

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YARI İLETKEN METAL OKSİT NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERS HİBRİT GÜNEŞ PİLİNE
UYGULAMALARI**

ARIF KÖSEMEN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YARI İLETKEN METAL OKSİT
NANOYAPILARIN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERS HİBRİT
GÜNEŞ PİLİNE UYGULAMALARI

ARIF KÖSEMEN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. YUSUF YERLİ

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF
SEMICONDUCTOR METAL OXIDE NANO
STRUCTURES AND INVERTED TYPE
HYBRID SOLAR CELL APPLICATIONS**

ARIF KÖSEMEN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR
OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. YUSUF YERLİ

GEBZE

2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/01/2016 tarih ve 2016 /02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Arif KÖSEMEN 'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

: Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

: Prof. Dr. Oğuz KÖYSAL

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada ZnO ve TiO₂ metal oksit malzemeleri ince film ve nano çubuk formlarında üretilmiş, terstip güneş hücresi ve sensör uygulamaları gösterilmiştir. Üretilen metal oksit nano yapılar çeşitli metal (Fe, Pd, Gd gibi) katkı malzemeleri ile katkılanmış ve terstip güneş pili ve sensör cihazları üzerinde performans optimizasyonu yapılmıştır. ZnO nanoyapılar nano çubuk ve nanotüp yapısında üretilmişlerdir. ZnO nano yapıların bütün üretim aşamalarında elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılmıştır. Saf ve katkılı TiO₂ nano yapılar, ince film formunda sol-gel yöntemi kullanılarak, döndürerek kaplama tekniği ile üretilmiştir. Elde edilen nano yapıların boy ve çap gibi yapısal özellikleri, sıcaklık, zaman, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel gibi çeşitli deneysel koşullar değiştirilerek nanoyapı üretimi optimize edilmiştir. Bu tez çalışmasındaki yapısal karakterizasyon işlemlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları kırınımı (XRD), EDX ve XPS yöntemleri kullanılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak, ZnO nano yapılar MEMS yapı üzerine elektrokimyasal yöntem ile başarılı bir şekilde üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra, Pd katkılı ZnO nano çubuklar ITO altlık üzerine literatürde ilk defa bütün nano yapı homojen bir biçimde olacak şekilde üretilmesi başarılmış ve karakterize edilmiştir. ZnO nano yapılar ile ilgili olarak son aşamada ince film katmanının ve nano tel oluşum mekanizmasının optimizasyonu yapılmıştır. Diğer bir yarı iletken metal oksit olarak TiO₂ için Fe katkılı incefilmleri ters tip polimer güneş hücresinde elektron seçici katman olarak kullanılmış ve katkılamanın güneş hücresi verimine göre optimizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ZnO Nanoçubuk, TiO₂, Katkılama, Elektrokimyasal Depolama, Ters Tip Polimer Güneş Pilleri.

SUMMARY

In this thesis, ZnO and TiO₂ metal oxide materials were produced as nanorods and thin film structures and demonstrated their sensor and inverted type solar cell applications. Produced metal oxide nanostructures were doped with some metals (Fe, Pd) and made performance optimizations on inverted type solar cell and sensor devices. ZnO nano structures were produced as nanotube and nanorod structures. Electrochemical deposition method was used for all productions process of ZnO nanostructures. Pure and doped TiO₂ nanostructures were fabricated as thin film form with sol-gel method and spin-coating technique. Further the obtained product lengths and diameters as well as structural characteristics, temperature, time, concentration and competence of nanostructure manufacturing a variety of experimental conditions, including varying the electrical potential has been acquired. Structural characterization of the process of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and EDX are used. Pd-doped ZnO nano rods all nanostructure on ITO substrate was able to be produced for the first time in the literature to be homogeneously and have been characterized. ZnO nano structures manufactured successfully on MEMS cantilever and have been characterized by electrochemical methods. Produced Fe doped TiO₂ thin films were used for inverted type solar cells as electron selective layer and doping effect on solar cell efficiency were investigated.

Key Words: ZnO Nanorod, TiO₂, Doping, Electrochemical Deposition, Inverted Type Solar Cells.

TEŞEKKÜR

Bütün lisan üstü eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan ve karşılaştığım bütün zorluklarda desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim, hayat arkadaşım ve bu tezi en çok anlamlandıran kişi olan Zühal Alpaslan Kösemen'e sonsuz teşekkür ederim ayrıca aramıza yeni katılan güzel kızımız Elmas Deva sanada teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca maddi manevi her zaman arkamda kendilerini hissettiren ve desteklerini hiç esirgemeyen Anneme, Babama ve Kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Danışmanlarım Dr. Ali Veysel Tunç, Prof. Dr. Yusuf YERLİ ve Prof. Dr. Sait Eren SAN'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Sevgili çalışma arkadaşlarım doktora eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, sevgili dostlarım Yrd. Doç. Dr. Sadullah ÖZTÜRK ve Emrah ANIĞI'ye ve sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN ve Yrd. Doç. Dr. Necmettin KILINÇ'a sonsuz teşekkürler ederim.

Çalışma arkadaşlarım Betül CANIMKURBEY ve Yunus YAVUZA'a desteklerinden ötürü sonsuz teşekkür ederim.

Adını sayamadığım bana bu zorlu süreçte destek olan bütün arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. YARIİLETKEN METAL OKSİT MALZEMELER	3
2.1. Metal Oksit Nano Yapıların Önemi ve Uygulama Alanları	7
2.2. Metal Oksit Nano Yapıların Üretim Teknikleri	8
2.3. Metal Oksit Nano Yapıların Katkılanması	9
2.4. Çinko Oksit (ZnO)	10
2.4.1. ZnO Nano Yapıların Üretim Teknikleri	13
2.4.2. Elektrokimyasal Yöntem Kullanılarak ZnO Nano Yapı Sentezi	14
2.5. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	17
2.6. Titanyum Dioksit'in Üretim Yöntemleri	20
2.6.1. Titanyum Dioksit'in Sol-Jel yöntemi ile Üretilmesi	21
3. YARI İLETKEN METAL OKSİTLERİN KULLANIM ALANLARI	22
3.1. Güneş Hücreleri	22
3.1.1. Polimer Güneş Hücreleri	24
3.1.2. Ters Tip Polimer Güneş Hücreleri	28
3.2. Metal Oksit Nano Yapıların Gaz Sensorlerinde Kullanımı	31
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	33
4.1. Elektrokimyasal olarak ZnO nano çubuk üretilmesi ve Katkılanması	33
4.1.1. ITO elektrotun hazırlanması	33
4.1.2. ZnO İnce Film Tohum Katmanının Büyütülmesi	33
4.1.3. ZnO Nanoçubukların Elektrokimyasal Yöntem ile Üretimi	34
4.2. TiO ₂ İnce Film üretilmesi	35
4.2.1. Fe Katkılı TiO ₂ İnce film üretilmesi	36
4.3. Güneş Hücresi Üretimi	36

