÖNERİ ve TARTIŞMA	42
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	46

KISALTMALAR

FTO	: Flourine tin oksit
HUMO	: En yüksek doluluktaki moleküler orbital
ITO	: Indiyum tin oksit
LUMO	: En düşük doluluktaki moleküler orbital
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TiO ₂	: Titanyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit
XRD	: X-Işını kırınım cihazı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Fotovoltaik hücrelerin tarihsel gelişimi.....	8
Çizelge 6.1 : ZnO Nanoçiçek Yapılı Organik Fotovoltaik Hücrenin Çıktıları.....	40
Çizelge 6.2 : ZnO Nanoçubuk Yapılı Organik Fotovoltaik Hücrenin Çıktıları	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: Enerji kaynakları açısından dünya enerji kullanımı.	1
Şekil 2.1	: İletken, yalıtkan ve yarıiletken enerji band diyagramları.	7
Şekil 2.2	: PN Junction oluşumu.	7
Şekil 2.3	: Fotovoltaik hücre tiplerinin verimlerinin gelişim grafiği.	9
Şekil 2.4	: Kristal silisyum güneş pili üretim şeması.	10
Şekil 2.5	: Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinin çalışma diyagramları.	12
Şekil 3.1	: LED ve PV modülleri.	13
Şekil 3.2	: Üstte PSS ve altta PEDOT un kimyasal yapısı.	15
Şekil 3.3	: Organik güneş pillerinde kullanılan bazı polimerler.	16
Şekil 3.4	: Bazı polimerlerin absorpsiyon eğrileri.	16
Şekil 3.5	: Tek tabakalı güneş pilleri anot-katod elektron geçişi.	17
Şekil 3.6	: İki katlı heteroeklem organik güneş pilleri.	17
Şekil 3.7	: Yığın dönüştürülmüş organik güneş pilleri.	18
Şekil 3.8	: P3HT:PCBM dağılımlarının gözlemlenmesi.	18
Şekil 3.9	: Tek katlı, iki katlı ve yığın çoklu yapılı.	19
Şekil 3.10	: Elektron alıcı-verici moleküllerin birleşmesi.	19
Şekil 3.11	: Işık soğurulmasından yük toplanmasına kadar olan süreçler.	21
Şekil 3.12	: Organik güneş pilleri genel çalışma prensibi.	22
Şekil 3.13	: Fotovoltaik hücrelerin akım-gerilim karakteristiği.	23
Şekil 4.1	: ZnO nun farklı kristallenme biçimleri.	25
Şekil 4.2	: ZnO kristalinin ideal büyüme davranışı.	26
Şekil 4.3	: ZnO varistörün I/V karakteristiği.	27
Şekil 4.4	: Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O bileşiğinin a) genel görünümü b) şematik görünümü.	29
Şekil 4.5	: Numune yüzeyine gönderilen X ışını yansıması.	31
Şekil 5.1	: ITO kaplı camdan ITO nun aşındırılması.	32
Şekil 5.2	: ITO kaplı camın ultrasonik banyoda temizlenme prosesi.	33
Şekil 5.3	: Aktif tabakanın magnetik karıştırıcıda çözünmesi.	33
Şekil 5.4	: Kimyasal banyo depolama düzeneği.	34
Şekil 6.1	: Aygıt yapısı.	37
Şekil 6.2	: Z1 numunesinin SEM görüntüleri.	37
Şekil 6.3	: Z2 numunesinin SEM görüntüleri.	38
Şekil 6.4	: Z1 numunesinin XRD sonuçları.	38
Şekil 6.5	: Z2 numunesinin XRD sonuçları.	39
Şekil 6.6	: Z1 numunesi I/V karakteristiği.	40
Şekil 6.7	: Z2 numunesi I/V karakteristiği.	41

ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILARIN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE UYGULAMASI

ÖZET

Güneş enerjisinin en temiz ve sürekli enerji olmasına karşın kullanım miktarı oldukça düşüktür. İnorganik malzemelerden yapılan güneş pilleri oldukça maliyetlidir. Ayrıca esnek olmadıkları için uygulama alanları kısıtlı olmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip organik moleküller istenen özelliğe göre kolaylıkla değiştirilebilmeleri, daha az pahalı olmaları ve çözünürlükleri sayesinde, ayrıca birçok yüzeye uygulanabilmeleri gibi avantajlı olmaları sebebiyle fotovoltaik teknolojisinin vazgeçilmez ve sürekli gelişen adayı olacaktır.

Organik fotovoltaik hücreler iki metal elektrot arasına organik bazlı malzemelerin sıkıştırılmasıyla oluşmaktadır. En yaygın kullanılan aygıt tipi biri donör (p) diğer akseptör (n) malzemelerin birarada kullanıldığı malzeme tipleridir. Ayrıca malzemelerin kimyasal yapılarında değişiklik yapmak mümkün olabildiği gibi ilave malzemelerle de verimi artırmak mümkündür.

Organik güneş pillerindeki en sık tercih edilen polimerler donör malzeme olarak MDMO-PPV (poli[2-metoksi-5-(3, 7-dimetiloksi)]-1, 4-feniviniylen) ve P3HT (poli(3-hekziltiophen) dir. Akseptör malzeme olarak PCBM (1-(3-metoksikarbonil) propil-1-fenil C61), C60, C70 ve türevleridir.

Hacim heteroeklem organik güneş pilleri donör ve akseptör malzemelerinin birbiri içerisinde dağılmasıyla oluşturulan ve en yüksek verime sahip organik güneş pili türleridir. Tez çalışmasında bu tip organik güneş pili tercih edilmiştir.

ZnO kristalleri farklı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle çok değişik yapılarda örneğin nanoçubuk (nanorod), nanotel (nanowire), nanotüp (nanotube) ve nanoçiçek (nanoflower) şeklinde sentezlenebilir. ZnO ince filmlerin elde edilmesi için metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), laser biriktirme (PLD) , elektrolizle kaplama (electrodeposition) , hidrotermal, kimyasal banyo depolama (CBD), ultrasonik püskürtme gibi yöntemler kullanılabilir .

Tez çalışmasında kullandığımız banyo depolama yöntemi ayrı bir ince film üretim yöntemi gibi görünse de şartları bakımından hidrotermal yöntemle benzerdir. Çözeltiden ince film üretme yöntemine dayanan kimyasal banyo depolama yöntemi temel olarak kaplanmak istenen oksitli metalin tuzunu ve ortamı alkalın yapan bir ligant içeren çözeltinin belirli bir sıcaklığa ısıtılması esasına dayanır. Isı etkisiyle belirli reaksiyonlar sonucu son ürün olarak çıkan ilgili metal oksitin altlık malzeme üzerine kontrollü olarak çökmesi sağlanır.

Kimyasal banyo depolama yönteminin diğer yöntemlere göre; pahalı deney ekipmanlarının olmaması, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilmesi, ucuz ve basit bir uygulama olması sebebiyle oldukça avantajlıdır. Kimyasal banyo depolama yönteminin parametreleri çözelti pH değeri, metal iyon kaynağının molaritesi, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözeltinin karıştırılma hızıdır.

Kimyasal banyo depolama yöntemi ile (CBD) ITO kaplı camlar üzerine ZnO nanoyapılar elde edilmiş, film büyütme parametrelerinden molarite, sıcaklık ve zaman değerleri sabit tutularak pH etkisiyle farklı morfolojilerde nanoyapıların oluşumu gözlemlenmiştir. 0.05 M molaritede, 95° C sıcaklıkta ve 6 saatlik zaman dilimleriyle pH 10 ve pH 11 olan ZnO(NO₃)₂.6H₂O bileşiği ve deiyonize su ile Z1 ve Z2 isimli iki adet numune hazırlanmış, ZnO ince film üretilmiştir. ZnO nano yapılardan nanoçiçeklerin oluşumu pH 10 iken, nanotellerin oluşumu pH 11 iken gerçekleşmektedir. Aynı çinko oksit nanoyapılar üzerine hava ortamında organik güneş pili sentezlenmiştir. İndiyum tin oksit (ITO) kaplı camların yaklaşık üçte birlik kısmı HCl:HNO₃:DI Su ile 3:1:3 oranıyla elde edilen karışımı (kral suyu) ile aşındırılıp kaldırılmıştır. Üçte ikisi ITO kaplı cam için kimyasal temizleme işlemi diye tabir edilen temizlik processine geçilmiştir. İndiyum tin oksit (ITO) kaplı camlara kimyasal banyo depolama yöntemiyle oluşturulan ZnO nanoyapıların üzerine aktif tabaka diye tabir ettiğimiz pn junction yapı olan diklorobenzen içinde çözünen çözelti halinde karışımdan (P3HT:C70 polimer/fulleren malzemeler) spin coating metoduyla 800 rpm hızında 20 sn süreyle kaplanmıştır.

Aktif tabaka diye tabir edilen P3HT:C70 yapısının kaplanmasından sonra üzerine tersine çevrilmiş organik güneş pili yapısında bulunan yüzey kalitesini iyileştiren PEDOT:PSS malzemesi yine spin coating metoduyla 1500 rpm hızında 20 sn süreyle kaplanmıştır. Tersine çevrilmiş organik güneş pili yapısı (ITO/ZnO Nanoyapı/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Ag) ITO kaplı camdan kontak alabilmek için üzerine kaplanan ZnO, P3HT:C70 ve PEDOT:PSS malzemelerinin kaldırılması gerekmektedir. Üçte ikisi ITO kaplı olan cam tarafından en üstte bulunan PEDOT:PSS yapısı su ile, P3HT:C70 yapısı çözücü olan diklorobenzen ile ve ZnO aseton ile kaldırılmış ve sadece ITO malzemesi kalmıştır. İkinci metal kontak diye tabir edilen iletken elektrot olan gümüş (Ag) 130 nm boyutunda termal buharlaştırma yöntemi 10⁻⁵ mbar basınç altında ile kaplanmıştır.

Polimer ve fulleren içeren pn jonksiyon oluşturan yapı ile ZnO nanoyapıyı anlamak için yapılan güneş pilleri için SEM ve XRD cihazları kullanılmış, en sonunda da güneş pili karakteristiklerini incelemek amaçlı solar simulatorden akım-gerilim değerleri aydınlık-karanlık ortam şartları için çıkartılmış, fill Faktör ve verim hesabı yapılmıştır. Farklı nanoyapıların farklı pH değerlerinde oluşabildiği ve bu farklı nanoyapılarda da sentezlenen organik güneş pillerinin farklı verime ve karakteristiklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Verimlerin düşük olmasının sebebi glovebox ortamında değil, hava ortamında çalışılmış olması ve karakteristiklerin de üretimin hemen sonrası çıkartılamamış olmasındadır. Ayrıca literatüre göre, P3HT:C70 polimer:fulleren yapısının ve bu yapı için çözücü olarak diklorobenzenin daha önce çok denenmemiş olduğu da önemli bir noktadır.

Özetle, güneş enerjisi verimi ZnO nanoyapıya bağı olarak değişebilmektedir. İki nanoyapıdan nanoççek yapısı nanotel yapısından daha yüksek çıkmıştır. En önemli sonuç ise pH etkisinin nanoyapı oluşumunda etkisi oldukça fazla olurken, ZnO morfolojisinin de etkisi büyüktür.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal banyo depolama, ZnO nanoyapılar, yığın dönüştürülmüş çok yapılı organik güneş pilleri

ORGANIC SOLAR CELLS on ZnO NANOSTRUCTURES

SUMMARY

Solar cells based on organic materials have attracted great attention because of increasing energy requirements. Organic photovoltaics based on semiconducting polymers offer low cost, light weight and flexible alternatives to inorganic photovoltaics. The superior material properties of polymers are attractive in this respect. Current state-of-the-art organic photovoltaics are based on a mixture conjugated polymer as electron donors and fullerene as electron acceptors.

In polymer solar cells, poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) are generally the most common materials that polymer solar cell efficiencies have been improved using P3HT:PCBM active layers. In normal type organic solar cells active layers of P3HT:PCBM were fabricated between a transparent ITO (indium tin oxide) or FTO (fluorine tin oxide) glass and an Al back electrode. These devices show instability due to rapid oxidation. To overcome this problem, inverted type bulk heterojunction solar cells are developed. Morphology of active layers and metal oxide layers in inverted bulk heterojunction is an important factor which effects the performances of organic solar cells.

In this work, inverted type bulk heterojunction organic solar cells have been fabricated using ZnO nanostructures such as nanoflower, nanorod, nanowire to investigate the performances and energy efficiencies.

ZnO is one of n-type metal oxides that can be used in organic solar cells. Zinc oxide nanostructure layers are extensive use in organic solar cells as a hole-blocking layer in inverted geometry organic solar cell.

With the aim of the discerning the effect of ZnO electron-selective layers on the overall performance of organic-bulk heterojunction solar cells and being prepared a series of devices with inverted structure (ITO/ZnO nanostructures/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Ag).

Nanocrystalline zinc oxide has a wide range of devices such as transistors, transparent electrodes for photo-electrochemical application. For developing zinc oxide nanostructures a simple cost-effective method of deposition is highly desirable. For solar cells applications, it is essential to have a thorough understanding of the growth mechanism and morphology of ZnO nanostructures by chemical bath deposition techniques. Typically the controllable growth parameters in chemical bath deposition technique are the molar ratio, pH of solution, temperature and time.

The main goal of our study in ZnO nanostructures growth was to monitor changes in ZnO nanostructures morphology as the pH is varied, keeping all other parameters such as molar ratio, temperature and time identical.

ZnO thin films were obtained on ITO (indium tin oxid) by chemical bath deposition method. To investigate the effects of pH two different films were obtained at 0.05 M $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as metal ion source, 95° C reaction temperature and 6 hours process time. Chemical bath deposition method is very simple to obtain thin film

surfaces with different solutions. The basic step is preparing in atmospheric conditions with magnetic mixer.

The changes in morphological and structural properties were studied by means of XRD and SEM analyses.

According to the analyses, ZnO thin films were generated to standard values and also pH has a very important effect on nanostructures. ZnO nanoflowers (Z1) were generated with the value of pH 10, whereas ZnO nanowires (Z2) were generated with the value of pH 11.

Well-defined nanostructures almost perpendicular to substrate surface, which were significantly compressed in size after an annealing process have been detected through SEM.

Firstly the ITO glasses are patterned by etching with an acid of HCl:HNO₃:DI Water as the ratio of 3:1:3. All ITO glasses are cleaned with acetone, methanol and distilled water for 10 minutes in ultrasonic bath. After cleaning process, the growth of ZnO nanostructures was carried out on ITO glasses by chemical bath deposition method. In chemical bath deposition method, pH variation has an important role on obtaining different ZnO nanostructures.

Inverted bulk heterojunction organic solar cells were generated on ZnO nanostructures. P3HT:C70 (polymer/fullerene) is dissolved in dichlorobenzene. The active layer is deposited onto ZnO nanostructures by spin-coating process. In the same way, the other layer, PEDOT:PSS, being a conducting polymer, is deposited onto active layer. To obtain anode electrode from ITO layer, PEDOT layer is patterned with distilled water, followed by active layer is patterned with dichlorobenzene, then ZnO nanostructures are patterned with acetone. Ag electrode, being back electrode, was thermally evaporated at 10⁻⁵ mbar vacuum pressure.

Structures produced by atmospheric conditions, light and dark environments, the measured current-voltage (I-V) characteristics of power efficiency, fill factor, short-circuit current and open-circuit voltage is calculated as the basic solar cell parameters.

Efficiencies are very low because of working conditions that are in atmospheric conditions not in glovebox, but thin film results are good to see effect of morphology on solar cell fabrication.

Also, according to previous research activities, P3HT:C70 (polymer:fullerene) combinations have not tried to dissolve in dichlorobenzene. Another effect in less efficiency is polymer:fullerene combination. Besides, polymer:fullerene combination, their rates, spin coating time and speed, solvent are very important factors for solar cell efficiency.

In this research the efficiencies of ZnO nanostructures in inverted type bulk heterojunction solar cells are investigated. SEM (Scanning electron microscope) is used to observe film surface morphology of ZnO nanoparticles. According to the SEM results, ZnO morphology and different nanostructures such as nanoflowers and nanowires are clearly seen.

In summary, solar conversion efficiencies were investigated as depend on surface of ZnO nanostructures. The best efficiency is obtained in inverted type bulk

heterojunction solar cells of ZnO nanoflowers, then ZnO nanowire structures. It is found that pH is critical parameter to obtain ZnO nanostructures and efficient charge transfer. The important factor is ZnO nanostructure morphology for the comparison of organic solar cell efficiencies.