4.4. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu	36
4.5. ZnO Nano Çubukların ve TiO ₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu	38
4.5.1. Yapısal Karakterizasyon	38
4.5.2. Optik Karakterizasyon	38
5. ZnO İNCE FİLM TOHUM KATMANIN NANO TEL OLUŞUMUNA ETKİLERİ	39
5.1. Giriş	39
5.2. Büyütme Süresinin ZnO İnce Film Katmanına Etkileri	39
5.3. Büyütme sıcaklığının ZnO İnce Film Katmanına Etkileri	40
5.4. ZnO Nano Çubukların Üretimi ve Karakterizasyonu	41
5.5. ZnO Nano Tüp Üretim Çalışmaları	42
6. Pd KATKILI ÇİNKO OKSİT NANO ÇUBUKLARIN ITO ALTLIK ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLMESİ	44
6.1. Giriş	44
6.2. Sonuçlar ve Yorum	46
6.2.1. Pd Katkılı ve Katkısız ZnO Nano Çubukların Elektrokimyasal Yöntem ile Üretilmesi	46
6.2.2. Pd Katkılı ve Katkısız ZnO Nano Yapıların Morfolojik ve Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	48
6.2.3. Pd katkılı ve Katkısız ZnO nano yapıların Optik Özelliklerin İncelenmesi	50
6.2.4. Pd Katkılı ve Katkısız ZnO Nano Yapıların XPS Analizi	52
6.2.5. Sonuçlar	54
7. MEMS CANTİLEVER ÜZERİNE ZnO NANO ÇUBUK BÜYÜTÜLMESİ VE GAZ SENSÖRÜ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	56
7.1. Giriş	56
7.2. ZnO Nanoçubukların Üretimi ve Yapısal Karakterizasyonu	57
7.3. MEMS Cantilever Üzerinde Üretilen ZnO Nano Çubukların Uçucu Organik Gazları Algılaması	62
7.4. Sonuçlar	64
8. TERS TİP POLİMER GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN Fe KATKILI TiO ₂ ÜRETİMİ VE ELEKTRON SEÇİCİ KATMAN OLARAK KULLANILMASI	65
8.1. Giriş	65

8.2. TiO ₂ İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Karakterizasyonu	67
8.3. Fe Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerin Ters Tip Güneş Hücrelerinde Kullanılması	70
8.4. Sonuçlar	73
9. SONUÇ VE YORUM	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

α	:Absorbans katsayısı
$\% \eta$:Güç dönüşüm verimi
$f(E)$:E enerjisinde bulunma olasılığı
E_f	:Fermi Enerjisi
E_g	:Yasak bant aralığı
P_{in}	:Gelen ışığın gücü
ALD	:Atomik katman kaplama
Ag	:Gümüş
AgCl	:Gümüş klörür
Au	:Altın
a-Si	:Amorf silisyum
BHJ	:Yığın hetero eklem
CB	:İletim bantı
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
CdTe	:Kadmiyum tellür
CdS	:Kadmiyum sülfür
Fe	:Demir
FF	:Dolum faktörü
GaN	:Galyum nitrat
GaAs	:Galyum arsenit
HOMO	:En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital seviyesi
HCL	:Hidrojen klörür
H ₂ O	:Su
I _{sc}	:Kısa devre akımı
ITO	:İndiyum kalay oksit
IR	:Kızıl ötesi
I _{sc}	:Kısa devre akımı
KCl	:Potasyum klörür
KOH	:Potasyum hidroksit

LUMO	:En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital seviyesi
MEMS	:Mikro elektromekaniksel sistem
MoO ₃	:Molibdenyum oksit
Ni	:Nikel
NaCl	:Sodyum klörür
O ₂	:Oksijen
OH ⁻	:Hidroksit
OPEC	:Petrol ihraç eden ülkeler birliği
PVD	:Fiziksel buhar biriktirme
P3HT	:Poli(3-hekzil tiyofen)
Pd	:Palladyum
SEM	:Taramalı elektron mikroskopu
Si	:Silisyum
SnO ₂	:Kalay Oksit
Ti	:Titanyum
TNBT	:Titanyum n-butoksit
TiO ₂	:Titanyum dioksit
UV	:Mor ötesi
V ₂ O ₅	:Vanadyum pent-oksit
Voc	:Açık devre voltajı
VB	:Valans bant
Zn	:Çinko
ZnCl ₂	:Çinko klörür
ZnO	:Çinko oksit
XRD	:X ışını kırınımı
XPS	:X ışını fotoelektron spektroskopisi
WO ₃	:Tungsten oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar için bant modelleri.	2
2.1: Katılarda izole olmuş atomların atomik orbitallerinden kaynaklı bant oluşumu.	3
2.2: Wurtzite ZnO ve rutil TiO ₂ için bant yapısı.	5
2.3: ZnO'nin kristal yapıları.	11
2.4: Baskın atom kendine etkileşim düzeltme pseudopotansiyel (SIC-PP) kullanılarak hesaplanan bulk wurtzite ZnO'nin LDA bant yapısı. Bu yöntem d-bantlarının kullanımdan ötürü standart LDA'ya göre daha etkilidir.	12
2.5: ZnO'nin yasak bant aralığında bulunabilen safsızlıklar ve seviyelerinin şematik gösterimi.	13
2.6: Elektrokimyasal deposizyon sistemi.	15
2.7: ZnO'nin elektrokimyasal oluşum aşamaları.	16
2.8: TiO ₂ 'nin a) rutile, b) anatase, c) brookite fazlardaki kristal yapıları.	18
2.9: Katkısız TiO ₂ kristalinin katkısız örgü yapısının şematik gösterimi.	19
2.10: Farklı iyonlar için enerji seviyelerinin gösterildiği TiO ₂ 'nin bant özellikleri.	20
3.1: Çeşitli teknolojiler ile üretilen güneş hücrelerinin gelişimini gösteren grafik.	23
3.2: Güneş Hücresi Üretiminde kullanılan bazı polimerler ve küçük moleküller.	24
3.3: Organik yarı iletkenler ile anorganik yarı iletkenler arasında eksiton oluşum farkının gösterimi.	25
3.4: Çift katmanlı hetero-eklem yapıda güneş hücresi yapısı.	26
3.5: Çift katmanlı hetero-eklem yapıda eksiton ayrışma mekanizmasının şematik gösterimi.	27
3.6: Yığın hetero eklem yapıda yük ayrışımı için moleküler düzey ve mezoskopik düzeylerin şematik gösterimi.	28
3.7: Geleneksel yapıda ve ters tip yapıda üretilen güneş hücrelerinin şematik görüntüsü.	29