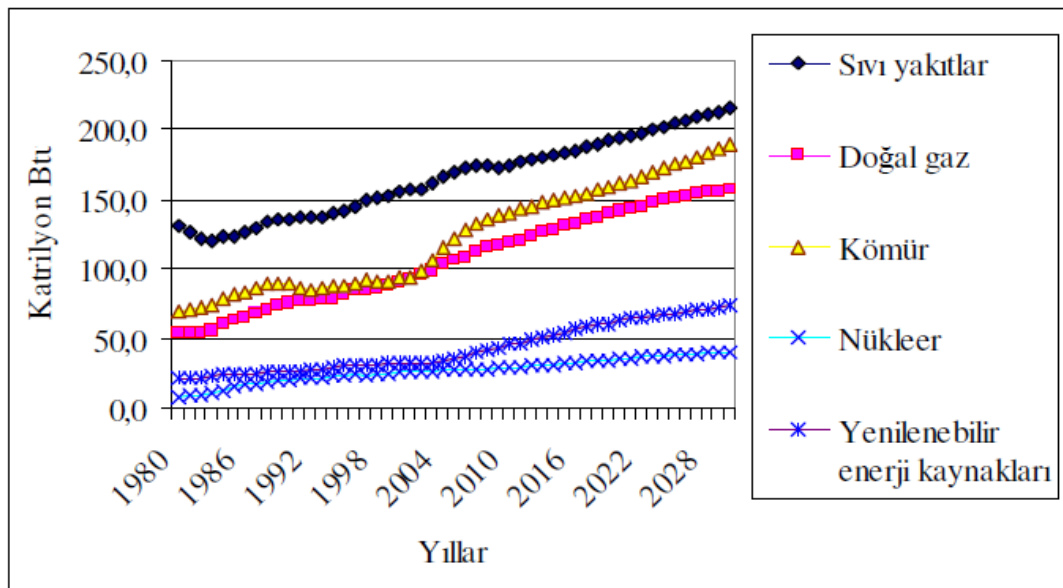
Key words : Chemical bath deposition, ZnO nanostructures, bulk heterojunction organic solar cells

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları talebi globalleşen dünyada her geçen gün hızla artmaktadır. Ülkelerin enerji kaynaklarını bir politika dahilinde iyileştirmeleri ve geliştirmeleri vazgeçilmez bir unsurdur. Fosil yakıtlara olan eğilimin azalması mümkün görünmemektedir. Ancak alternatif kaynaklı enerji çeşitlerindeki araştırmaların da önemi hızla anlaşılmakta ve devam etmektedir. Alternatif kaynaklı enerjilere yönelimin en temel sebebi fosil yakıtların atmosfere yaydıkları sera gazlarıdır. Sürdürülebilir bir gelecek için küresel ısınmaya sebep olmayacak enerji çeşitlerinde çalışmaları hızla devam ettirmek gerekmektedir. Bu çalışmalar dahilinde birçok ülke enerji verimliliği ve yenilenebilir enerji kaynaklarını ön plana çıkartarak stratejik planlar yapmaktadır.

Günlük hayatımızda ve iş sektöründe vazgeçemeyeceğimiz çeşitli faaliyetleri gerçekleştirmek için ihtiyaç duyduğumuz enerji gelecekte çok daha önemli hale gelerek ülkelerin geleceklerini belirleyecek bir hal almış durumdadır.

2006-2030 yılları arasında öngörülen dünya enerji kullanımında enerji kaynakları payları şekil 1.1 de verildiği gibidir.



Şekil 1.1 : Enerji kaynakları açısından dünya enerji kullanımı

Görüldüğü üzere enerji kullanımında en yüksek miktarlar sıvı yakıtlara ait olmakla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarında artış göstereceği belirtilmektedir.

Güneş bol, sınırsız ve herhangi bir bedel ödemedi ulaşılabilecek bir enerji kaynağıdır. Güneşte gerçekleşen nükleer füzyonreaksiyonları ile çok büyük bir enerji açığa çıkar. (Birim zamanda 3.24×10^{24} kJ) Bu enerjinin sadece 5×10^{-11} kısmı dünya yüzeyine ulaşır. (Bedeloğlu, 2010) Özetle, dünyanın en görkemli ve temiz kaynağı güneş enerjisidir. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş enerjisi en yüksek potansiyele sahip enerji türüdür. Yakıt sorununun olmaması, modüler olması, çok kısa zamanda devreye girmesinden dolayı güneş enerjisi kullanımı sürekli artmaktadır. Güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine çevrimi mümkündür ve bu işlem için fotovoltaik güneş pilleri diye adlandırılan teknoloji kullanılmaktadır.

Son yıllarda, dünyanın genelinde, ticaret ve üretim sektörleri yapısının değişmesi ile Türkiye de diğer Avrupa ülkeleri gibi katma değeri yüksek ve farklı fonksiyonlara sahip ürünlerin üretimi ve geliştirilmesine yönelmiştir. Ayrıca fotovoltaik malzemelerin tekstillerle çeşitli yöntemler kullanılarak biraraya getirilmesi konusunda çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Uzay uygulamalarında, bina dış yüzey kaplamalarında, çatılarda, çadır ceket gibi tektitl malzemelerinde, trafik sinyalizasyon ve haberleşme sistemlerinde farklı kapasitelerde enerji üretimi gerçekleştiren fotovoltaik yapılar kullanılmaktadır. (Bedeloğlu, 2010)

1.1 Tezin Amacı

Güneş enerjisinin en temiz ve sürekli enerji olmasına karşın kullanım miktarı oldukça düşüktür. Şu anda yaygın olarak kullanılan inorganik malzemelerden yapılan güneş pilleri oldukça maliyetlidir. Ayrıca esnek olmadıkları için uygulama alanları kısıtlı olmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip organik moleküller istenen özelliğe göre kolaylıkla değiştirilebilmeleri, daha az pahalı olmaları ve çözünürlükleri sayesinde, ayrıca birçok yüzeye uygulanabilmeleri gibi avantajlı olmaları sebebiyle fotovoltaik teknolojisinin vazgeçilmez ve sürekli gelişen adayı olacaktır. İlk organik güneş pili Tang ve çalışma arkadaşları tarafından Kodak firmasında üretilmiştir. Daha sonra iki organik tabakanın iki metal elektrod arasına sırasıyla kaplanmasıyla oluşturulan iki katlı heteroeklem tipi organik güneş pillerinin verimi öncekilerine göre daha fazladır. Güneş ışığının aktif yüzeyde

soğurulabilmesini artırmak amaçlı 1990 ların başında yığın dönüştürülmüş çok yapılı adı verilen yöntem geliştirilmiştir.

Bu sistemde elektron verici ve elektron alıcı iki farklı malzeme uygun bir çözücü sayesinde karışım halinde bulunmaktadır. Literatürde organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimleri en yüksek olarak % 8-9 civarındadır ve iyileştirme çalışmaları da devam etmektedir. Öncelik amaç sadece verimi artırmak değil yüksek verimin önündeki engelleri de tespit edebilmektir. Bunun için iyileştirme çalışmaları farklı malzeme türlerinin kombinasyonları ya da eklenmesi ile de yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında tersine çevrilmiş yığın çok yapılı yapıları organik güneş pilleri çinko oksit farklı nanoyapılarının üzerinde üretilmiş ve verimleri kıyaslanmıştır. Tez çalışmasındaki amaç ise, farklı yapılarda oluşturulacak olan organik güneş pilleri için farklılık oluşturmak ve değişimin etkilerini gözlemlemektir.

1.2 Literatür Araştırması

Polimerler ilk olarak kullanılmaya başladıklarından beri plastik olarak bilinir ve yalıtkan oldukları düşünülür. Gelişen teknolojik koşullar sayesinde polimerlerin de gerekli koşullar sağlandığında iletken olabileceği fark edilmiştir. Shirakawa ve ekibi tarafından poliasetilenin iletken polimer olarak belirlenmesinden sonra endüstriye girmiş ve günümüzde pek çok sanayi kolunda kullanılır hale gelmiştir. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran en temel özellik sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Sırayla değişen bu yapıya konjugasyon denir ve genelde iletken polimerler konjuge polimerler olarak tanınırlar. (Shirakawa 1977).

Organik güneş pillerinde kullanılan organik malzemeler iletken polimerleri, pigmentleri ve sıvı kristalleri içermektedir. Bunların içerisinde iletken polimerler, foto fiziksel özellikleri en iyi bilinen ve çalışılan malzemelerdir (Sariciftci and Heeger 1992).

Polimerler ve bazı organik malzemelere yan zincir fonksiyonelliği kazandırılarak bazı temel organik çözücülerde çözünmeleri sağlanabilir. Bu tür işleme ıslak işlem adı verilir. Uygun çözücülerde çözünmesi sağlanan polimerler dönel kaplama (spin coating) ya da baskı (printing) yöntemleri kullanılarak ince film (thin film) haline

getirilebilir. Literatürde, elektron alıcı verici olarak yaygın kullanılan polimer ve fullerenler arasında P3HT ve C60 ya da C70 türevleriyle çalışmalara rastlanmaktadır.

P3HT, polifenilen venilen (PPV) türevlerine nazaran daha geniş soğurma spektrumuna sahip ve ticari olarak kolay temin edilebilen bir malzemedir.

PCBM fulleren türevi bir malzemedir. Sahip olduğu yüksek elektron mobilitesinden dolayı organik güneş pillerinde akseptör olarak kullanılmaktadır. Tez çalışmasında fulleren türevi olan C70 kullanılmıştır.

Farklı oranlarda P3HT ve PCBM karışımından oluşan güneş pilleri yapılmışlar ve nano yapılardaki morfolojilerini incelemişlerdir. 1:0.5 , 1:1 ve 1:2 oranlarında P3HT ve PCBM karışım yapmışlardır. 1:1 oranındaki karışımın pil performansının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 150 °C de yapılan tavlama yapmanın güneş pili verimlerinde artışa sebep olduğu da gözlenmiştir. (Kalita, 2010)

Elektron alıcı ve verici olan malzemelerin yanı sıra PEDOT:PSS tabakasının etkisiyle ilgili olarak Youngkyoo Kim ve ekibinin yaptığı çalışmada PEDOT:PSS tabakasının kullanımı ile güneş pili verimi artmıştır. Elde edilen en iyi verim oranı %3.5 tur (Kim, 2005).

Verimi artırmak adına yapılan çalışma türünün diğer başlığı tersine çevrilmiş bir güneş pili hazırlamaktır. Lukas Schmidt-Mende ve ekibinin yaptığı çalışmada sistem olarak sırayla ITO/TiO₂/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag şeklindedir ve çalışma hava ortamındadır. Verim oranı %2.44 tür (Weickert, 2010).

Elektron alıcı verici konsantrasyonu oranıyla ilgili Golap Kalita ve ekibinin yaptığı çalışmada P3HT:PCBM oranıyla ilgili P3HT oranı hep 1 tutularak 1:0.5, 1:2, 1:3 şeklindedir. Elde edilen en iyi sonuçlarda verim %1.21 olarak görülmüştür.(Kalita, 2010)

Güneş pili uygulamalarında çoğunlukla termodinamik, kinetik ve yük taşıma özellikleri bakımından TiO₂ ve ZnO oldukça uyumlu olduğundan kullanılmıştır. TiO₂ ve ZnO tabanlı güneş pilleri için elektron taşıma özellikleri ve verimlilikleri açısından literatürle bir kıyaslama yaparak araştırmalar yapılmıştır (Kalita, 2010).

Gözenekli ZnO yapıların foto tepkilerinin çok hızlı olduğunu ve elektron toplama verimliliğinin çok yüksek olduğunu belirtilmiştir (Zhang, 2005).

Kimyasal buhar depolama yöntemi ile altlıklar üzerine ZnO filmler büyütülmüş elde edilen filmlerin yüksek elektrik iletkenliğine sahip olduğu bildirilmiştir. (Mamedov, 1999).

Kimyasal banyo depolama yöntemi ile 80 °C de Silisyum güneş hücreleri üzerine ZnO ince filmler depolamışlardır. Yaklaşık 100 nm ZnO ince film kaplanan güneş hücrelerinin ortalama çevrim verimliliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. (Minemoto, 2007).

Kimyasal banyo depolama yöntemi ile farklı morfolojilerde nano çubuklar elde edilmiş, sıcaklık ve pH ın morfolojiyi etkilediği gözlemlenmiştir. pH değerinin artmasıyla küme büyüklüklerinin arttığını tespit edilmiştir. (Zhang, 2007).

ZnO ince filmleri elektrot olarak çinko nitrat sulu çözeltisini kullanıp, ITO taban malzemesinin üzerine kaplayıp, elektrodepozisyon yöntemiyle gözenekli ZnO filmler elde etmişlerdir. Gözenek oluşumundan sonra % 60 oranında yüksek geçirgenlik verildiği belirtilmiştir. (Liu, 2005).

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında tersine çevrilmiş (inverted) yığın çok yapıları organik güneş pilleri farklı ZnO nanoyapılar üzerinde üretilmiş, verimlilikleri kıyaslanmış, ayrıca bu nanoyapılı güneş pillerinin morfolojileri üzerinde de incelemeler yapılmıştır.

2. FOTOVOLTAİK HÜCRELER

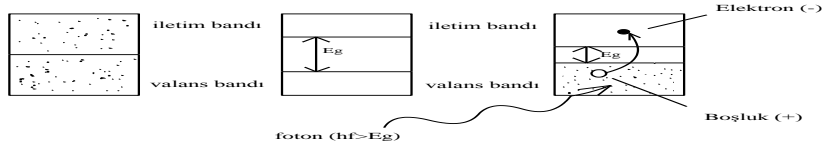
Güneş saniyede 62.500 MWh/m² enerji açığa çıkaran tükenmez ve güvenilir bir enerji kaynağıdır. Her geçen gün güneşten enerji elde etmenin yolları araştırılmaya artarak devam etmekte ve varolan sistemler için de verimlilik artırıcı çalışmalar yapılmaktadır. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirmede kullanılan en yaygın yöntem fotovoltaik hücre teknolojisidir. Fotovoltaik hücreler yarı iletken malzemelerden üretilen ve üzerine güneş ışığı geldiğinde elektrik üreten elektronik aygıtlardır.

2.1 Yarıiletken Teknolojisi

Elektrik akımını çok iyi iletmeyen, iletken ve yalıtkan tanımının ortasında kalan malzemelere yarıiletken malzemeler denir. Yarıiletkenlere örnek olarak silisyum (Si), germanyum (Ge), selenyum (Se) ve bileşik yarıiletkenler olarak GaAs, CdTe, PbS verilebilir.

Pauli prensibine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlü 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 bandı denir. Atomlardaki valans elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan bant iletim bandı diye adlandırılır. İletim ve valans bantlarının arasında yasak band bulunmaktadır. (Cafer, 2000). Şekil 2.1 de tüm bant aralıkları gösterilmiştir.

İletkenlik bandı E_C , valans bandı E_V ve yasak band E_g olarak gösterilir. İletkenlik bandı, iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. $E_C - E_V = E_g$ şeklinde bir bağıntı mevcuttur. Saf yarıiletkenlerde elektronların enerjisi yasak band enerjileri içinde olamaz. Yasak band aralığı yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. (Cafer, 2000).

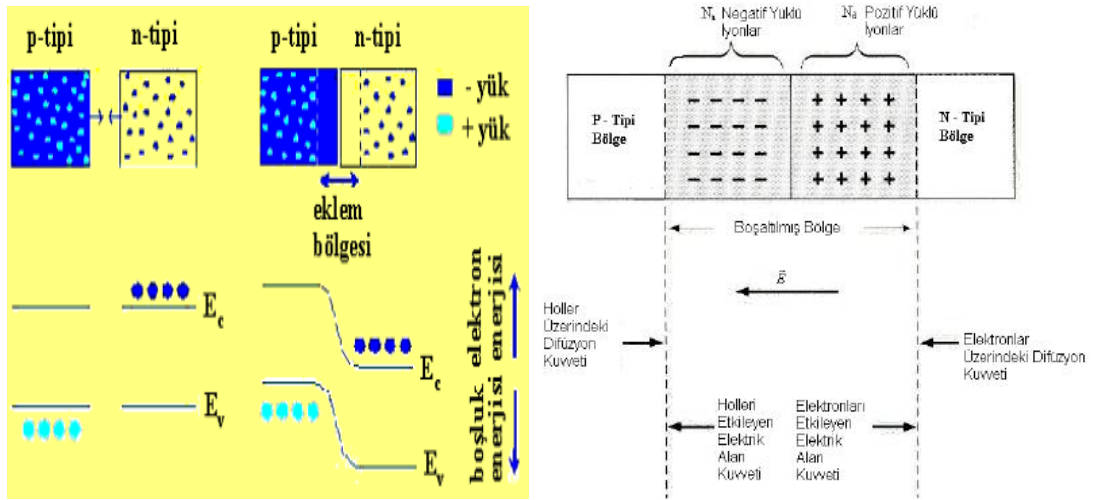


Şekil 2.1 : İletken, yalıtkan ve yarıiletken enerji band diyagramları

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 tipilerde deliklerdir. (Cafer, 2000).

2.2 P-N Junction

İki farklı tipli yarıiletkenler (p ve n tipi) elektronik devre elemanlarının temelini oluşturmaktadır. P ve n tipi yarıiletkenler biraraya gelmeden önce elektriksel bakımdan her ikisi de nötrdür. P tipi ve n tipi yarıiletkenler birbirine temas ettirildiğinde n tipindeki çoğunluk taşıyıcı elektronlar p tipine doğru akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengesi oluşana kadar devam eder. PN maddesinin ara yüzeyinde P bölgesi tarafında negatif, n bölgesi tarafında pozitif yük birikir. Bu eklem bölgesine geçiş bölgesi denir ve burada oluşan elektrik alan yapısal elektrik alan olarak tanımlanır. Şekil 2.2 de pn junction oluşumu gözlemlenmektedir.



Şekil 2.2 : PN junction oluşumu

2.3 Fotovoltaik Hücrelerin Gelişim Süreci

Fotovoltaik etkinin keşfedilme süreci 19. yüzyıla dayanmaktadır. Fransız Fizikçi Henry Becquerel 1839 yılında fotovoltaik etkiyi keşfetmiş ancak nedenini açıklayamamıştır. Genel olarak süreci çizelge 2.1 deki gibi gösterebiliriz (Spanggaard, 2004) :

Çizelge 2.1 : Fotovoltaik Hücrelerin Tarihsel Gelişimi

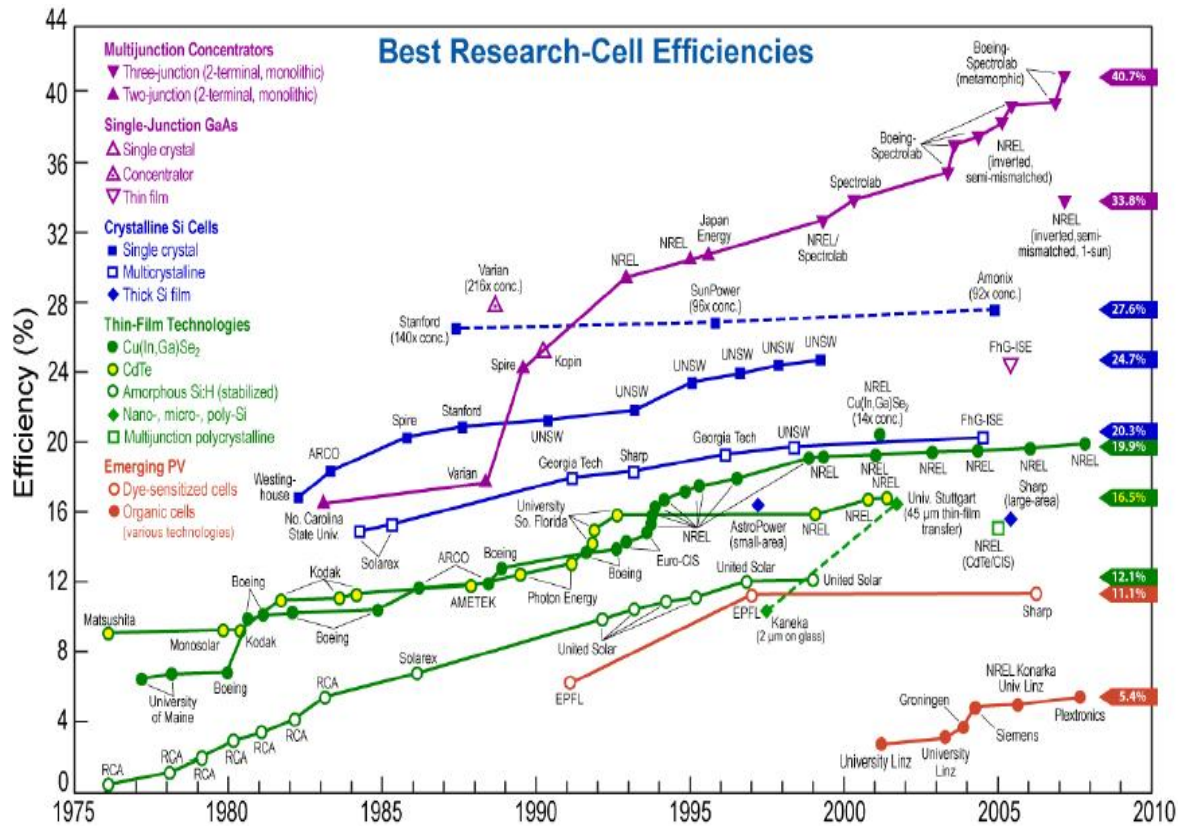
TARİH	KİŞİ	OLAY
1839	Henry Becquerel	Fotovoltaik etkinin keşfi
1873	Willoughby Smith,	Selenyumun fotovoltaik etkisini buldu
1876	Adams ve Day	Katı selenyumun fotovoltaik etkisini buldu.
1883	Charles Fritts	Selenyum tabakalarından yapılmış ilk güneş pilini tanımladı.
1904	Hallwachs	Bakırın ışığa karşı duyarlı olduğunu buldu.
1905	Albert Einstein	Hallwachs'ın bu bulgularını fotoelektrik etkisinde yayınladı.
1916	Millikan	Fotoelektrik etkiyi deneysel olarak kanıtladı
1918	Polonya bilim insanları	Tek kristalli silikon hücre üretmek için bir teknoloji geliştirdi.
1951		Germanyumdan elde edilmiş tek kristalli bir yapı imal edildi.
1954		Kadmiyumun fotovoltaik etkisi rapor edildi.
1954	Chapin ve Fuller	İlk kez %4.5 verimle çalışan silikon güneş pilini imal ettiler.
1958	Kearns ve Calvin	Magnezyum ftalosiyenin (MgPc) ile çalışırken fotovoltajı 200mv olarak ölçtü
1986	Tang	İlk Çok eklemlili fotovoltaik hücre yaptı.
1991	Hiromoto	İlk boya çok eklemlili güneş pilini yaptı.
1993	N.Serdar Sarıçiftçi	İlk polimer/C60 çok eklemlili organik güneş pilini yaptı.
1994	Yu	İlk yığın çok eklemlili güneş pilini yaptı.
1995	Yu/Hall	İlk polimer/polimer yığın çok yapılı organik güneş pilini yaptı.
2000	Peters/van Hal	Oligomer/C60 'ı fotovoltaik hücrelerde aktif malzeme olarak kullandı.

2.4 Fotovoltaik Hücrelerin Sınıflandırılması

Fotovoltaik hücreler temel olarak üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

- Birinci Nesil Güneş Hücreleri (Dilim Tabanlı) : Tek kristal film teknolojisi (c-Si) ve çoklu kristal film teknolojisi (mc-Si)
- İkinci Nesil Güneş Hücreleri (İnorganik İnce Film) : İnce film silyum TFSi, kadmiyum tellür (CdTe), Bakır-indiyum/Garyum diSelenid/disülfid I,III,IV bileşikleri (CIGSS)
- Üçüncü Nesil Güneş Hücreleri (Organik İnce Film) : Çok kristalli hücreler, nanokristal hücreler, termofotovoltaik (TPV), boya duyarlaştırıcılı hücreler (DSSC), farklılık hücreler (HIT)

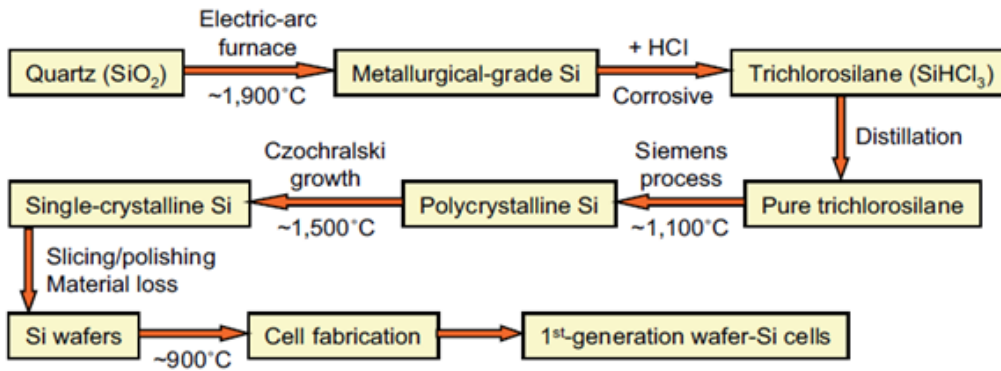
Tüm güneş pillerinin 2010 yılına kadarki verim gelişim grafiği şekil 2.3 de verilmiştir.



Şekil 2.3: Fotovoltaik hücre tiplerinin verimlerinin gelişim grafiği

2.4.1 Kristal silisyum fotovoltaik hücreler

Fotovoltaik hücre teknolojisi denilince ilk akla gelen kristal silisyum teknolojisidir. Yerkabuğunun %27 sini oluşturmakla beraber kum olarak da bildiğimiz silisyum oksit (SiO_2) madeninden elde edilir. Silisyum oksitin yüksek sıcaklık fırınlarında karbon ile girdiği tepkimeler sonucunda %98 saflıkta silisyum (Si) yan ürünler olarak da karbondioksit ve karbonmonoksit elde edilir. Saflaştırma işlemlerinden sonra 1400°C sıcaklığa çıkarılıp eriyik hale getirilen silisyumdan, farklı yöntemlerle kontrollü biçimde soğutulularak çoklu veya tek kristal kütükler elde edilir. Oluşturulan bu kütükler tel testereler yardımıyla dilimlenerek güneş gözelerinin altyapısı olan kristal silisyum pullar üretilir. (Turan, 2011). Silisyum güneş pilinin üretim şeması şekil 2.4 de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Kristal silisyum güneş pili üretim şeması

2.4.2 İnce film fotovoltaik hücreler

Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin yarı iletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplaması yöntemi ilgi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bu alandaki çalışmalar fotovoltaik üretiminde kullanılacak birçok yarı iletken malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal ya da plastik yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir.

İnce film güneş gözeleri ticari olarak 1980'li yıllarda ortaya çıkmıştır. Şu anda verim olarak kristal hücreleri yakalayamasa da daha ucuz ve kolay üretimleri söz konusu olduğu için üzerindeki çalışmalar hızla devam etmektedir.

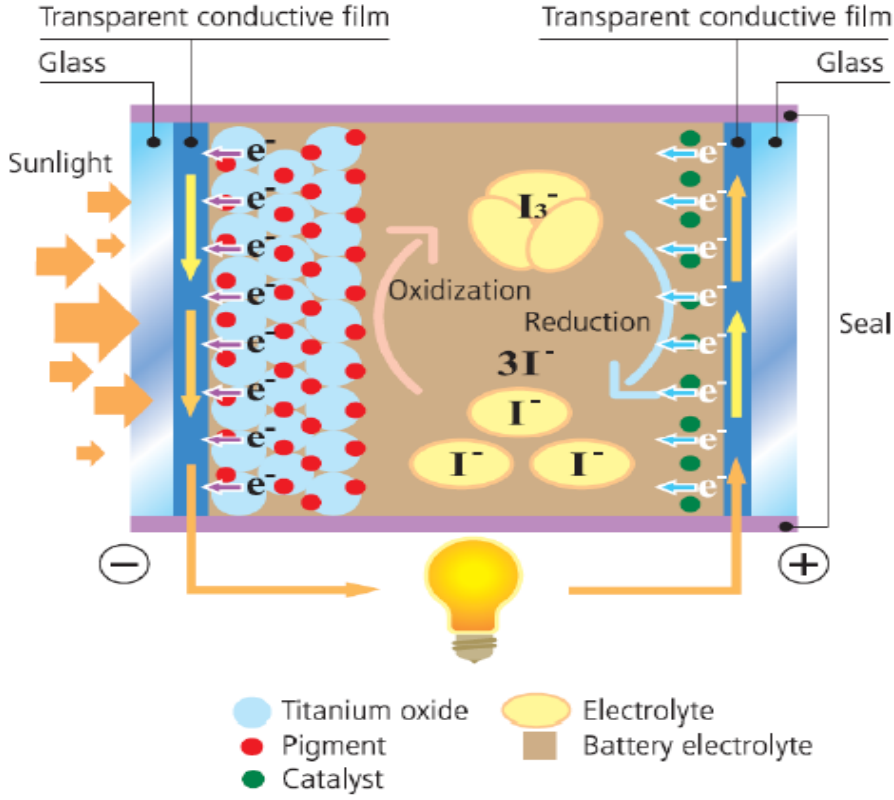
Amorf silisyum (a-Si) en eski ince film güneş hücreleri türüdür. P ve n tabakalarını arasında i tabakası (250-400 nm) bulunur. Yani yapı p-i-n şekline dönüşür. i bölgesi ışığın asıl soğurulduğu kısımdır. Yüksek sıcaklık uygulaması içermediği için cam üzerine rahatça uygulanabilir. Tek eklemli hücrelerin verim değerleri %6-8 civarındadır. Güneşe karşı korunmasız bırakıldığında çıkış güçlerinin önemli bir kısmını kaybederler. a-Si ince film fotovoltaik tipleri genelde hesap makinesi gibi küçük uygulamalarda tercih edilebilir.

Kadmiyum sülfür/kadmiyum tellür (CdS/CdTe) ince film hücre tiplerini öne çıkaran özellikler arasında CdTe malzemesinin en duyarlı olduğu bölgenin güneş ışığı tayfının en güçlü olduğu dalga boylarına karşılık gelmesi, elektronik yapısının ışığın çok güçlü biçimde soğurulmasını sağlaması, Cd ve Te atomlarının kolaylıkla CdTe oluşturabilmesi sayılabilir. Verimleri %11 civarındadır ve maliyet olarak en düşük güneş hücre tipidir.

Bakır indiyum galyum ve selenyum (CIGS) ince film güneş hücre tiplerinde en yüksek verime sahip ince film güneş hücre tipidir. CIGS malzemesinin çok yüksek soğurma katsayısına sahip olması ve güneş ışığı tayfına uygun denilebilecek yasak bant aralığına sahip olması özellikleri bu hücre tipini popüler yapmaktadır.

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri (DSSC) üçüncü nesil güneş pilleri ailesine aittir. Çalışma prensipleri olarak fotosentez olayını örnek verilebilir. DSSC lerde ışığın soğurulması ve yükün taşınması fonksiyonları ayrı olduğundan çalışma prensibi bilinen yarıiletken teknolojisinden farklıdır.

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde, güneş ışığından kaynaklanan fotonlar, geçirgen bir cam yardımı ile foto aktivitesi yüksek boya moleküllerine çarparak onları uyarırlar Uyarılan boya molekülleri, n tipi taşıyıcı nano parçacıklı metal oksit katmanı (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO) tarafından çekilir. Boya molekülleri bu tepkime sonucunda pozitif yüklü duruma geçer (yükseltgenir). Elektrolit, yükseltgenen boya moleküllerini tekrar nötr olan doğal hallerine çevirir. Doğal hallerine dönerken elektrolit yükseltgenmiş olur. Elektrolit tekrar katot (Pt) yüzeyinde elektrik devresinde kullanılan elektronlar ile indirgenir, böylece elektrik çevrimi tamamlanmış olur. Şekil 2.5 de çalışma diyagramı gösterilmiştir. Laboratuvar koşullarında verimleri % 11 civarındayken, modül boyutunda % 6 civarındadır (Kılıç, 2010).



Şekil 2.5 : Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinin çalışma diyagramları

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinin verimliliği tercih edilen boyaya bağlıdır. Boya maddesi iyi emilimli olmalı ki güneş ışığını iyi absorbe etsin ve o kadar electron ile iş yaparak verimi artırsın. Yaklaşık 20 yıl boyunca doğal ışığa maruz kalarak bozulmaması ekonomik yönden etkili olmasını sağlamaktadır. Bu durumu en iyi Rutenyum (Ru) ve Osmiyum (Os) bazlı boyalar sağlamaktadır. (Giray)

Nano kompozit boya duyarlı güneş hücre tiplerinde verim boya duyarlı güneş hücre tiplerine biraz daha fazladır. Bu tip güneş hücrelerinde yer alan metal oksit katmanının yüzey alanını artırarak daha fazla boya molekülünü metal oksit tabakasına bağlayabilmek, bunun sonucu olarak birim zamanda daha fazla ışık soğurabilmek, elektron difüzyon mesafesini kısaltarak metal oksit parçacıklarının geçiş aralıklarındaki elektron birikimini engellemek bu hücre tiplerindeki en belirgin özellikleridir.