4.1:	TiO ₂ ince film üretim aşamalarının şematik olarak özetlenmesi.	35
4.2:	Üretilen bir güneş hücresinin akım-voltaj eğrisi.	37
5.1:	Kaplama süresine göre üretilen ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri.	40
5.2:	55°C sıcaklıkta üretilen numunelerin SEM görüntüleri.	41
5.3:	Farklı kalınlıkta üretilen a)1000sn, b)3000sn, c)5000sn, d)7000sn ZnO ince filmler üzerine büyütülen ZnO nano çubukların SEM görüntüleri.	42
5.4:	ZnO nano tüplerin SEM görüntüleri.	43
6.1:	ZnO ince film kaplı ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen Pd katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların elektrokimya işlemi sırasında alınan akıma karşı zaman grafikleri.	47
6.2:	ZnO nano çubukların SEM görüntüleri.	49
6.3:	ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülmüş katkısız ve Pd katkılı ZnO nano çubukların XRD grafikleri (*: ITO, o: ZnO).	50
6.4:	Pd katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların UV–vis analizi.	51
6.5:	XPS spektrumları a) % 1 Pd katkılı ZnO için genel spektrum; Pd katkılı ZnO nano çubukların Pd konsantrasyonuna bağlı b) Pd3d; c) Zn 2p ve d) O 1s spektrumları..	53
7.1:	: ZnO nano çubuk kaplı Ni mikroantileverlerin SEM görüntüleri. a) 1,000 x ve b) 1,300 x büyütme oranlarında 60° açı ile ve c) 390 x, d) 900 x e) 50,000x ve f) 150,000 x büyütme oranlarında tepeden bakış ile göstermektedir.	58
7.2:	ZnO nano çubukların Ni cantilever üzerine büyütülmesi esnasında alınan akım-zaman grafiği.	59
7.3:	ZnO nano tüp kaplı Ni mikro cantilever farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.	61
7.4:	Farklı DEA konsantrasyonlarına maruz bırakılmış mikroantilever cihazlar için faz açısına bağlı zaman grafiği.	63
8.1:	Katkısız ve Fe katkılı TiO ₂ ince filmlerin SEMgörüntüleri.	67
8.2:	TiO ₂ ve Fe:TiO ₂ ince filmlerin ($\alpha h\nu$) ^{1/2} karşı h _v garfiği. Fe konsantrasyonuna bağlı bant aralığı değişimide garfiğin içinde verilmiştir.	68
8.3:	TiO ₂ ve Fe:TiO ₂ ince filmlerin ($\alpha h\nu$) ^{1/2} karşı h _v garfiği. Fe	

	konsantrasyonuna bağlı bant aralığı değişimide garfiğin içinde verilmiştir.	69
8.4:	%1 Fe katkılı TiO ₂ ince filmi için kor seviye XPS spektrumları. %0, %1 ve %3 Fe katkılı TiO ₂ ince filmler için Fe 2p _{1/2} ve 2p _{3/2} spektrumları şeklin içinde verilmiştir.	70
8.5:	Fe katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmleri ile üretilen ters tip polimer güneş hücrelerinin akım-voltaj karakteristikleri.	71
8.6:	TiO ₂ ince filmindeki Fe katkı konsantarsyonuna bağlı güneş hcreesi parametreleri.	73

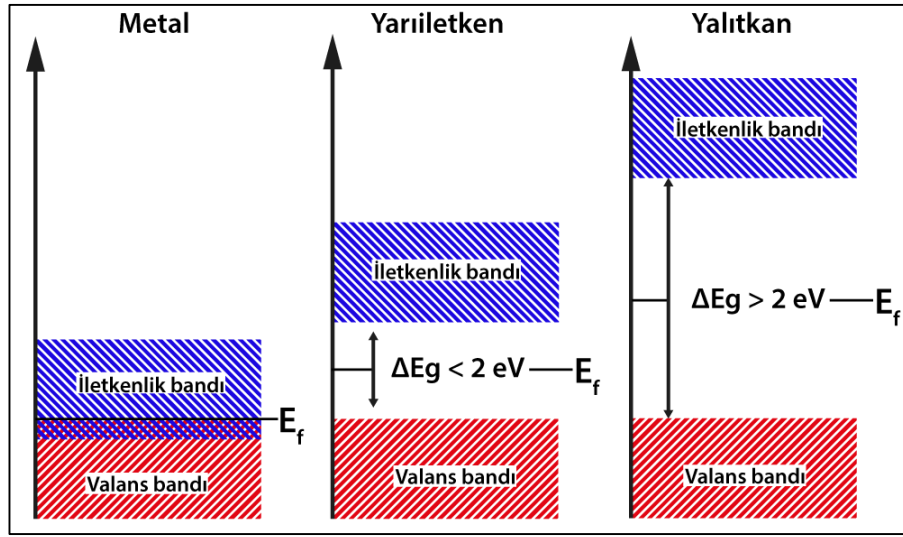
TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
6.1: Farklı Pd oranlarında katkılanmış ZnO nano çubukların XPS spektrumunda Pd 3d, Zn 2p ve O1s için hesaplanmış ve deneysel bağlanma enerji sonuçları. Bağlanma enerjileri ve farklı tip oksijen oranları O1s XPS spektrumundan çoklu gaussians' dan hesaplanmıştır.	54
8.1: Fe katkılı ve katkısız TiO ₂ ile üretilmiş güneş hücrelerinin performans parametreleri.	72

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojik uygulamalarında, birçok uygulama alanı bulunan metal oksitler; malzeme bilimleri, fizik, kimya ve elektronik alanlarındaki araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir. Metal oksitler, teknolojik uygulamalarda kullanılan fonksiyonel malzemelerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Opto-elektronik, manyetik ve yapısal özelliklerinin çok çarpıcı sonuçlar ortaya koymalarından ötürü oldukça ilgi gören bu malzemelerin özellikleri, çok yoğun olarak araştırılmakta ve teknolojik uygulamalara adaptasyonu konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Metal oksitlerin çeşitli uygulama alanları; katalizörler, sensörler, piezoelektrik cihazlar, yakıt hücreleri, korozyon önleyici kaplamalar, mikro-elektronik devreler, foto elektrokimyasal hücreler olarak sıralanabilir [1]-[7]. Oda sıcaklığında bu malzemeler enerji bant aralıklarına bağlı olarak yalıtkan, yarı iletken ve metalik özellik sergileyebilirler. Metal oksit katalizörler sayesinde kimya endüstrisinde yüksek kar payına sahip ürünler ortaya çıkmakta, ayrıca çevre kirliliği kontrolü için bu malzemelerden üretilen katalizör ve emiciler oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bütün bunların yanı sıra metal oksitler yarı iletken endüstrisindeki birçok aktif alanda kullanılırlar, ayrıca bilgisayarlarda kullanılan birçok mikroçip metal oksit bileşen içerir [8]. Katılar bant aralıklarına bağlı olarak metal, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.1). Metal oksitler elektriksel iletkenlik olarak yalıtkanlardan, dar bant aralıklı yarı iletkenler ve geniş bant aralıklı yarı iletkenlerden, metal benzeri metal oksitlere hatta süper iletken metal oksitlere kadar varan geniş bir aralığa sahiptirler. Bu tez kapsamında özellikle yarı iletken metal oksit nano yapıların üretimi, katkılanarak çeşitli özelliklerinin iyileştirilmesi ile güneş hücresi ve sensör uygulamalarında kullanımı da ele alınacaktır. Bu bağlamda çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO₂) metal oksitleri nano yapı formunda çeşitli tekniklerle üretilmiş, karakterize edilmiş, çeşitli metaller ile katkılanarak katkılamanın metal oksit nano yapılar üzerine ve cihaz performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Tezin ikinci bölümünde yarı iletken metal oksit nano yapıların optik ve elektriksel özellikler ve kullanım alanları ile ilgili genel bilgiler verilmiştir. Daha sonra tez kapsamında üretilen güneş hücresi ve sensör uygulamalarında kullanılan ZnO ve TiO₂ metal oksitlerinin yapısal, elektriksel ve

optik özellikleri hakkında genel bilgiler verilerek üretim yöntemleri üzerine durulmuştur.