3. ORGANİK FOTOVOLTAİK HÜCRELER

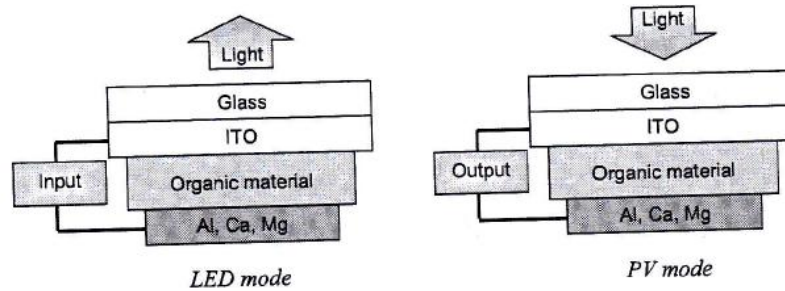
İnorganik güneş hücrelerindeki yüksek verime rağmen üretimlerinin pahalı olması organik güneş hücreleri gibi üçüncü nesil güneş pillerine eğilimin artmasına olanak sağlamıştır. İletken, yüksek molekül ağırlıklarına sahip organik moleküller istenen özelliğe göre kolaylıkla değiştirilebilmeleri, pahalı olmamaları ve çözünürlükleri sayesinde ayrıca birçok yüzeye uygulanabilmeleri gibi avantajları da olması nedeniyle verimli cihazların yapımında kullanılmaya en uygun adaylardır.

Organik fotovoltaik hücreler iki metal elektrot arasına organik bazlı malzemelerin sıkıştırılmasıyla oluşmaktadır. En yaygın kullanılan aygıt tipi biri donör (p) diğer akseptör (n) malzemelerin birarada kullanıldığı malzeme tipleridir. Ayrıca malzemelerin kimyasal yapılarında değişiklik yapmak mümkün olabildiği gibi ilave malzemelerle de verimi artırmak mümkündür (Gunes, 2007).

3.1 Organik Fotovoltaik Hücrelerde Kullanılan Malzemeler

Polimer malzemelerin iletken olarak kullanılabileceğinin Alan Heeger, Hideki Shirakawa ve Alan McDiarmid tarafından keşfedilmesi organik güneş pillerinin kullanılmaya başlamasıyla ilgili önemli bir adım oluşturmuştur.

Organik güneş pilleri elektron alan ve veren malzemelerinden sandwich modelinde birleştirilmesiyle oluşmaktadır. Şekil 3.1 üzerinden de anlaşıldığı üzere genel yapı olarak ışık yayan diyotların yapısına benzemektedir.



Şekil 3.1: LED ve PV modülleri

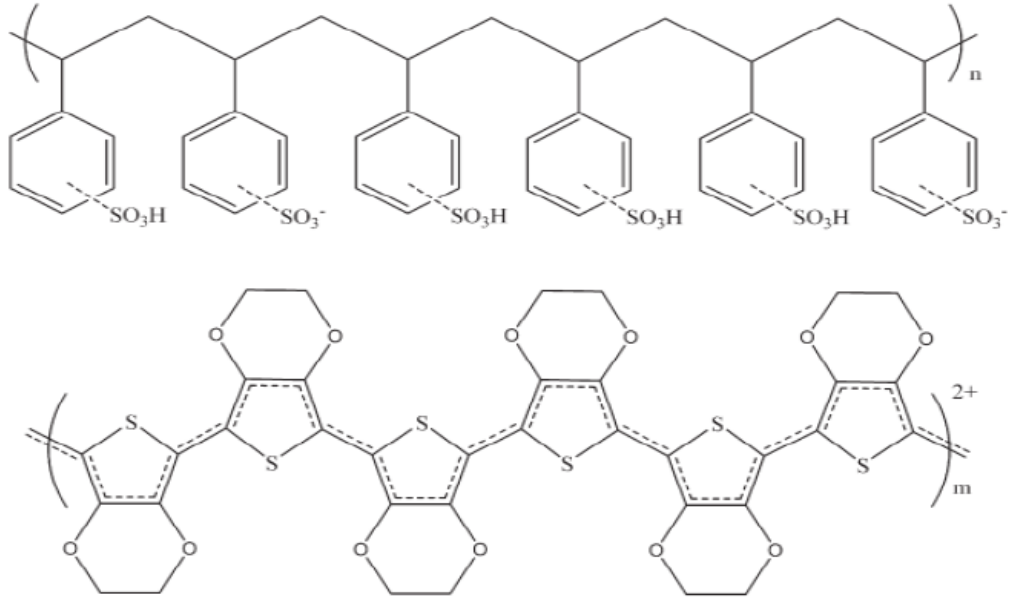
Konjuge polimerlerin güneş pillerinde aktif malzeme olarak kullanılması üzere ciddi çalışmalar devam etmektedir. En yaygın polimerler (PPV) olarak poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) ve poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) dir.

Fulleren tamamen karbon atomlarından meydana gelmiş bir moleküldür. Akseptör olarak organik güneş pillerinde tercih edilir.

Organik güneş pillerinde taban malzemesi iletken elektrodu olarak ITO (indium tin oxide) veya FTO (fluorine tin oxide) kullanılmaktadır. ITO elektriksel iletken ve optik geçirgen bir ince film kaplama çeşididir. Güneş pillerinin yanı sıra elektrokromik camlarda, LCD ekranlarda, OLED displaylerde de kullanılmaktadır.

Bilinen klasik yapıdaki organik güneş pillerinde iletken alt tabaka üzerine poli (etilen-dioksitiyofen) çözeltisi kaplanır. ITO ya da FTO kaplı pürüzsüz yüzeyin kalitesini iyileştiren bu yapının yüzeyine p-n junction denilen aktif tabaka diye tabir edilen yapılar kaplanır. Aktif tabaka genelde polimer-fulleren kimyasal malzemeleri ve türevlerinden oluşur.

PEDOT konjuge polimeri tiyofen türevidir. Polimer yapısı katkılanma sayesinde yüksek iletkenlik gösterdiği için organik güneş pillerinde tercih edilir. PEDOT un ince film katkılanması için kullanılan materyallerden bazıları PSS, FeCl₃, Fe(III)tosylate gibi PEDOT için yükseltgen özellikleri uygun olan katkılayıcılarıdır. PEDOT:PSS sodyum polistiren sülfonat ve konjuge polimer olan poli (3,4etilendioksitiyofen)'in karışımıyla elde edilir ve yaygın olarak organik güneş pillerinde iletken polimer olarak kullanılır. Şekil 3.2 de PEDOT ve PSS in kimyasal yapısı gösterilmiştir.



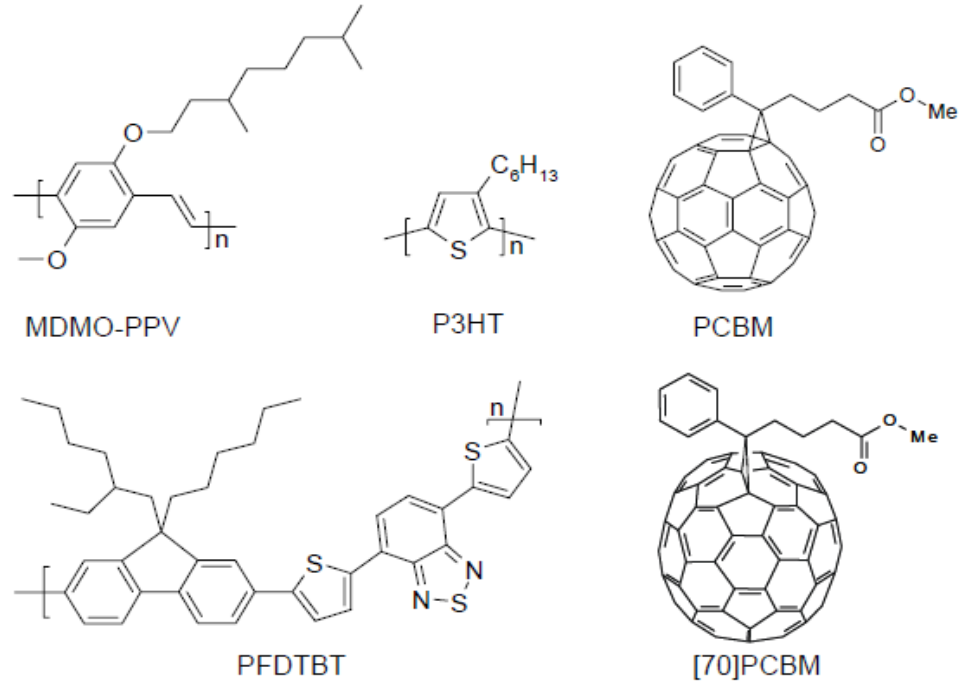
Şekil 3.2: Üstte PSS ve altta PEDOT un kimyasal yapısı (Vacca, 2008)

Aktif tabaka ve PEDOT:PSS kaplamaları için genelde spin coating (dönel kaplama) yöntemi tercih edilir. Bunun yanı sıra bıçak ağzı kaplama ya da püskürtmeli baskı yöntemleri de kullanılabilir. Aktif tabaka üzerine genelde vakum yöntemi tercih edilerek arka elektrot diye tabir edilen alüminyum, gümüş ya da altın kaplama yapılır. ITO lu ya da FTO lu yapılar ön elektrot olarak kabul edilirken, alüminyum vb gibi yapılar arka elektrot olarak kabul edilir ve fotonlardan gelen enerjiyle oluşan elektrik akımı bu iki elektrottan kontak alınarak elde edilmiş olur (Sarıcıftci, 2008).

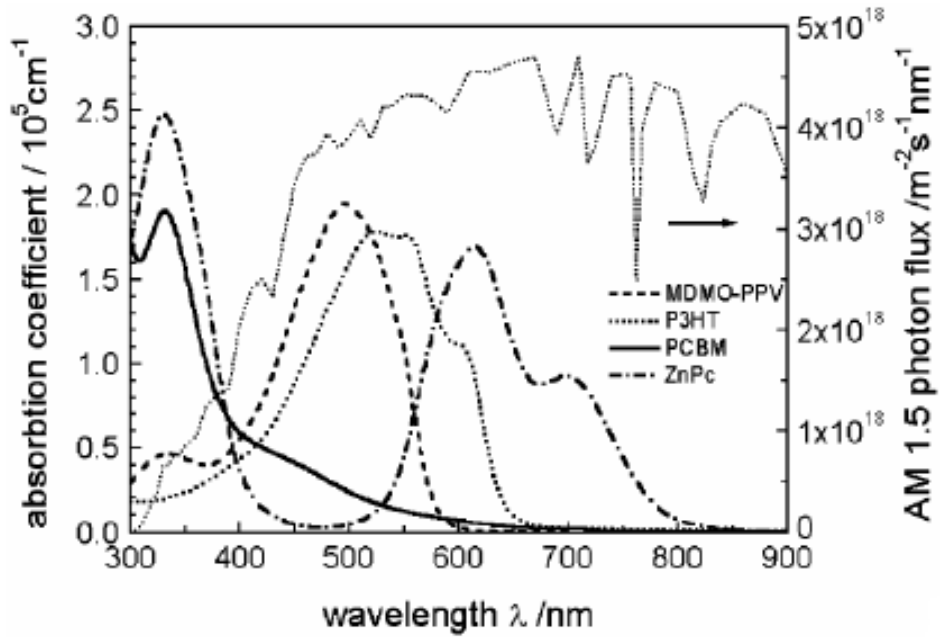
Organik güneş pillerindeki en sık tercih edilen polimerler:

- Donör malzeme olarak MDMO-PPV (poli[2-metoksi-5-(3, 7-dimetiloksi)]-1, 4-feniviniylen) ve P3HT (poli(3-hekziltiophen) dir
- Akseptör malzeme olarak PCBM (1-(3-metoksikarbonil) propil-1-fenil C61), C60, C70 ve türevleridir.

Bu polimerden bazıları şekil 3.3 de, absorpsiyon eğrileri de şekil 3.4 de gösterilmiştir.



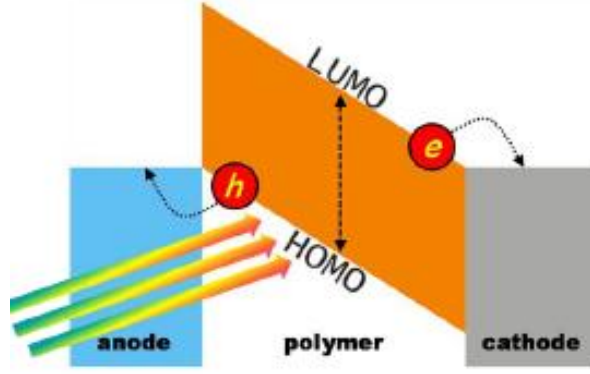
Şekil 3.3: Organik güneş pillerinde kullanılan bazı polimerler (Thompson, 2008).



Şekil 3.4: Bazı polimerlerin absorpsiyon eğrileri (Perepichka).

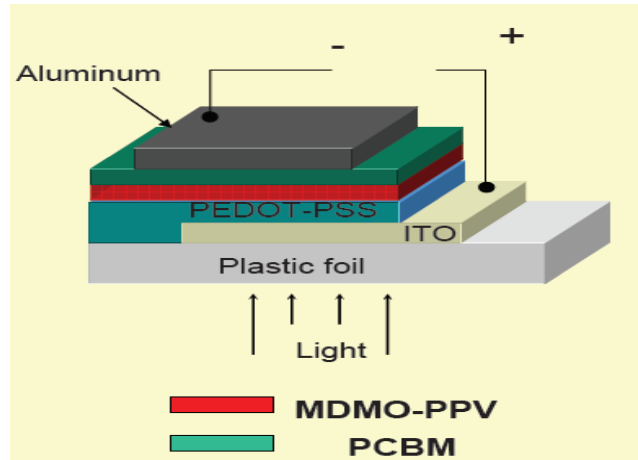
3.2 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Tipleri

- Homoelem (Tek tabakalı) organik güneş pilleri : İki farklı metal arasında sıkıştırılmış tek bir tabakalı organik malzemeden oluşmuş güneş pilleridir. Verimleri oldukça düşüktür. Şekil 3.5 de tek tabakalı yapı gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Tek tabakalı güneş pilleri anot-katod elektron geçişi (Salamandra, 2010).

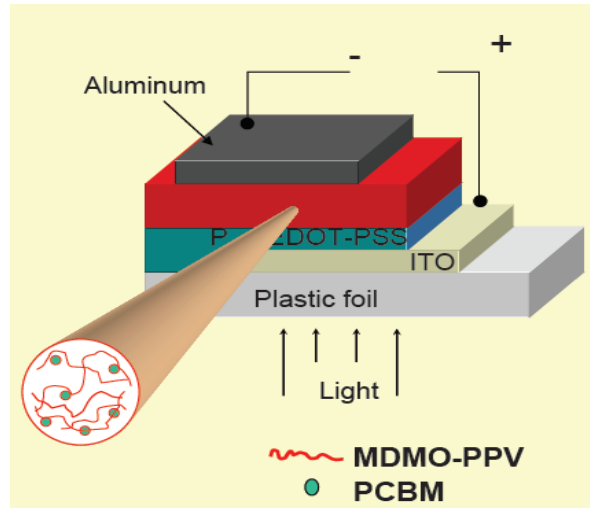
- Heteroelem (İki katlı) organik güneş pilleri : İki farklı metal arasında donör ve akseptör malzemeyi üst üste sıkıştırılarak oluşturulurlar. Donör ve akseptör arasındaki temas yüzeyindeki yük transferi aracılığıyla elektrik akımı oluşturulur. Şekil 3.6 da heteroelem yapı görülmektedir.



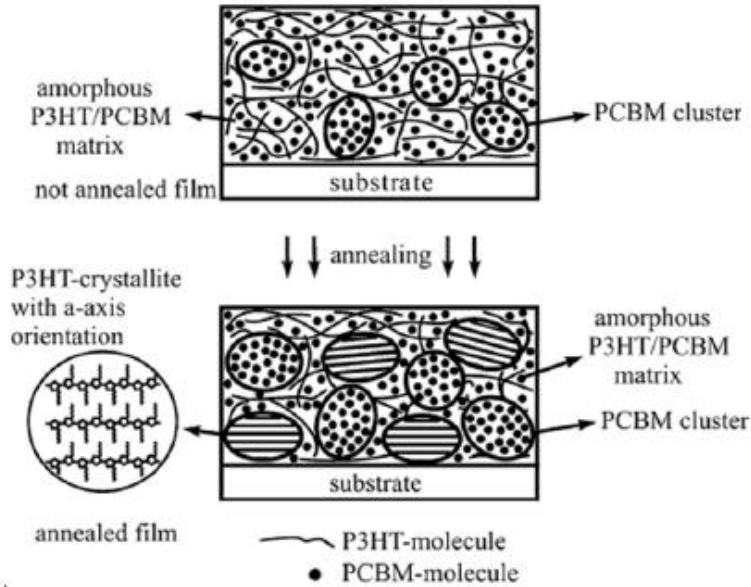
Şekil 3.6: İki katlı heteroelem organik güneş pilleri (Sarıcıfci, 2008).

- Yığın Dönüştürülmüş organik güneş pilleri : Donor ve akseptör malzemelerinin birbiri içerisinde dağılmasıyla oluşturulan ve en yüksek verime sahip organik güneş pili türleridir. Şekil 3.7 ve 3.8 de pn junction yapısının hacim halinde dağılmış olduğu görülmektedir.

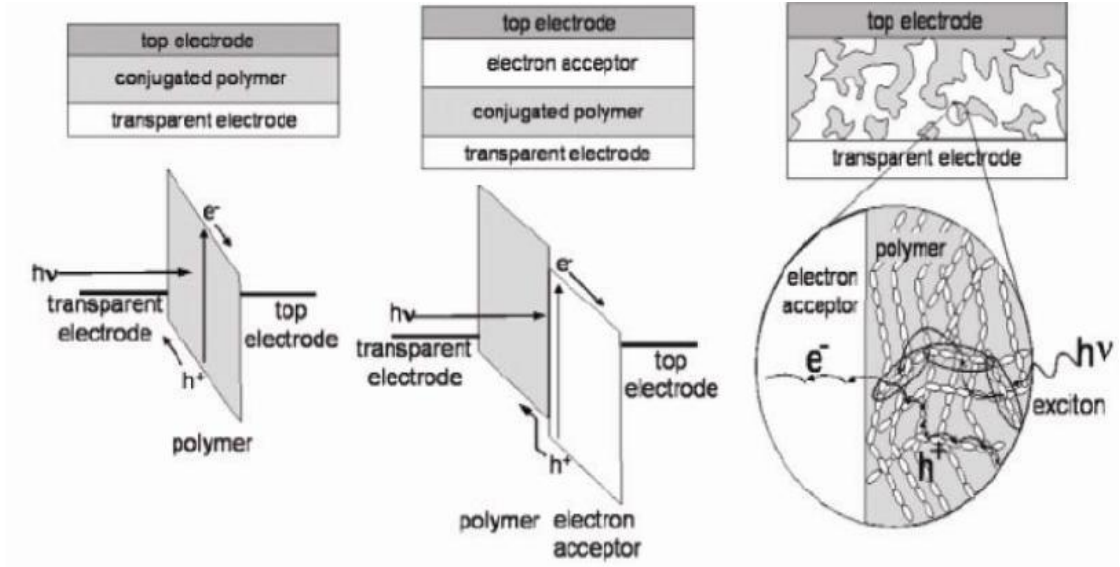
Şekil 3.9 da tüm organik güneş pilleri tipleri ve şekil 3.10 da electron alıcı-verici moleküllerin birleşmesi gösterilmiştir.



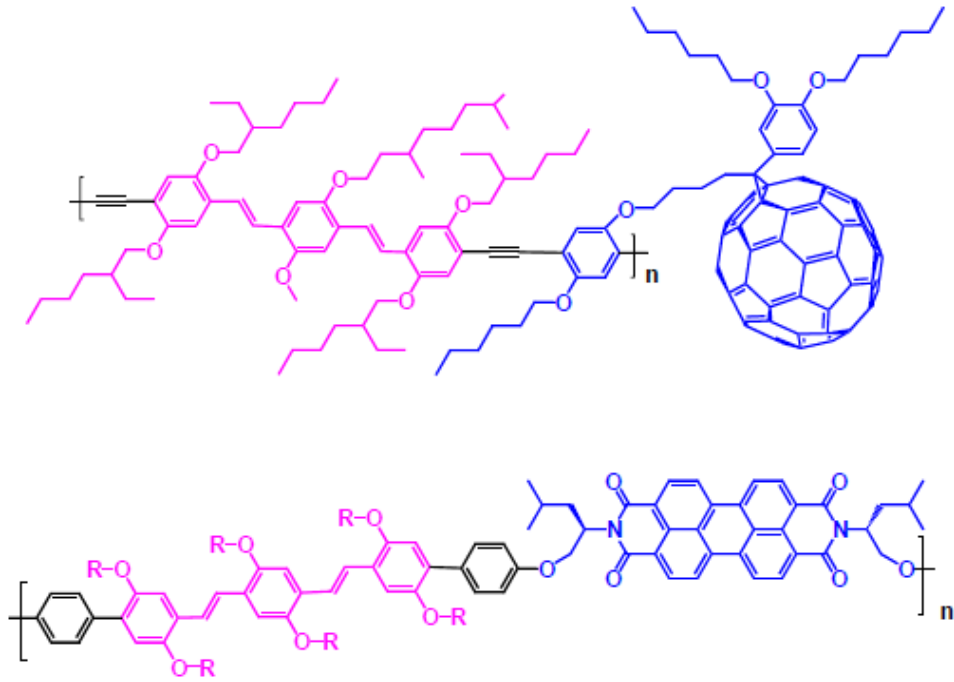
Şekil 3.7: Yığın dönüştürülmüş organik güneş pilleri (Saricitfci, 2008).



Şekil 3.8: P3HT:PCBM dağılımlarının gözlemlenmesi (Saricitfci, 2008).



Şekil 3.9: Tek katlı, iki katlı ve yığın çoklu yapılı güneş pilleri (Kim, 2009).

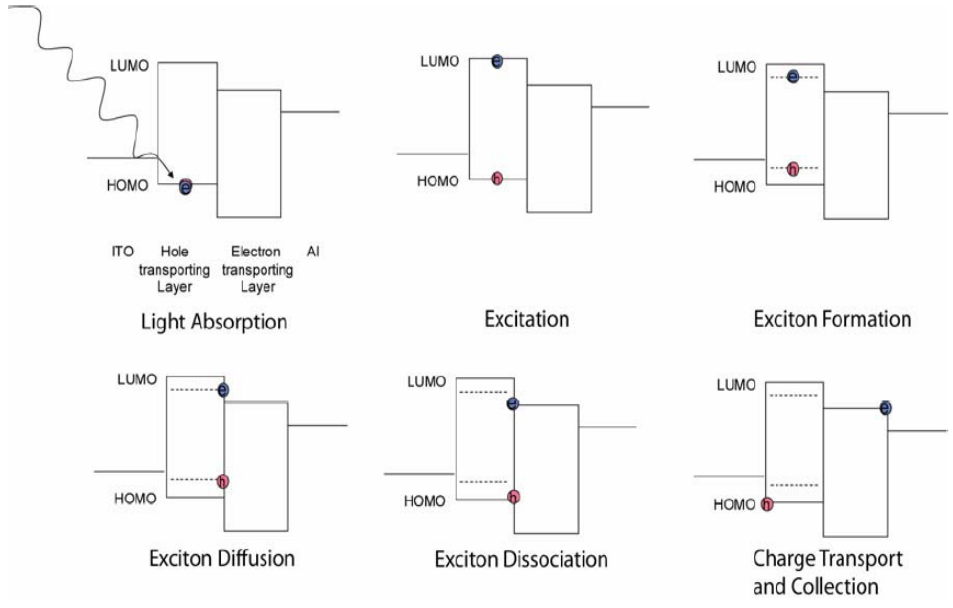
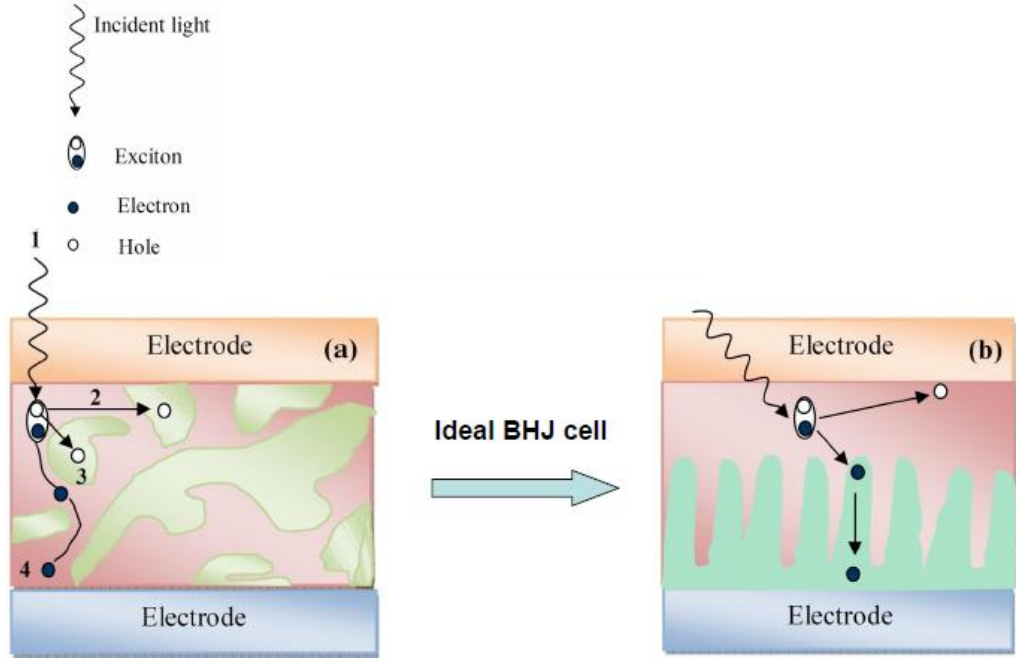


Şekil 3.10: Elektron alıcı-verici moleküllerin birleşmesi (Davis, 2005).

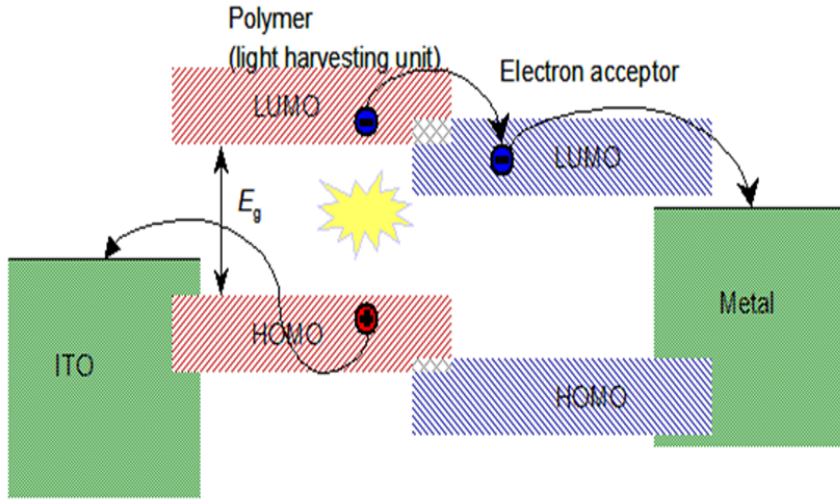
3.3 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Çalışma Prensibi

Organik güneş pillerinde fotovoltaik etkiyi inorganik güneş pillerindeki gibi enerji bandı modeliyle açıklamak zor ve karmaşıktır. İnce film organik güneş pillerinin çalışma prensibini moleküler düzeyde açıklayan bir teori mevcut değildir. İnorganik p-n eklemi esas alınarak organik güneş pili çalışması açıklanmaktadır (Zafer, 2006). Şekil 3.11 ve şekil 3.12 de çalışma prensibi gösterilmiştir. Organik fotovoltaik hücrelerde foton enerjisinin elektrik akımına dönüşmesi sırasıyla şu adımlarla gerçekleşir:

- Elektron boşluk çiftinin oluşması için foton enerjisinin oluşması : Kullanılan organik malzemelerin soğurma spektrumu fotovoltaik hücrenin ışığa hangi aralıkta karşılık vereceğinin bir ölçüsü olarak kullanılmakta olup, malzemenin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir.
- Yük ayrışması : Foton soğurulduktan sonra uyarılan elektron en yüksek doluluktaki moleküler orbitalden (HUMO) en düşük doluluktaki moleküler orbitale (LUMO) çıkar. Organik güneş pillerinde 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-boşluk çifti donör-akseptör ara yüzeyinde bulunarak köprü oluşturur. Eksiton ayrışmasını destekleyen en basit aygıt düzlemsel heteroeklem yapılarıdır.
- Yüklerin Toplanması : Eksiton ayrıştırılmasından sonra her bir yük taşıyıcı aygıt boyunca rekombinasyonlardan (yeniden birleşme) kaçınarak uygun bağlantı noktalarına taşınmalıdır. Organik güneş hücrelerinin çoğunda elektron ve delikler zıt kutuplara taşınır. Bu yükler öncelikli dahili alan tarafından oluşturulan yönelim tarafından taşınır.

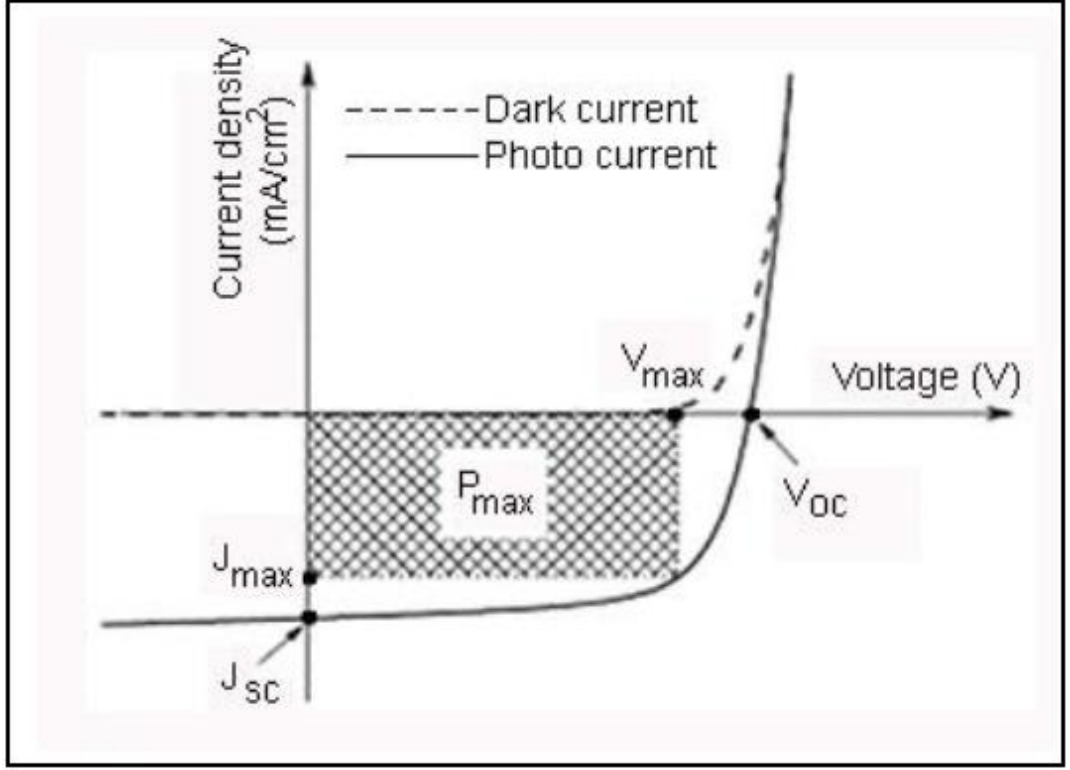


Şekil 3.11: Işık soğurulmasından yük toplanmasına kadar olan süreçler (Kim, 2009).



Şekil 3.12: Organik güneş pilleri genel çalışma prensibi (Sarıcıftci, 2008).

3.4 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Performansları



Şekil 3.13: Fotovoltaik hücrelerin akım-gerilim karakteristiği

- Açık devre gerilimi (V_{OC}) : Akım sıfır olduğu zaman devrede görülen gerilime açık devre voltajı denir. Aygıt tarafından üretilen en yüksek gerilim açık devre gerilimidir. Metal kontak (ITO, Al vb) ve aktif tabaka olarak kullanılan malzemelerin özelliğine bağlı değişim gösterir.
- Kısa devre akımı (J_{SC}) : Aydınlatma altında sıfır gerilimde oluşan akım değeridir. Işık şiddeti, dalga boyu vb gibi etmenlere bağlı olmakla birlikte güneş pili tasarımında önemli bir parametredir.
- Dolgu faktörü (Fill factor) (FF) : Akımın iş yapabilmesi için bir miktar gerilim uygulanması gerekir. Üretilen en yüksek gücün, $J_{SC} * V_{OC}$ oranına dolgu faktörü denir. Dolgu faktörü 1'e ne kadar yakınsa güneş pili o kadar verimli demektir.

- Maksimum güç noktası (P_{MAX}) : Belirli ışık miktarı altında yüklerin akım ve voltajının maksimum olduğu noktadır.
- Verim (Güç dönüşüm verimliliği) : Maksimum güç noktasındaki elektriksel gücün optik güce oranı olarak tanımlanır. $\eta = \frac{P_{max}}{P_{ışık}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{ışık}}$
- Solar spektrum : Hava kütlesi (Air Mass) (AM) güneş ışınlarının atmosferden geçerken aldığı yoldur. Yeryüzüne dik gelen radyasyonun yoluna zenith çizgisi denir. \emptyset açısı gelme açısı ve $AM = \frac{1}{\cos \emptyset}$ olarak tanımlanır. $\emptyset = 48$ için $AM=1.5$ değerinde olur. Solar simülasyonlarda AM 1.5 olarak kullanılarak ölçüm yapılır.