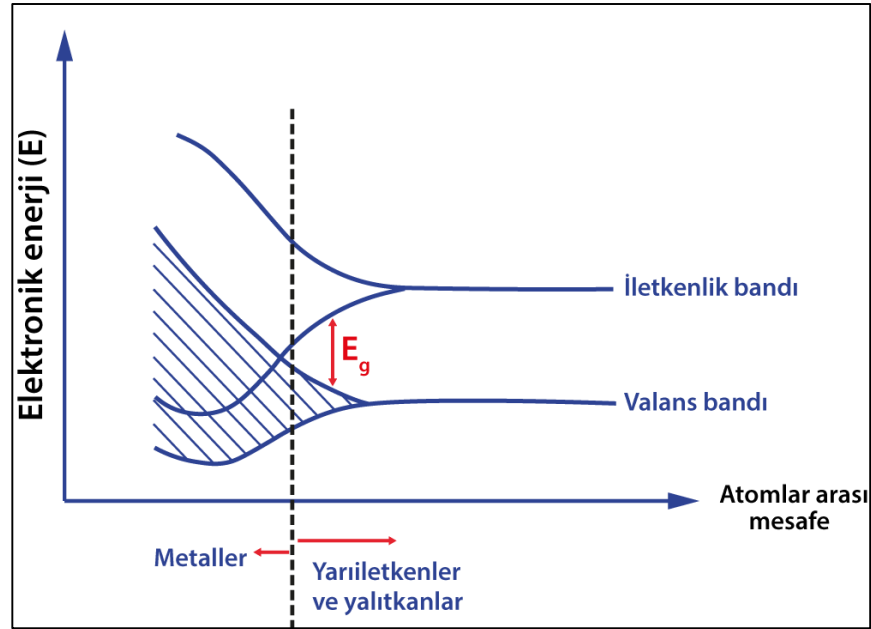


Şekil 1.1: Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar için bant modelleri.

Tezin ilerleyen bölümlerinde ZnO' in elektrokimyasal üretim mekanizması incelenmiş üretilen yapılar karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal olarak metal katkı ZnO üretim yöntemi anlaşılmalı çalışılmış bu amaç için Pd katkı ZnO elektrokimyasal olarak üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bunun yanında farklı altlıklar ve sistemler için ZnO nano çubuk üretimi yapılmıştır. Mikro elektromekaniksel sistem (MEMS) nikel (Ni) cantilever üzerine elektrokimyasal olarak ZnO büyütülmesi başarılarak yeni bir sistem oluşturulmuş ve gaz sensörü olarak özellikleri incelenmiştir. Son bölümde ise ters tip güneş hücrelerinde elektron seçici katman olarak sıklıkla kullanılan TiO₂ ince film formunda üretilmiş ve Fe katkılanarak güneş hücresinin güç dönüşüm verimliliğine etkileri arttırılmıştır.

2. YARIİLETKEN METAL OKSİT MALZEMELER

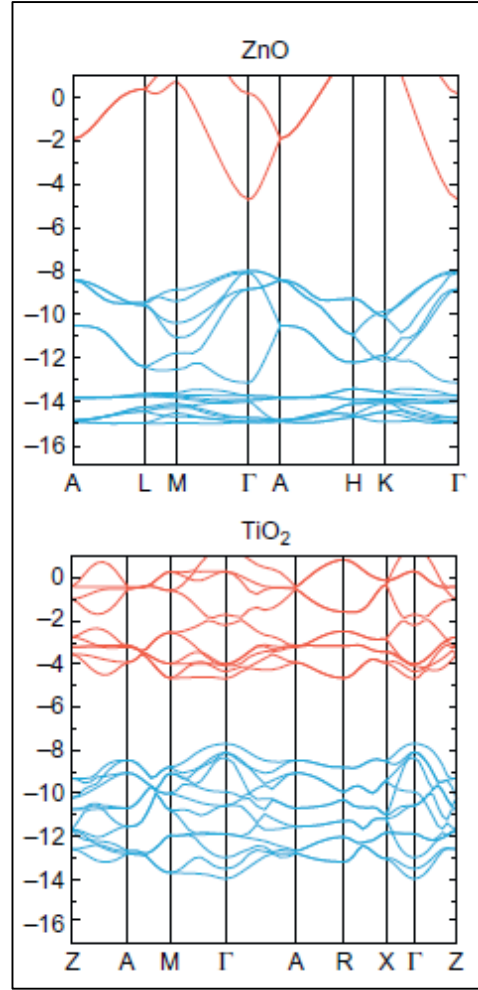
Yarı iletken metal oksit malzemeler; ince film cihazlar, mikro/nano elektronik ve fotokatalizörler gibi çok geniş uygulama alanları olan çok yönlü ve günümüz teknolojisinde sıklıkla kullanılan bir yarı iletken grubudur. Metal oksitlerinin günümüz teknolojilerinde yer bulabilmesinin en önemli sebebi; çok çeşitli optik ve elektriksel özelliklere sahip olmalarından dolayı ve bu özelliklerin bu malzemeler kullanılarak üretilen cihazların performanslarına direkt olarak etkilemesinden kaynaklanır. Yarı iletken metal oksitlerde iletkenlik bandı ile valans bant arasındaki yasak enerji aralığı (Şekil 2.1) bu malzemelere çok çeşitli fiziko-kimyasal özellikler katar ve bant ekstremumlarının k uzayındaki pozisyonu hem elektriksel hem de optik özelliklerini etkiler. Bu sebeple yasak bant aralığı (E_g) yarı iletken metal oksitlerin optik olarak geçirgenlik aralığının yanı sıra iletkenliğini de etkiler. Yarı iletken metal oksit malzemeler opto-elektronik cihaz uygulamaları için gelecek vaat eden bir malzeme grubudur.



Şekil 2.1: katılarda izole olmuş atomların atomik orbitallerinden kaynaklı bant oluşumu.

Bu malzemeler için E_g , spektrumun kızıl ötesinden (IR) mor ötesinin (UV) içlerine kadar olan çok geniş bir kısmını kapsar. Genellikle doğal olarak n-tipi