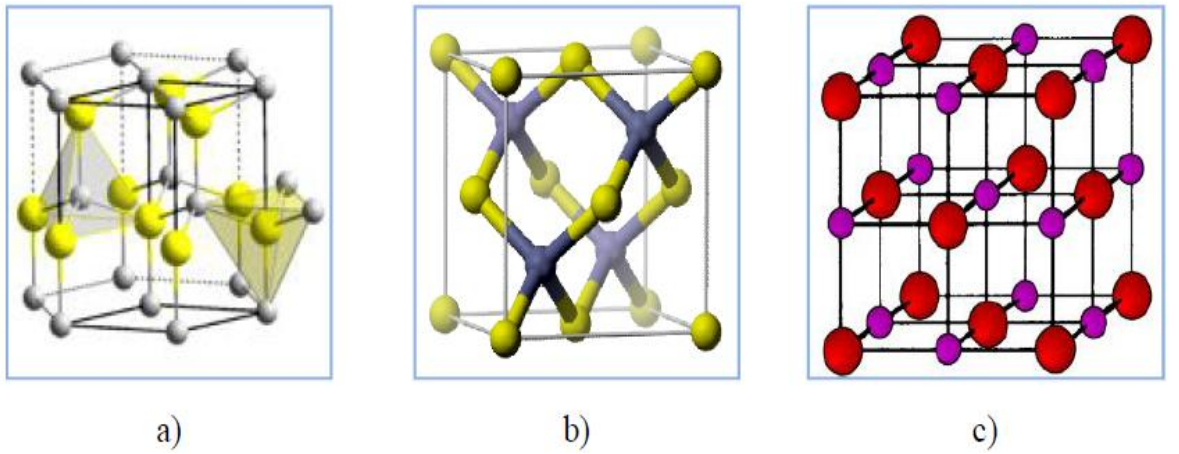
Şekil 3.13 de güneş piline ait tüm veriler görülmekte ve hesaplanabilmektedir.

4. NANOBOYUTLU ZnO YAPILAR

II. grup elementi olan Zn ve VI. Grup elementi olan O, ZnO bileşik yarı iletkenini oluştururlar.

Yüksek eksiton bağlanma enerjisine geniş ve direkt bant yapısı, 3.37 eV band aralığı gibi özelliklerinden dolayı yarı iletkenler arasında en önemlilerden bir tanesidir. Yüksek eksiton enerjisine sahip olmalarından sebebiyle ışık üretme verimi diğer yüksek enerji aralıklı yarıiletkenlerden fazladır.

ZnO iyoniklik bakımından kovalent ve iyonik yarı iletkenlerin arasında yer alır. Normal koşullarda kararlı fazı wurtzite simetrisindedir. Kübik kristal yapıya altlıklar üzerine çinko-blend yapıda veya yüksek basınç altında sodyum klorür yapıda elde edilebilir. Şekil 4.1 de çinko oksit kristallenme biçimleri görülmektedir.



Şekil 4.1: ZnO'nun farklı kristallenme biçimleri a) hegzagonal sıkı paket yapı b) kübik yapı c) sodyum klorür yapı

Cam veya başka malzemeler üzerine ZnO kristali büyütülmek istendiğinde, altlıkların amorf yapıda olması, tane sınırlarının olmayışı ve atomlar arası mesafenin uzak olmamasından dolayı kolay bir şekilde en düşük enerjiyle kristaller biriktirilebilir. (Gao, 2005)

ZnO kristalinin bazı özellikleri;

Yoğunluk 5.606 g/cm^3

Ergime noktası 2248 K

Dielektrik sabiti 8.66

Enerji boşluğu 3.37 eV

Aktivasyon enerjisi 60 meV

Kararlı kristal yapısı Wurtzite

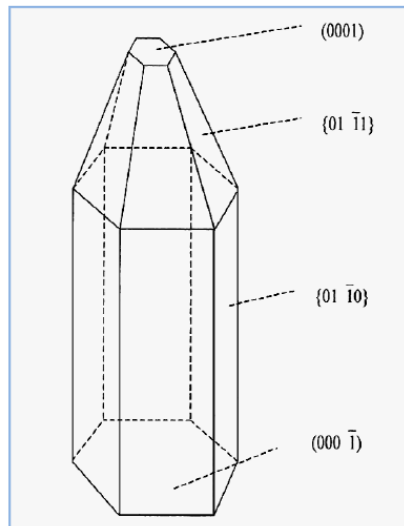
Taşıyıcı konsantrasyonu

Katkısız $<10^6 \text{ cm}^{-3}$

n-tipi katkılanmış $\text{max} > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ elektron

p-tipi katkılanmış $\text{max} < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ boşluk

ZnO kristalinin ideal büyüme davranışına bakacak olursak (şekil 4.2 den görüldüğü üzere) genelde c eksen (002) yönelimli büyüme gerçekleştirir. Sebebi ise hegzagonal çubuğun bazal düzleminin polar olmasıdır.

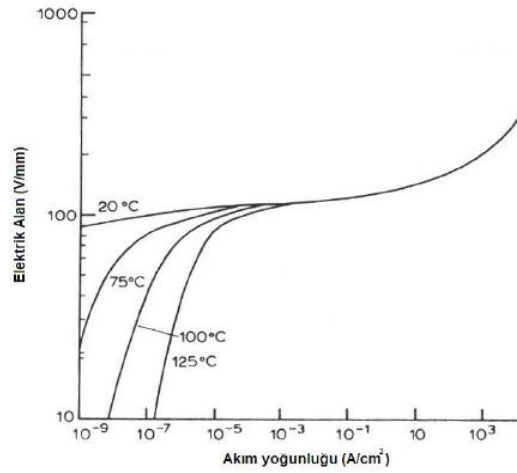


Şekil 4.2: ZnO kristalinin ideal büyüme davranışı

ZnO kristal düzlemlerinin büyüme oranları arasında $R(0001) > R(1010) > R(1000)$ ilişkisi mevcuttur (Wang, 2009).

Çinko oksit aynı zamanda piezoelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri bir arada gösteren ender malzemelerden biridir.

- Piezoelektrik özellikleri bakımından, ZnO basınç algılama özellikleri Zn ve O atomlarının tetrahedral yapıda bağlanarak oluşturdukları kristal yapılarından dolayıdır.
- Elektriksel özellikler bakımından, ZnO n tipi yarıiletkenler sınıfında değerlendirilmesine rağmen belirli koşullar altında p tipi iletkenlik gösterdiği de belirlenmiştir. ZnO akım-voltaj özelliği ilk kez Matsuoka tarafından 1968 yılında keşfedilmiştir. Değişen voltaj değerlerine karşılık malzemenin direncinin değişmesiyle gözlemlenmiştir. Bu karakteristiği şekil 4.3 den görmekteyiz. Varistör etkisi olarak bilinen bu etki günümüzde elektronik devrelerin voltaj değişimlerine karşı ZnO varistörler tarafından korunmasını sağlamıştır. (Steele, 1991)



Şekil 4.3: ZnO varistörün I-V karakteristiği

- Manyetik özellikleri bakımından, ZnO bileşiği nikel-demir alaşımlarının manyetik özelliklerini önemli ölçüde olumlu yönde etkilemiştir.
- Optik özellikleri bakımından, ZnO bileşiği ilk kez fizikçi Destriau iki iletken plaka arasına yerleştirdiği yağ içerisine dağıtılmış çinko oksite değişen voltaj değerleri uyguladığında sürekli ışınım olduğunu gözlemlemiştir. (Destriau, 1947)

Uygulama alanlarına bakacak olursak; boya ve kimya endüstrisi, eczacılık, elektrik-elektronik sektörleri başlıca kullanım alanlarıdır. Yüksek sıcaklıklarda buldukları

atmosferdeki gazlara karşı hassasiyet gösterdikleri için gaz sensörü olarak; voltaj dalgalanmalarına korumasından ötürü varistör olarak; optik özelliklerinden dolayı lazer uygulamalarında ve UV ışınlarını absorbe etmelerinden dolayı dermatolojik olarak krem uygulamalarında; LED ve lazer teknolojisi yanı sıra fotovoltaik güneş pillerinde kullanımlarıyla karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca savunma sanayiinde kullanılan gece görüş sistemleri ve ısı kameralarda da kullanılmaktadır.

ZnO kristalleri farklı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle çok değişik yapılarda örneğin nanoçubuk (nanorod), nanotel (nanowire), nanotüp (nanotube) ve nanoçiçek (nanoflower) şeklinde sentezlenebilir. ZnO ince filmlerin elde edilmesi için metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), laser biriktirme (PLD) , elektrolizle kaplama (electrodeposition) , hidrotermal, kimyasal banyo depolama (CBD), ultrasonik püskürtme gibi yöntemler kullanılabilir .

Hidrotermal yöntemi başlangıç bileşenlerini içeren sıvı bazlı çözeltinin yüksek sıcaklık ve basınç altında işleme tabi tutulmasıdır. Hidrotermal yöntemde belirli sıcaklık ve basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç sonucu düşen serbest oluşum enerjisi ile kararlı hale getirilirler. Hidrotermal yöntemde iki farklı mekanizma vardır. Bu mekanizmalar direct-dönüşüm ve çözünme-çökme olarak adlandırılır. Direkt dönüşüm mekanizmasında çözelti içerisindeki başlangıç bileşenlerinin kimyasal faz dönüşümüne uğramasıdır. Çözünme-çökme mekanizması ise başlangıç bileşenlerinin çözelti içindeki bileşiklerin öncelikle çözünmesini sonra aşırı doygunluğa erişerek çökmesini kapsamaktadır. (Riman, 2002)

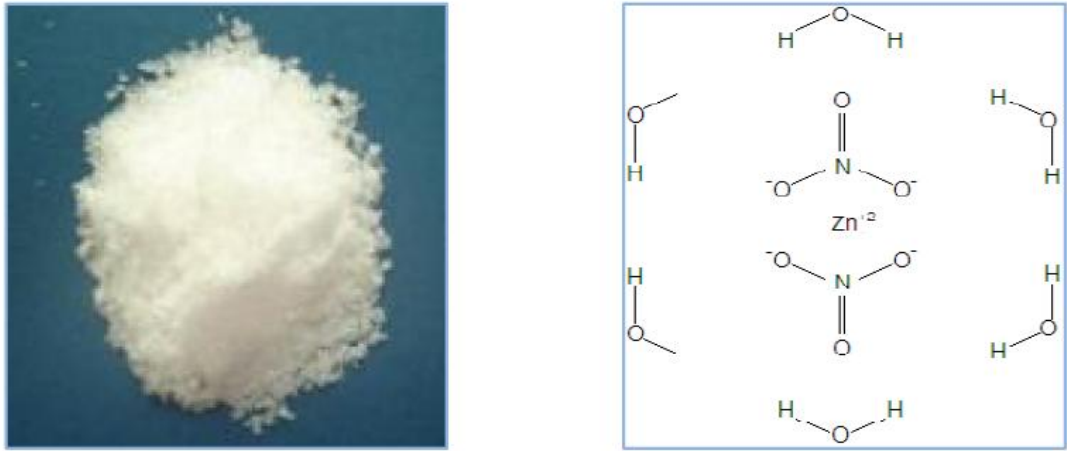
Tez çalışmasında kullandığımız banyo depolama yöntemi ayrı bir ince film üretim yöntemi gibi görünse de şartları bakımından hidrotermal yöntemle benzerdir. Çözeltiden ince film üretme yöntemine dayanan kimyasal banyo depolama yöntemi temel olarak kaplanmak istenen oksitli metalin tuzunu ve ortamı alkalın yapan bir ligant içeren çözeltinin belirli bir sıcaklığa ısıtılması esasına dayanır. Isı etkisiyle belirli reaksiyonlar sonucu son ürün olarak çıkan ilgili metal oksitin altlık malzeme üzerine kontrollü olarak çökmesi sağlanır.

Kimyasal banyo depolama yönteminin diğer yöntemlere göre; pahalı deney ekipmanlarının olmaması, düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilmesi, ucuz ve basit bir uygulama olması sebebiyle oldukça avantajlıdır. Kimyasal banyo

depolama yönteminin parametreleri çözelti pH değeri, metal iyon kaynağının molaritesi, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözeltinin karıştırılma hızıdır.

Tez çalışmamızda kimyasal banyo depolama yöntemi ile ITO kaplı camlar üzerine ZnO nano yapılar elde edilmiş, çinko iyon kaynağı olarak %99.9 saflıkta çinko nitrat heksa hidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) bileşiği banyo çözeltisini alkaline yapmak için de %25 lik amonyak (NH_3) kullanılmıştır.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, beyaz renkli, kokusuz, tetragonal kristal yapıya sahip kimyasal bir bileşiktir. Şekil 4.4 de bileşiğin şematik ve genel görünümü vardır.



Şekil 4.4: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin a) genel görünümü b) şematik görünümü

4.1 ZnO Nanoteller (Nanowires)

Nanoteller yarıçapları uzunluklarından çok küçük olan nano boyutlu yapılardır. Nanotellerin boyları diğer nanoparçacıkların aksine oldukça uzundur. Nanotellerin büyütülmesi kimyasal buhar depozisyon, metal-organik kimyasal buhar depozisyon, hidrotermal metot ve buhar-sıvı-katı sentez metodu (VLS) gibi metotlarla gerçekleştirilmektedir.

4.2 ZnO Nanoçiçekler (Nanoflower)

ZnO nanoçiçek yapısındaki malzemelerin üç boyutlu yapısı, geniş ve direkt bant aralığına sahip olması ayrıca büyük yüzey hacim oranlarından dolayı başta güneş pilleri olmak üzere elektronik çalışma alanlarında da ön plana çıkmıştır. Film yüzeye homojen dağılımları da diğer avantajlarıdır.

4.3 Karakterizasyon Teknikleri

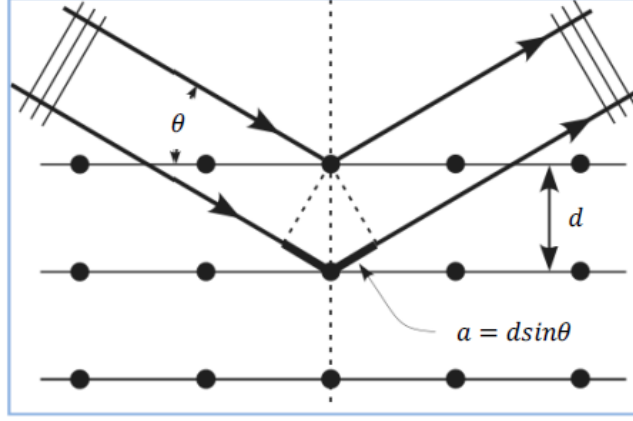
Numunelerin hazırlanmasından sonra yapısal ve optiksel özellikler için farklı karakterizasyon teknikleri ile inceleme yapılır. Yüzey morfolojilerini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), üç boyutlu görünüm için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Fotolüminesans (PL) ile Raman spektroskopisi teknikleri ile ince film optik özellikleri, fotovoltaiik parametreleri için solar simülatör ölçüm sistemleri kullanılabilir.

- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) : Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektron demeti ile yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Görüntü oluşumu temel olarak incelenen numunenin yüzeyi ile yaptığı atomik etkileşimlerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) : Nano boyutta bir probun numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin izlendiği bir sistemdir. Ayrıca üç boyutlu yüzey görüntüleri elde etmek, yüzey pürüzlülük tespiti, nanoboyutta kalınlık ölçümü gibi parametreler için kullanılır.
- Kristalografik Yapı Analizi : X-ışını kullanılarak Kristal düzlemlerin tayini, atomic düzlemlerden yansıyan X ışını dalgaların girişim yapması ve bunların algılanıp anlamlandırılması esasına dayanır. ZnO genel olarak hegzagonal sıkı paket yapıda olup örgü sabitleri $a=3.25$ Å $c=3.12$ Å olarak tespit edilmiştir. Düzlemler arası uzaklık d ile örgü sabitleri a ve c arasında

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

$$D = \frac{K\lambda}{bcos\theta} \quad (4.2)$$

bağıntısında ise D tane boyutu, K Sherr sabiti (0.89), λ X ışını dalga boyu, b pikin yarı maksimumdaki genişliğinin radyan değeri ve θ pikin yansıma açısıdır. Şekil 4.5 de bağıntılardaki parametreler görülmektedir.



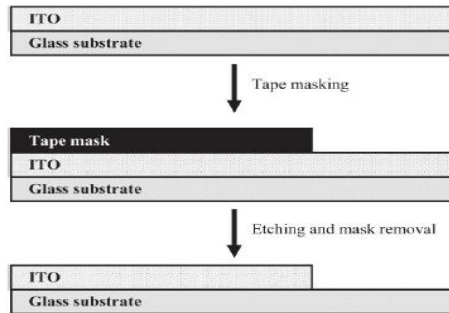
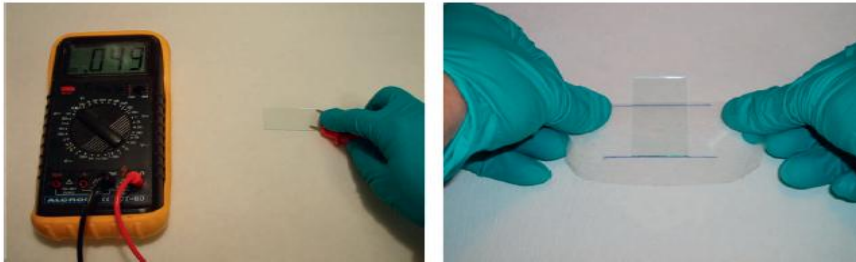
Şekil 4.5: Numune yüzeyine gönderilen X ışını yansıması

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyisel çalışmalarda donör olarak P3HT ve akseptör olarak C70 kullanılmıştır. ZnO nano yapıların (nanotel, nanoçiçek) yapıların üzerine tersine çevrilmiş hacim heteroeklem organik güneş pilleri üretilmiş (ITO/ZnO Nanoyapı/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Al) ve verimlikleri kıyaslanmıştır.

5.1 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Hazırlanması

İndiyum tin oksit (ITO) kaplı camlar 1.5x1.5 cm² lik boyutlar halinde kesilmiştir. Kesilerek hazırlanan bu camlar için yaklaşık üçte birlik kısmı HCl:HNO₃:DI Su ile 3:1:3 oranıyla elde edilen karışımı (kral suyu) ile aşındırılıp kaldırılmıştır. Sökme işlemi yaklaşık 30 dakika sürmüştür. Bu sökme işleminden sonra üçte birlik kısımda ITO nun bulunmadığı avometre cihazı ile ölçülmüş ve ve tespit edilmiştir. Bu aşamayı şekil 5.1 den görmekteyiz. Üçte ikisi ITO kaplı cam için kimyasal temizleme işlemi diye tabir edilen temizlik processine geçilmiştir.



Şekil 5.1: ITO kaplı camdan ITO nun aşındırılması (Krebs, 2008)

Temizlik processi için sırasıyla on dakika aseton ile ultrasonik banyoda, daha sonra on dakika deiyonize suda ve yine on dakika metanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir hava ile kurutulmuştur. Temizlenme processi şekil 5.2 de görülmektedir.



Şekil 5.2: ITO kaplı camın ultrasonik banyoda temizlenme prosesi (Krebs, 2008)

ITO kaplı camlar ZnO üretimine hazır hale gelmiştir. Çalışmamızda tersine çevrilmiş hacim heteroeklem organik güneş pili tercih ettiğimiz için P3HT:C70 malzemelerini sırasıyla 1:0.8 oranıyla yani 5 miligram P3HT 4 miligram C70 fullerene 1 mililitre diklorobenzen çözücüsü içerisinde magnetik karıştırıcıda çözülmesi sağlanmıştır. Çözülme işlemi için magnetik karıştırıcıda hazırlanan çözeltinin bulunma süresi bir haftadır. Çözelti ve magnetik karıştırıcı şekil 5.3 de görülmektedir.



Şekil 5.3: Aktif Tabakanın Magnetik Karıştırıcıda Çözünmesi

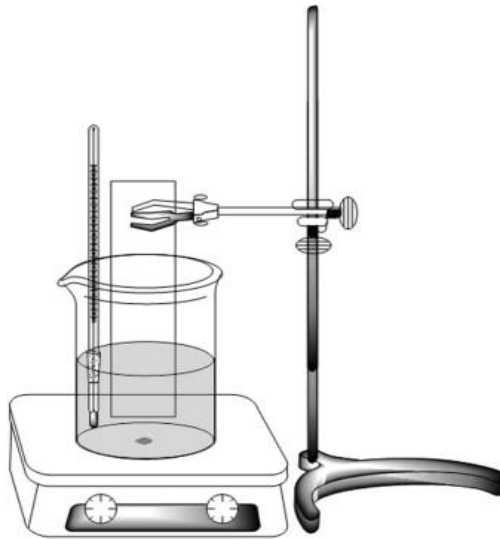
5.2 ZnO Nanoyapıların Kimyasal Banyo Depolama Yöntemiyle Üretilmesi

Nanomalzemelerin üretim yöntemleri buhar, sıvı ve katı yöntemler olmak üzere üç grupta toplanır. Şekil 5.4 de görülen düzenek gibi bir düzenekteki gibi sıvı çözelti hazırlanarak uygulanan kimyasal banyo depolama yönteminde standart sıcaklık ve molarite değerleri belirlenmiş ve pH'ı 10 ve 11 olan iki farklı ZnO nano yapı üretilmiştir. Z₁ ve Z₂ olarak adlandırılan bu numuneler için uygulanan process şu şekildedir:

Zn(NO₃)₂.6H₂O bileşiği 0.05 M ile 130 ml hacimde, yaklaşık 1.93 gr ile iki ayrı kapta, amonyak ekelenerek pH=10 ve pH=11 değerlerine ayarlanarak ITO kaplı cam ve karakterizasyon için kullanılacak olan ITO kaplı numune sarkıtılarak sıcaklık 95°C ye sabitlenmiş çeker ocak ortamında streç ile hava ortamı arasındaki sirkilasyon minimize edilerek kimyasal banyo depolama yöntemi ile ince film ZnO kristali oluşturmak için process başlatılmıştır. Kimyasal banyo depolama düzeneği şekil 5.4 de görülmektedir.

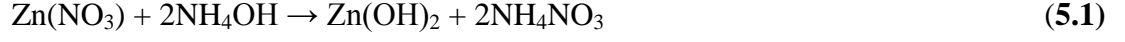
Kimyasal banyo depolama yönteminde süre de 6 saat olarak ayarlanmış ve 6 saat sonunda ITO kaplı cam üzerine elde edilen ZnO kristalli ince filmler için 350°C de 1 saat tavlama yapılmıştır. Tavlama yapılması nano yapıların oluşumundan ziyade ZnO kristallerinin ITO yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlamıştır.

pH=10 için Z₁, pH=11 için Z₂ olarak isimlendirilme yapılmıştır.

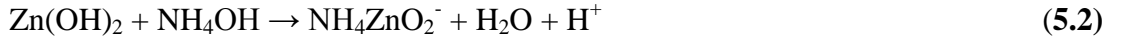


Şekil 5.4: Kimyasal banyo depolama düzeneği

ZnO nanoyapılar ITO üzerine kimyasal banyo depolama yöntemiyle büyütülmüştür. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşiğinin sulu çözeltisine NH_3 eklendiği zaman beyaz renkli çinko hidroksit bileşiği oluşarak çözelti bulanıklaşır.



Yukarıdaki reaksiyon sonucu ortaya çıkan $Zn(OH)_2$ ortamda fazla bulunan amonyağın etkisiyle aşağıdaki reaksiyon sonucunda çözünür.



Çözelti ısıtılmaya başlayınca ise ZnO kristalleri oluşmaya başlar.



Çözeltinin pH değerinin ince film nanoyapıların oluşumu üzerindeki etkisinin büyüme oranının pH değerine bağlı olduğu yönündedir. Literatürdeki çalışmalara göre farklı pH değerlerinde (pH= 6 ve pH= 12 arasında) çeşitli çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalardaki SEM ve Raman Spektroskopisi sonuçlarına göre en belirgin nanoyapıların pH= 10 ve pH= 11 arasında olduğu gözlemlenmiştir (Wahab, 2009).

Nanoyapılar için farklı molarite, sıcaklık, pH, zaman değerlerinde hidrotermal yöntemle çalışmalar yapılmış, nanoçiçek oluşumu için tüm şartlar aynı tutulduğunda pH=10, nanotel oluşumu için pH=11 olduğu gözlemlenmiştir (Baruah, 2009).

5.3 Organik Fotovoltaik Hücrelerdeki Aktif Tabakanın Kaplanması

İndiyum tin oksit (ITO) kaplı camlara kimyasal banyo depolama yöntemiyle oluşturulan ZnO nanoyapıların üzerine aktif tabaka diye tabir ettiğimiz pn junction yapı olan diklorobenzen içerisinde çözünen çözelti halinde karışımdan (P3HT:C70 polimer/fulleren malzemeler) spin coating metoduyla 800 rpm hızında 20 sn süreyle kaplanmıştır.

5.4 Organik Fotovoltaik Hücrelerdeki PEDOT:PSS Malzemesinin Kaplanması

Aktif tabaka diye tabir edilen P3HT:C70 yapısının kaplanmasından sonra üzerine tersine çevrilmiş organik güneş pili yapısında bulunan yüzey kalitesini iyileştiren PEDOT:PSS malzemesi yine spin coating metoduyla 1500 rpm hızında 20 sn süreyle kaplanmıştır.

5.5 Anot Kontak için ITO Kaplı Camdan Malzemelerin Kaldırılması

Tersine çevrilmiş organik güneş pili yapısı (ITO/ZnO Nanoyapı/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Au) ITO kaplı camdan kontak alabilmek için üzerine kaplanan ZnO, P3HT:C70 ve PEDOT:PSS malzemelerinin kaldırılması gerekmektedir. Üçte ikisi ITO kaplı olan cam tarafından en üstte bulunan PEDOT:PSS yapısı su ile, P3HT:C70 yapısı çözücü olan diklorobenzen ile ve ZnO aseton ile kaldırılmış ve sadece ITO malzemesi kalmıştır.

5.6 Metal Kontak için Gümüş Yapının Kaplanması

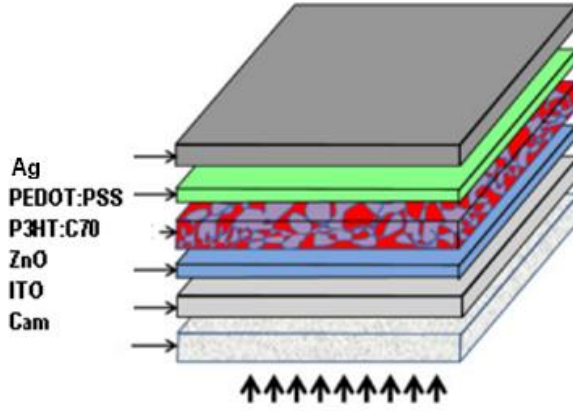
İkinci metal kontak diye tabir edilen iletken elektrot olan gümüş (Ag) 130 nm boyutunda termal buharlaştırma yöntemi 10^{-5} mbar basınç altında ile kaplanmıştır.

5.7 Solar Simulator ile I/V Karakteristiklerinin Çıkartılması

Ölçümler 1000 W'luk ışık altında solar simulator cihazıyla yapılmış ve I/V eğrileri OriginLab programıyla çıkartılmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI

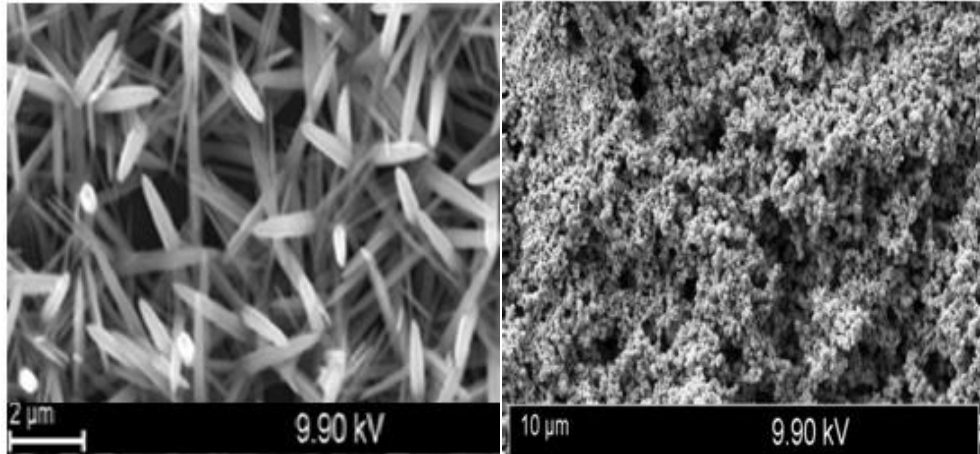
Deneysel çalışmalarda tanımlanan fotovoltaik hücre şekil 6.1 de gösterildiği gibidir.



Şekil 6.1: Aygıt yapısı

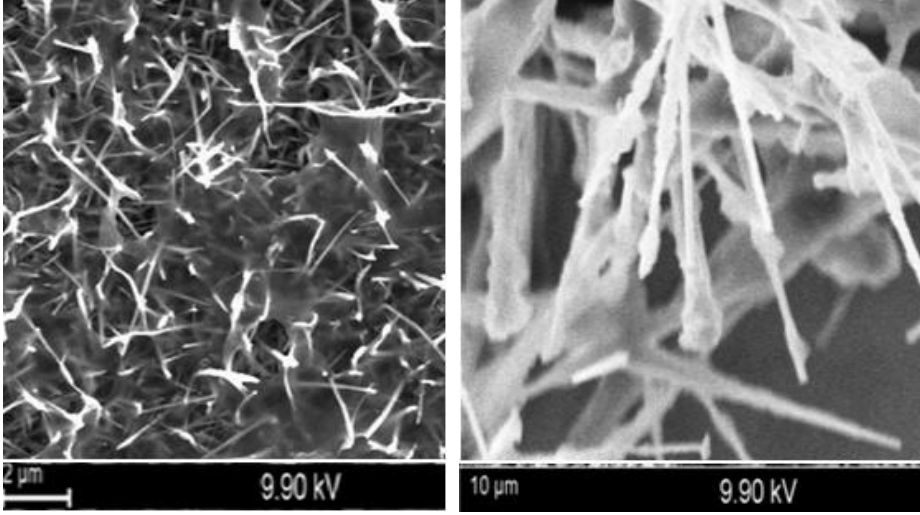
6.1 ITO Üzerine Kaplanan ZnO Nanoyapıların SEM Görüntüleri

- ZnO Nanoçiçek (Nanoflower) Yapımın SEM Görüntüleri



Şekil 6.2: Z1 numunesinin SEM görüntüleri

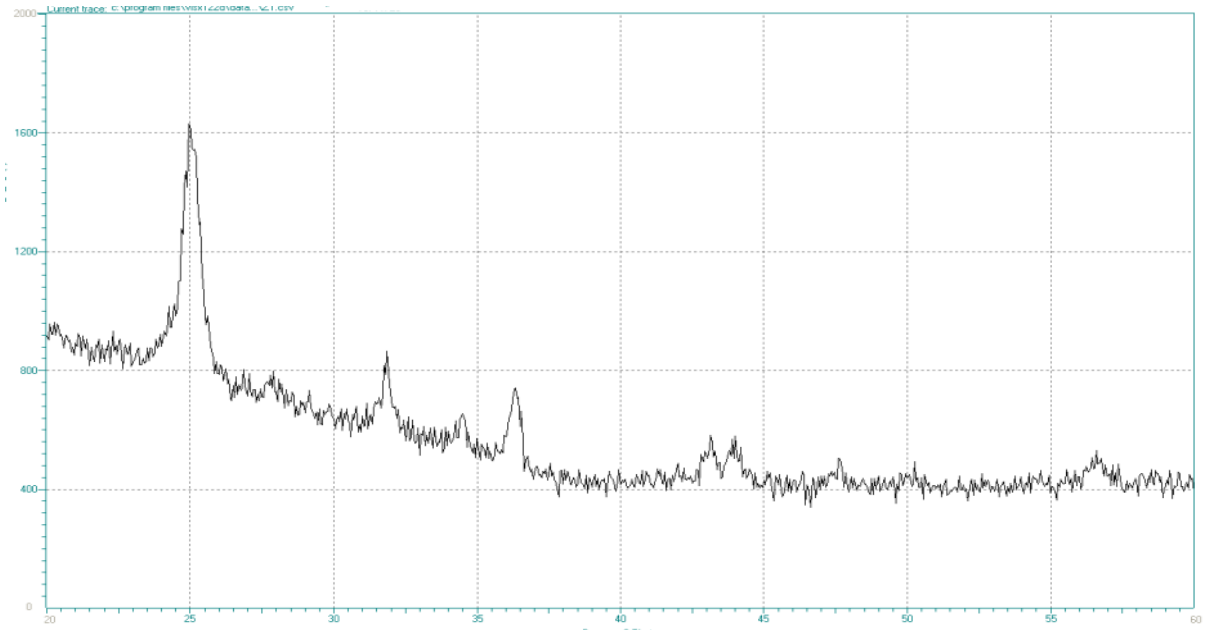
- ZnO Nanotel (Nanowire) Yapının SEM Görüntüleri,



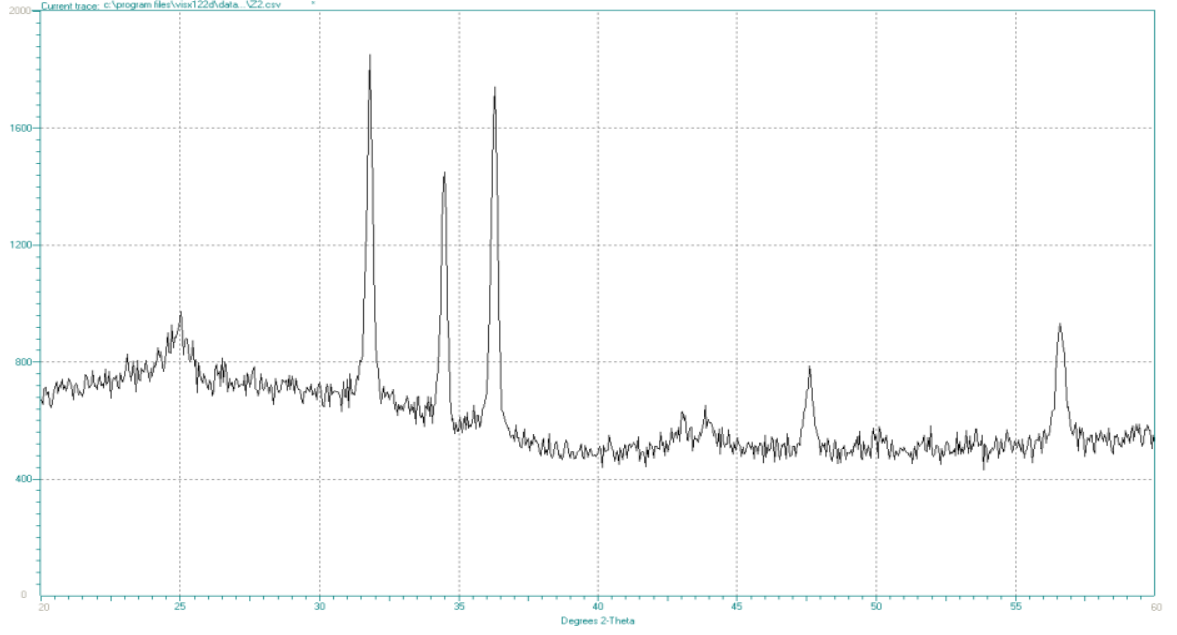
Şekil 6.3: Z2 numunesinin SEM görüntüleri

Numunelere ait SEM görüntüleri şekil 6.2 ve 6.3 de verildiği gibidir.