iletkenlik sergileyen bu malzemeler büyük eksiton bağlanma enerjileri ve geniş altlıklara kolayca uygulanabilme özelliklerinden dolayı diğer bazı yarı iletken gruplara üstünlük sağlarlar. Birçok metal oksit yarı iletken n- tipi iletkenlik sergilerken çok az bir kısmı doğal olarak p-tipi iletkenlik gösterir. İletkenlikteki bu asimetrik durum metal oksitlerin elektronik yapılarının temel prensipleri ile anlaşılabilir. Çoğu metal oksidin iletkenlik bandının enerji seviyesi katyonun (metal bileşen) s orbitallerinden kaynaklanırken valans bandının enerji seviyesi oksijenin 2p orbitallerinden kaynaklanır. Oksijenin 2p orbitalleri düşük enerjili olduğu için valans bandın enerji seviyesi vakum seviyesine göre düşük kalmaktadır örneğin bu değer ZnO için -8 eV iken TiO₂ için -7.6 eV tur [9],[10]. Bu değerler Silisyum (Si) ile karşılaştırıldığında yaklaşık 3 eV daha düşüktür. Şekil 2.2 ZnO ve TiO₂ için bant yapısını vermektedir [11]. Metal oksitlerdeki bu düşük valans bant seviyesi elektron boşluklarının valans banda girmelerini zorlaştırarak p-tipi katkılanmayı engeller ve bu sayede bu malzemeler çok iyi elektron boşluğu bloke etme özelliği kazanır. Nadiren bazı metal oksitler p-tipi iletkenlik sergileyebilirler[12],[13]. Bu oksitler için valans bant değeri vakum seviyesine çok yakındır buda malzemelerin valans bandın da elektron boşluğu oluşturmayı kolaylaştırır. İletkenlik bandı için ise enerji değeri 3.5 ile 6.5 eV arasında değişir bu sebeple bu malzemeler oldukça yüksek elektron ilgisine sahiptirler. Birçok oksit malzeme için valans bant değeri, bant aralığı değeri ve hatta iletkenlik bandı değeri ortaktır bu da birçok yarı iletken oksit malzemenin n-tipi iletkenlik sergilemesini açıklar.



Şekil 2.2: Wurtzite ZnO ve rutil TiO₂ için bant yapısı.

Atomların 3 boyutlu bir sistemde periyodik olarak bir araya gelmeleri ile kristaller oluşur. İki farklı atomdan oluşan metal oksitler iyonik kristaller olarak bilinirler ve sodyum klörür (NaCl), rutile, florit, corundum ve spinel kristal formlarında bulunabilirler. Birçok tek oksijenli metal oksitler (MO) NaCl formunda bulunurken iki oksijenli metal oksitler (MO₂) florit ve ya rutil yapıda kristalleşir. Kristal yapılar hiçbir zaman kusursuz olamazlar ve temel özellikler üzerine ciddi etkileri olan çeşitli kusurları içerirler. İyonik kristaller için kusurlar termodinamik olarak tersinmez kusurlar ve noktasal kusurlar olarak ikiye ayrılabilirler. Metal oksitler de oluşan termodinamik olarak tersinmez kusurlar lineer, düzlemsel ve uzaysal (3 boyutlu) olarak sınıflandırılabilir. Lineer kusurlar kristal örgüde bir doğru boyunca oluşan dislokasyonlardır aynı zamanda vida tipi ve kenar tipi olarak ikiye ayrılırlar. Lineer kusurlar kristalin büyütülmesi esnasında ya da harici bir kuvvet ile oluşurlar. Düzlemsel kusurlar ise periyodik yapının düzlemsel süreksizliği olarak

tanımlanabilir. Polikristaller de en çok karşılaşılan düzlemsel kusur tanecikler arasındaki ara yüzlerden kaynaklanır. Tanecik sınırları yapı içinde rast gele yönelmiş taneciklerin birleşmesiyle oluşur. Kristalin mikro yapısı bu taneciklerin boyutuna ve düzenine bağlıdır. Noktasal kusurlar metal oksit malzemelerin elektro-optik özellikleri için oldukça önemli etkiler sağlar. Noktasal kusurlar kristal örgü içinde atomik boyutta eksiklik ya da fazlalıktan dolayı oluşurlar. Oksijen eksikliği, metal atom (katyon) eksikliği ya da fazlalığı buna sebebiyet verir. Gaz ortamında oksijen ve kristal örgü arasındaki etkileşim ile oluşan intrinsik noktasal kusurlar termodinamik açıdan tersinir özelliğe sahiptirler ve bu çeşit kusurlar sıcaklık ve oksijen aktivitesine bağlıdır.[14]

Noktasal kusurlar aşağıdaki gibi sıralanarak tanımlanabilir [14]:

- Katyon boşlukları;

Bu tip kusurlar katyon alt örgüsündeki boşluklar ile oluşur. Çift iyonize olmuş metal iyonun M^{2+} eksikliği örgüye göre negatif yüklenmiş yük bölgesi olarak düşünülebilir.

- Oksijen boşlukları;

Bu tip kusurlar oksijen iyonu kendi örgüsünden uzaklaştığı zaman oluşurlar. Negatif yük eksikliği eksik iyonize olmuş oksijen iyonu O^{2-} ile alakalıdır ve örgüye göre pozitif yüklenmiş yük bölgesi olarak düşünülebilir.

- Arayer katyonlar;

Bunlar ara yer bölgelerine yerleşmiş metal iyonlarını temsil ederler. Onların görelî elektrik yükü gerçekteki yükleriyle aynıdır.

- Arayer oksijenleri;

Oksijen atomlarının büyük boyutlarından ötürü ara yer pozisyonlarına yerleşmeleri mümkün değildir (UO₂ yapıları hariç).

- Elektronik kusurlar;

Bunlar elektron ve elektron boşluklarını içerir ve bunlar iletme katılırlar ya da belirli kusurlar üzerinde tuzaklanırlar.

- Yabancı iyonlar;

Yabancı katyon veya anyon atomlarıdır, bunlar örgüdeki atomların yerine geçerek örgüye dahil olurlar yani örgüdeki asıl atomla yer değiştirirler yada ara bölgelere yerleşirler.

Kristal yapıyı oluşturan atomların orbitalleri üst üste bindiği zaman ‘pauli dışarlama ilkesi’ nedeniyle enerji seviyelerinde kaymalar meydana gelir bu şekilde metaller için üst üste binmiş ya da yarı iletken ve yalıtkanlar için yasak enerji aralığı ile bir birbirinden ayrılmış vaziyette enerji bantları oluşur (Şekil 2.1). Metallerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların elektronik yapıları bu şekilde oluşur. Yarı iletkenler direk ya da indirek bant geçişli olarak sınıflandırılabilir. Direk geçişlerde elektronlar dalga faktörleri değişmeden valans banttan iletkenlik bandına geçerler. İndirek geçişlerde ise elektronların dalga vektörleri fonon absorpsiyonu ya da emisyonu olarak değişerek geçiş gerçekleşir. Yarı iletkenlerdeki elektriksel iletkenlik, tam dolu olmayan bantlar sayesinde gerçekleşir.

T sıcaklığındaki bir sitemde E enerjisine sahip bir seviyenin bir elektron tarafından doldurulma olasılığı fermi-dirac istatistiğine göre aşağıdaki şekilde verilir:

$$\frac{n(E)\text{doluseviye}}{n(E)\text{boş seviye}} = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kt} + 1} \quad (2.1)$$

Burada ‘E_f’ fermi enerji seviyesidir bu seviye elektronların en yoğun oldukları seviye olarak tanımlanabilir ve elektronların elektrokimyasal potansiyeline karşılık gelir.

Fermi seviyesinin bant gap içindeki pozisyonu donör ve akseptör katkılarının yoğunluğuna, bunların iyonizasyon derecelerine ve sıcaklığa bağlıdır. Donör katkıları fermi seviyesini iletkenlik bandına yaklaştırırken akseptör katkıları valans banda yaklaştırır.

2.1. Metal Oksit Nano Yapıların Önemi ve Uygulama Alanları

Günümüzde fiziksel, kimyasal ve hatta biyolojik sistemlerde, nanoteknoloji ve nano malzemeler önemli uygulama alanları bulmaktadır. İlk olarak nano teknolojinin önemi 1959 yılında Feyman tarafından vurgulanmış ve son yıllarda nano

malzemelerin üretimi ve kullanımı hakkında birçok yeni yaklaşım geliştirilmiştir[15]. Nano teknoloji ve nano malzemeler sayesinde günümüzde kullandığımız birçok teknolojik cihazın boyutları küçülmüş, maliyetleri düşmüş ve daha verimli ve kullanışlı cihazlar üretilmeye başlamıştır. Karbon nano tüpün Ijima ve arkadaşları tarafından keşfinden beri inorganik nano yapıları malzemelerin uygulamaları, karakterizasyonu ve üretimi büyük bir ilgiyle takip edilmekte ve çalışılmaktadır [16]-[17]. Aynı malzemenin bulk yapısı ile nano yapısı arasındaki en temel farklar boyut farkından kaynaklanır. Parçacık boyutları küçüldükçe ve nano boyutlara ulaştıkça, muazzam uygulamaları ile birlikte yeni bir malzeme sınıfı ortaya çıkar. Malzemelerin boyutları kimyasal, elektromanyetik, termodinamik, spektroskopik, elektronik ve yapısal özelliklerinin ciddi manada değişimine neden olur. Metal oksit nano malzemeler; parçacıkların nanometre boyutunda birçok benzersiz özellik sergilemesi sayesinde araştırmacılar tarafın oldukça büyük ilgi görmektedirler. Parçacık boyutu malzemenin özelliklerinde yapısal olarak örgü simetrisi ve örgü parametresi bazında değişiklikler sağlar bunun yanında elektronik yapı olarak köşelerdeki ya da kenarlardaki atomlar veya oksijen boşluklarının küçük boyutlarda malzemelerin bulk yapıdan farklı olarak yeni atomik düzenlemeler oluşturmaları ile kimyasal aktivitesinde değişiklikler sağlar. Günümüzde metal oksit nano yapılar; bataryalar, yakıt hücreler, güneş hücreleri, alan etkili transistörler, hidrojen üretimi, hava ve su temizliği için absorbanlar, çeşitli sensorlar ve foto detektörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bunların yanında ilaç temini, kanser uygulamaları, floresan görüntüleme, biyo-işaretleme ve etkileme gibi biyolojik ve medikal bilimde harika uygulamalara sahiptirler. Bütün bunların yanında geçiş metal oksitleri manyetik okuma, yazıcı kafaları ve veri depolama cihazlarında kullanılırlar.

2.2. Metal Oksit Nano Yapıların Üretim Teknikleri

Nano yapıların harika ve yeni fiziksel özelliklerini ortaya çıkarmak ve yeni uygulama alanları keşif etmek için öncelikle nano boyutta malzemelerin kontrollü olarak elde edilebilmesi gerekmektedir. Yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya olmak üzere iki tür nano malzeme üretme yaklaşımı vardır. Yukarıdan-aşağıya yaklaşımda nano boyuta varana kadar bulk malzeme dilimlenerek ya da parçalanarak küçültülür. Aşağıdan-yukarı yaklaşımda ise malzeme aşağıdan yani herhangi bir

altlık üzerinden başlanarak atom-atom, molekül-molekül ya da küme-küme yukarıya doğru büyütülür. Bu yaklaşımlar büyütme ortamına bağlı olarak çeşitli gruplara ayrılırlar bunlar; buhar fazından büyütme (atomik katman kaplama (ALD), lazer reaksiyon pirolizi), sıvıdan büyütme (elektrokimyasal, hidrotermal), katı fazdan büyütme ve gaz-sıvı-katı olarak hibrit büyütme teknikleridir.

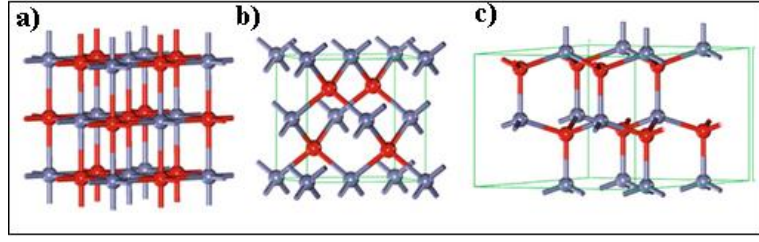
2.3. Metal Oksit Nano Yapıların Katkılanması

Yarı iletken cihazların yüksek performans sergileyebilmesi ve yarı iletken malzemelerin özelliklerini kontrolü için katkılama çok önemli bir parametredir. Yarı iletken malzemelerin iletkenliği ve direnci bu yolla kontrol edilerek n-tipi yada p-tipi iletkenlik sergilemesi sağlanır. Yarı iletkenlerin katkılanması için yüksek sıcaklıkta katkı difüzyonu ya da yüksek elektrik alanda yarı iletken içine iyon implantasyonu gibi pahalı ve zor katkılama teknikleri kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler için ise çözelti temelli daha ucuz ve kolay katkılama yöntemleri uygulanabilir. Metal oksit yapıların bazı elektro-optik özelliklerinin modifiye edilerek iyileştirilmesi için katyon ve ya anyonlardan oluşan bazı yabancı atomların kristal örgü içine sokulurlar. Katkılama (doplama) olarak isimlendirilen bu işlem metal oksitlerin yarı iletkenliği, optik geçirgenliği, morfolojik yapısı gibi pek çok özelliklerini etkiler. Katkılamanın metal oksit üzerine etkili olabilmesi için katkılanan iyon ile kristal örgüdeki iyonun valans bant seviyelerinin farklı olması gereklidir aynı olması durumunda metal oksidin elektro-optik özelliklerinde bir değişikliğe yol açmaz. Metal oksit kristal örgü içindeki katyon alt örüsünde yapılan katkılamada eğer katkılanan iyonun valans seviyesi örgüdeki atomun valans seviyesinden yüksek ise donör katkısı oluşur düşük ise akseptör katkısı oluşur. Katkılama metal oksit örgüdeki oksijenin yerine anyon katkısı olarak yapılırsa eğer katkının valans seviyesi oksijeninkinden büyük ise akseptör katkı düşük ise donör katkı oluşur. Bu tez kapsamında çeşitli uygulamalar için çözelti temelli katkılama yöntemleri ile ZnO ve TiO₂ metal oksitleri çeşitli metaller ile katkılanması başarılmış ve bunun yanında katkılı metal oksitler polimer güneş hücreleri ve sensör uygulamalarında kullanılmıştır.