6.2 ITO Üzerine Kaplanan ZnO Nanoyapıların XRD Sonuçları



Şekil 6.4: Z1 numunesinin XRD Sonuçları



Şekil 6.5: Z2 numunesinin XRD Sonuçları

Kristalografik yapı incelemeleri $2\theta=20-60$ aralığında alınmıştır. XRD sonuçlarına göre, Z1 numunesine ait $2\theta=24.95, 31.85, 36.3, 43.9$ ve 44 değerlerinde, Z2 numunesi de $2\theta=31.8, 34.5, 36.25, 47.6, 56.6$ değerlerinde pik verdiği görülmüştür.

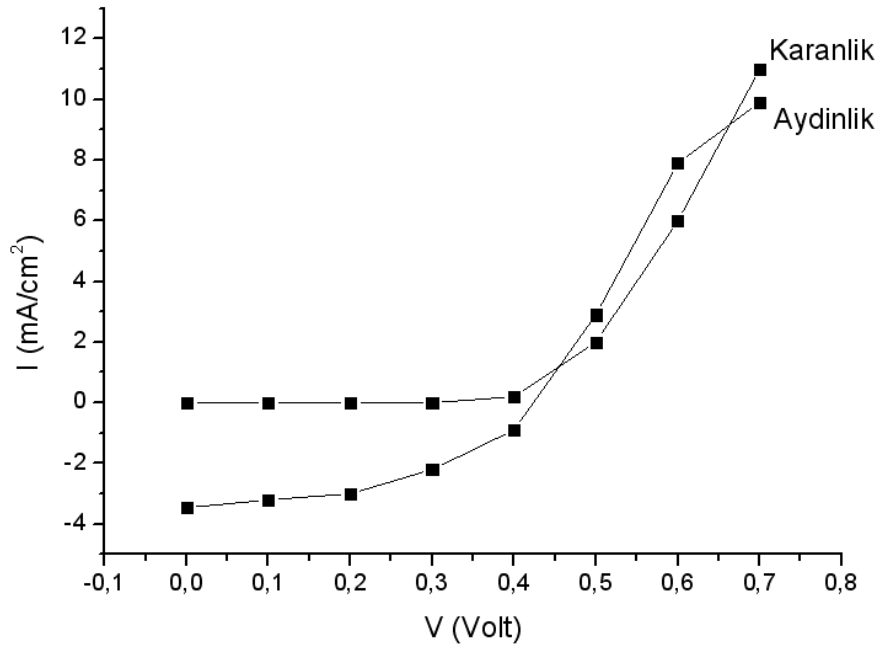
Şekil 6.4 ve şekil 6.5 de görülen XRD desenlerinin tamamı karşılaştırıldığında, Z1 ve Z2 numunesinin (100) yönelime sahip olduğu ve Z1 in Z2 ye göre daha iyi kristal yapıda olduğu belirtilebilir. Ancak literatüre göre, ZnO için (002) yönelimin önemli bir parametre olarak kabul edilmesi standart değerlerle tamamen uyum içerisinde olmadığını ancak hkl değerlerine karşılık gelen 2θ standart değerlerine yakın olduğunu belirtebiliriz.

Tane boyutu (D) hesabına göre Z1 numunesinin 59.5 nm, Z2 numunesinin ise 53.8 nm olduğunu ve standart değerler olan $80-100$ nm değerlerinin altındadır.

XRD desenleri pH etkisiyle değişen nano yapıların farklı pik değerleri ve pik oranları aynı ZnO bileşiminden farklı morfolojilerin oluştuğunu desteklemektedir. Sabit pH larda 4 saat, 5 saat, 6 saat ve 26 saatlik yapılan çalışmaya göre 6 saatlik çalışmada oluşan nano yapıdaki XRD sonuçları örtüşmektedir. (Hari, 2009).

6.3 ZnO Nanoyapılı Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pili Karakteristikleri

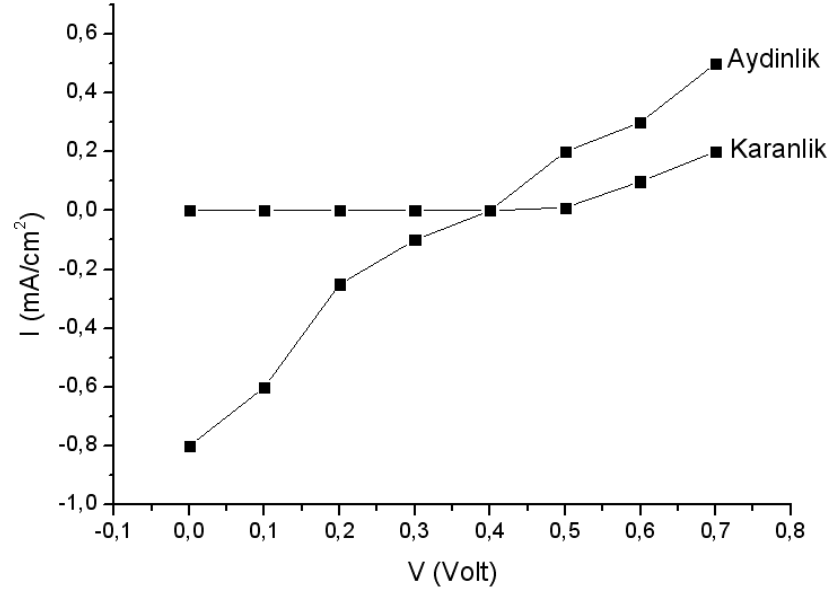
ITO/ZnO Nanoyapı/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Ag yapılı tersine çevrilmiş yığın çok yapılı (inverted bulk heterojunction organic solar cell) organik güneş pilleri karakteristikleri şekil 6.6, şekil 6.7 de, çıktıları da çizelge 6.1 ve çizelge 6.2 den görülmektedir.



Şekil 6.6: Z1 numunesi I/V karakteristiği

Çizelge 6.1 : ZnO Nanoçiçek Yapılı Organik Fotovoltaik Hücrenin Çıktıları

YAPI	Jsc (mA/cm2)	Voc (mV)	FF	η (%)
ITO/ZnO Nanoçiçek/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Ag	3,58	461	0,402	0,89



Şekil 6.7: Z2 numunesi I/V karakteristiği

Çizelge 6.2 : ZnO Nanotel Yapılı Organik Fotovoltaik Hücrenin Çıktıları

YAPI	Jsc (mA/cm2)	Voc (mV)	FF	η (%)
ITO/ZnO Nanoçubuk/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Ag	0,379	495	0,432	0,61

7. ÖNERİ ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında pn junction için P3HT ve C70 ve çözücü için diklorobenzen kullanılarak hazırlanan organik fotovoltaik hücreler ZnO nanoyapıların üzerinde üretilmiş ve verimlikleri kıyaslanmıştır. Üretilen organik fotovoltaik hücrenin şekli ITO/ZnO Nanoyapı/P3HT:C70/PEDOT:PSS/Ag şeklindedir.

Çalışmamızda verimin düşük olmasının sebebi çalışma şartlarıdır. Glovebox ortamında çalışılmamış olup kaplamalar yapıldıktan hemen sonra karakteristikler de çıkarılmamıştır. Oksijen ortamında çalışılmış olması verimi oldukça etkilemektedir.

ZnO nanoyapılar ITO kaplı camların üzerine kimyasal banyo depolama yöntemiyle pH değişikliği ile farklı yapılar da üretilmiştir. 0.05 M metal iyon kaynağı kullanarak çözeltiler hazırlanmış pH=10 ve pH=11 değerleri amonyak ile sağlanmıştır. 6 saatlik bir process sonucunda 350° C da tavlama yapılmış ve sonuç olarak farklı nanoyapılar elde edilmiştir. Bu nanoyapılar SEM ve XRD karakterizasyonlarıyla incelenmiş ve hedeflenen sonuçlara ulaşılmıştır. Daha sonra bu nanoyapıların üzerine organik güneş pili üretilmiştir.

ZnO nanoyapılar üretmek için farklı ince film üretim yöntemleri denenebilir. Ayrıca yine farklı farklı yöntemlerde sıcaklık, zaman, pH, molarite gibi farklı parametreler değiştirilerek sonuçlar incelenebilir. Örneğin spin coating (dönel kaplama) yöntemi için çözeltilere farklı kimyasallar dahil edilerek de farklı morfolojilerde nanoyapılar oluşturulabilir.

Literatüre göre, organik güneş pili üretimlerinde aktif tabaka oranı (pn junction) 1:0.8 iken dönel kaplama hızı 800 rpm 20 sn, PEDOT:PSS kaplama hızı 1500 rpm 20 sn şeklindedir. Tez çalışmasında bu değerler kullanılmıştır.

Arka elektrot diye tabir edilen metal kontak için 130 nm boyutunda gümüş kaplama yapılmıştır.

Ayrıca ince film olarak üretilen çinko oksit bileşiğinin homjen tutunması, herhangi bir kimyasal olmadan sadece deiyonize su ile hazırlanmış olması da verimi

düşürmüştür. Kimyasal banyo depolama yöntemi basit bir yöntem olmasına karşılık ince film oluşumu için çok dikkatli çalışılmalıdır.

ZnO nanoyapılar ITO yüzeyini iyileştiren ve pn junctionların daha iyi tutunmasını sağlayan yapılardır. Tersine çevrilmiş diye tabir edilen organik güneş pillerinde verim için çalışma şartları, üretim yöntemleri ve farklı parametreleri göz önünde bulundurularak verim artışı sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Baruah, S., Dutta, J.,** (2009). Hydrothermal method growth of ZnO nanostructures
- Bedeloğlu, A., Demir, A., Bozkurt, Y.,** (2010). Fotovoltaik Teknolojisi: Türkiye ve Dünyadaki durumu, Genel Uygulama Alanları ve Fotovoltaik Tekstiller
- Cafer, T.,** (2000). Katıhal Elektroniđi, YTÜ Basım Merkezi
- Davis, D.,** (2005). Organic Photovoltaics Solar Cells technical report.
- Destriay, G.,** (1947). The new Phenomenon of Electrophotoluminescence, Philosophical Mag. 38, 700-739.
- Gao, X. D., Li, X.M., Yu, W.D.,** (2005). Rapid preparation, characterization and photoluminescence of ZnO films by a novel chemical method. Materials Research Bulletin, 40, 1104-1111.
- Giray, H.B.,** The effects of platinum particle size to efficiency of dye sentized solar cell, METU.
- Gunes, S., A., Sariciftci, N.S.,** (2007). An overview of Organic Solar Cells Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences Vol 25 Issue 1
- Hari, P., Baumer, M., Tennyson, W.D., Bumm, L.A.,** (2008) ZnO nanorod growth by chemical bath deposition, Journal of Naon-crystalline solids 354, 2843-2848
- Kalita, G., Masahira, M., Koichi, W., ve Umeno, M.,** (2010). Nanostuctured morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar celss, Solid-State Electronics 54:447-451
- Kılıç, B.,** (2010). Çinko Oksit Nanoyapılar üzerinde Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pillerinin Üretilmesi
- Kim, M.,** (2009). Understanding Organic Photovoltaic Cells, PhD Thesis, University of Michigan
- Kim, Y., Choulis, S.A., Nelson, J., Bradley, D.D.C., Cook, S., Durrant, D.J.,** (2005). Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar celss Appl. Phys. Letter 86:063502
- Krebs, F.,** (2008). Polymer Photovoltaics a Parctical Approach, Spie Press, USA
- Minemato, T., Mizuta. T., Takakura, H., Hamakawa, Y.,** (2007) Antireflectine coating fabricated by chemical bath deposition of ZnO for spherical Si Solar Cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91, 191-194.
- Perepichka, D.,** Organic Materials for Solar Cells Mc Gill University Dept of Chemistry Lecturer Notes.

- Riman, R.E., Suchanek, W.L.,** (2002). Hydrothermal crystallization of ceramics, *Annales de chimie Sciences des Materiaux*, 27, 15-36.
- Salamanda., L.,** (2010). Organic Photovoltaics cells Photo detectors based on Polmer bulk heterojunctions, PhD Thesis University of Rome.
- Sariciftci, N.S.,** (2008). Organic, Plastic Solar Cells Presentation Linz Symposium
- Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J. and Wudl, F.,** (1992). Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene *Science* 258, 1474-1476
- Shirakawa, H., Louis, E.J., Macdiarmid A.G.,** (1977). Synthesis of Electrically conducting organic polymers, *Journal of Chem. Soc. Chem. Commun.* 16, 678-680.
- Spanggaard, H., Krebs, F.,** (2004). A brief history of th development of organic and polymeric photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Energy* 83: 125-146
- Steele, B.C.H.,** (1991). *Electronics Ceramics*, Elsevier Science Publishing Co., London
- Thompson, B., Frechet, C.,** (2008). Polymer Fullerene Composite Solar Cells *Angew. Chem. Int. Ed.* 47: 58-77
- Turan, R., Es, F.,** (2011). Kristal Silisyum Güneş Gözeleri TUBITAK Bilim Teknik Dergisi Haziran Ayı
- Vacca, P., Petrosino, M., Miscioscia, R., Nenna, G., Minarini, C., Sala, D.D.,** (2006). Poly (3,4-ethlenedioxythiophene): poly (4-styrenesulfonate) physical and hole injection properties in organic light emitting diodes, *Thin Solid Films*, 516, 4232-4237.
- Wahab, R., Ansari, S. G, Kim, Y. S., Song, Shin, H.,** (2009). The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures *App Surface Science* 255, 4891-4896
- Wang., Z., Wang, M., Lin, Z., Xue, Y., Huang, G., Yao, X.,** (2009). Growth and interconversion of ZnO nanostructures films on different substrates. *Applies Surface Science*, 255, 4705-4710.
- Weickert, J., Haiyan, S., Palumbincy, C., Schmidt-Mende, L.,** (2010). Spray deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar celss, *Solar Energy Materials & Solar Energy* 94: 2371-2374
- Zafer, C.,** (2006). Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi
- Zhang, H., Feng, J., Wang, J., Zhang, M.,** (2007). Preparation of ZnO nanorods through wet chemical method. *Material Letters*, 61, 5202-5205.
- Zhang, H., Yang, D., Li, S., Ma, X., Ji, Y., Xu, J., Que, D.,** (2005). *Materials Letters*, 59

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Faruk Ballıpınar

Doğum Yeri ve Tarihi: Afyonkarahisar 1986

E-Posta: faruk.ballipinar@hotmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi Elektrik Mühendisliği 2009