2.4. Çinko Oksit (ZnO)

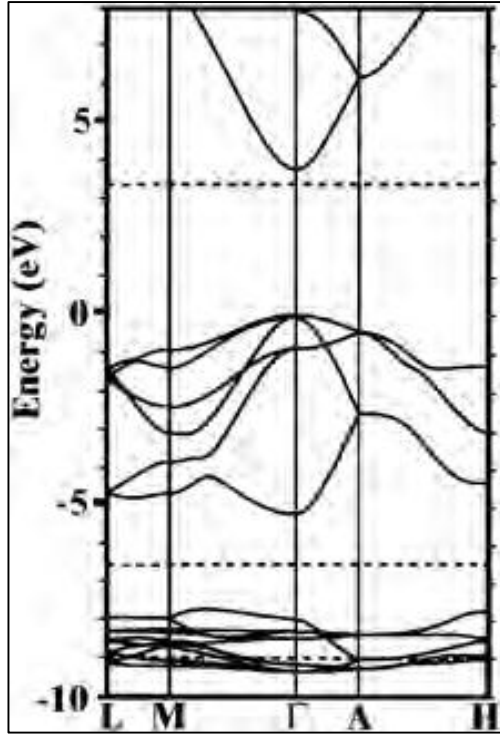
Günümüzde ZnO araştırmacılar tarafından oldukça yoğun ilgi görmekte ve Si (Silisyum) gibi GaN (Galyum nitrat) gibi yarı iletken malzemelerin yerini alabilecek gelecek vaat eden önemli bir yarı iletken metal oksit olarak düşünölmektedir. ZnO 1935 yılından beri çalışılmakta olan bir malzemedir [18]. Çok uzun zamandır çalışılan ZnO ya olan ilginin günümüzde artmasının sebebi yeni üretim tekniklerinin gelişerek daha fonksiyonel ZnO nanoyapıların üretilmesi ve bunun ZnO tabanlı elektronik ve optoelektronik cihazların üretimine olanak sağlamasıdır. ZnO yarı iletkeni direk bant geçişine sahiptir ve doğal halinde n-tipi iletkenlik sergiler. Geniş bant aralığına (3.4 eV) sahip bu malzeme spintronik [19], transparan elektronik [20], optoelektronik [21] ve sensör [22] gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılır. bütün bunların yanında çinko oksidin katalizörler, boya pigmentleri, güneş kremleri, gibi alternatif uygulama alanları da vardır. Çinko oksit oldukça yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir ve bu özellik bu malzemeyi lüminesans (ışıldama) uygulamaları için daha verimli hale getirir. Çinko oksit alan etkili taransistörler [23], ışık yayan diyotlar [24], boya bazlı güneş hücreleri [25], hibrit güneş hücreleri [26] ve kuantum noktalı güneş hücrelerinin [27] fabrikasyonunda oldukça yaygın olarak kullanılır.

ZnO atmosfer koşullarında ve oda sıcaklığında wurtzite kristal simetrisinde altıgen yapıya sahip bir metal oksittir. Çinko oksidin örgü yapısı Zn^{2+} ve O^{2-} 'e ait iki alt örgünün kombinasyonu şeklinde oluşur. Bu yapıda çinko atomları oksijen atomlarından oluşan bir düzgün dörtyüzlü tarafında sarılır aynı şekilde oksijen atomları da çinko atomları tarafından sarılır. Bu dörtyüzlü kombinasyon altıgen yapının c-ekseni boyunca bir polarizasyon artışına sebebiyet verir. ZnO daki çinko ve oksijen atomlarının dörtyüzlü düzenlemesi, çinko atomları wurtzite simetrisinin (0001) yüzeyinde c-eksenine dik vaziyette yerleşirken oksijen atomları tam karşı (000 $\bar{1}$) yüzeyde c-eksenine yerleşirler. Burum kristal yapı içinde bir dipol moment indükleyerek c-ekseni boyunca doğal bir polarizasyona sebebiyet verir. Wurtzite yapının dışında ZnO çinko harmanı (kübik yapı) ve rocksalt (NaCl) yapılarında da deneysel koşullara bağlı olarak bulunabilir. Bu kristal yapılar Şekil 2.3'te verilmiştir [28].



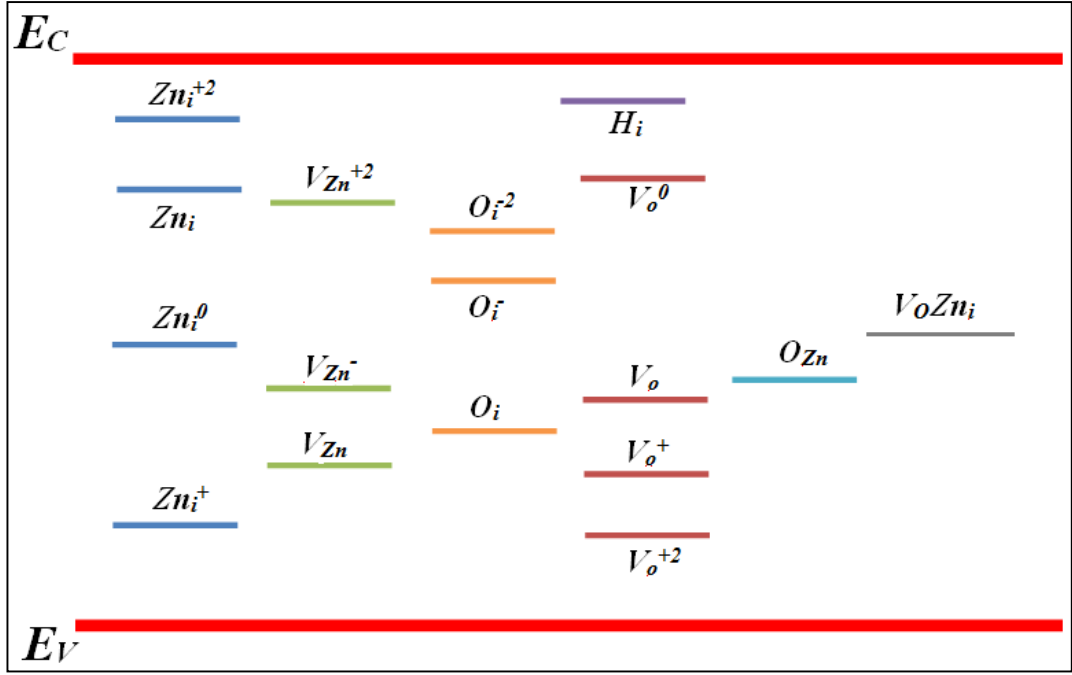
Şekil 2.3: ZnO'in kristal yapıları. a) kaya tuzu, b) çinko harmanı ve c) wurtzite kristal yapıları.

Bant yapısı yarı iletkenlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde hayati önem arz etmektedir. Cihaz uygulamaları için düşünülen bir yarı iletken malzemenin bant yapısının iyi anlaşılması gerekmektedir. ZnO nun bant yapısının hesaplanması ile ilgili birçok teorik yöntem geliştirilmiş bunların yanında deneysel veriler de yayınlanmıştır [29]-[35]. Zn 3d orbitalindeki elektronlar kullanılarak Zn nin bant yapısı hesaplanmış ve Şekil 2,4'te sonuçlar gösterilmiştir [36]. Buradan bant yapısının brillouin bölgesinde hayli simetrik olduğu anlaşılmaktadır. ZnO için valns bant seviyesi Zn nin 3d elektronları ile iletkenlik bandı seviyesi O nun 2p elektronları ile oluşmaktadır. Şekil 2,4'ten görüldüğü gibi valans bantın en yüksek noktası ile iletkenlik bandının en düşük noktası $k=0$ da üst üste geldikleri için ZnO direk bant geçişine sahip bir metal oksittir.



Şekil 2.4: Baskın atom kendine etkileşim düzeltme pseudopotansiyel (SIC-PP) kullanılarak hesaplanan bulk wurtzite ZnO'nin LDA bant yapısı. Bu yöntem d-bantlarının kullanımdan ötürü standart LDA' ya göre daha etkilidir.

ZnO nun üretimi esnasında çeşitli faktörlerden dolayı noktasal kusurlar oluşur bu kusurlar çinko oksiti doğal olarak n-tipi iletken bir malzeme yapar. Bu kusurlar boşluklar, ara bölge atomları, yer değiştirme veya dışarıdan gelen safsızlık atomları veya iyonlarıdır [37]. Bu kusurlar ZnO nun bant aralığının içinde çeşitli ara seviyeler oluştururlar kusurlara bağlı ara seviyeler Şekil 2.5'te görülmektedir[37].



Şekil 2.5: ZnO'nin yasak bant aralığında bulunabilen safsızlıklar ve seviyelerinin şematik gösterimi

Şekil 2.5'te V harfi boşluk atomlarını temsil ederken sağ altta bulunan O veya Zn ise hangi atoma ait olduğunu göstermektedir. V'nin üst indisi ise kaç defa iyonize olduğunu temsil etmektedir. Bunun yanı sıra i alt indisi ile yazılan Zn, O ve H terimleri ise kristal örgünün ara bölgelerine yerleşen atomları temsil etmektedir. O_{Zn} Zn atomunun yerine yerleşen oksijen atomunu temsil ederken $V_o Z_{n_i}$ ise oksijen boşluğu Zn ara bölge atomundan oluşan yapıyı göstermektedir. Derin oksijen boşlukları seviyesi ZnO'yu n-tipi yarı iletken yapar. Oksijen kristal örgüden ayrılırken geride oksijen boşluğu ve bir elektron bırakır bu sayede örgüde elektron yoğunluğu artarak n-tipi iletkenlik sağlanır. Doğal kusurların yanı sıra farklı atom veya moleküllerle katkılama yapılarak bant aralığı veya çoğunluk yük taşıyıcı konsantrasyonu değiştirilebilmektedir. Çeşitli opto-elektronik uygulamalar bu sayede geliştirilebilmektedir [37].

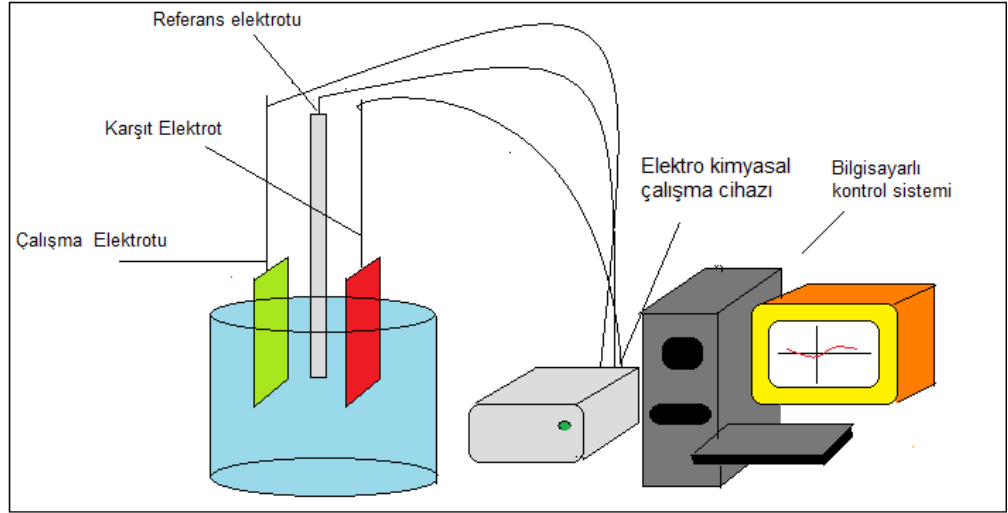
2.4.1. ZnO Nano Yapıların Üretim Teknikleri

Katı formdaki toz, film ya da koloidal yapıdaki ZnO nano yapıların sentezi konusunda çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler mevcuttur. Bu yöntemleri çözelti temelli ve gaz faz temelli olarak iki bölüme ayırabiliriz. Çözelti temelli üretim yöntemleri; çökeltme, hidrotermal, solvotermal, sol-gel, mikro-emülsiyon, yanma,

elektrokimyasal yöntemler olarak sıralanabilir. Gaz temelli üretim yöntemleri ise; kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, püskürtme pirolizi gibi yöntemler olarak sıralanabilir. Parçacıklar, çubuklar, teller, helezonik, sarmal, çiçeksi, üçayaklı (tetrapod) gibi farklı tipte ZnO nano yapıların oluşumu deneysel koşullara bağlıdır. Her üretim yolunun kendine has avantaj ve kazanımları vardır. Tezin bu kısmında ZnO üretimi için kullanılan elektrokimyasal büyütme yöntemi anlatılacaktır.

2.4.2. Elektrokimyasal Yöntem Kullanılarak ZnO Nano Yapı Sentezi

Elektrokimya metal/metal oksitlerin iletken bir elektrot üzerine katman olarak kaplanmaları için kullanılan bir yöntemdir ve italyan kimyacı Luigi V. Brugnatelli tarafından icat edilmiştir [38]. İlk kaplanan metal oksit talliyum oksit ve zirkonyum oksittir [39]-[40] İlk defa çinko oksitin elektrokimyasal sentezi Izaki ve Omi [41] ve Peulon ve Lincot [42] tarafından rapor edilmiştir. Katot potansiyeli, akım yoğunluğu, kaplama süresi, kaplama sıcaklığı, elektrolit bileşenleri ve çözelti konsantrasyonu sentezlenen nano yapıların boyut, şekil, içerik ve morfoloji kontrolü için anahtar parametrelerdir. ZnO'nun elektrokimyasal büyütmesi için çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) ya da çinko klorür ($ZnCl_2$) içeren bir sulu çözelti kullanılır ayrıca çözelti içine KCl gibi destekleyici elektrolit ve çeşitli oksijen kaynakları da eklenir [43]. Elektrokimyasal büyütme işlemi için üç elektrotlu sistem kullanılır (Şekil2.6). Bu sistemde nano yapılar çalışma elektrotu üzerine büyütülür, potansiyel dengesini sağlamak için referans elektrot kullanılır (Ag/AgCl) ve devreyi tamamlamak için de karşıt elektrot (platin yaprak ya da grafit) kullanılır. Çalışma elektrotu üzerine indirgeyici bir potansiyel uygulanarak indirgenmiş oksijen elde edilir ve böylece OH^- iyonları oluşturulur. Bu iyonlar yüzeydeki Zn^{+2} iyonları ile $Zn^{+2} + OH^- \rightarrow ZnO + H_2O$ reaksiyonunu gerçekleştirerek ZnO oluşumu sağlanır.

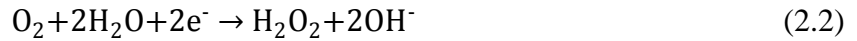


Şekil 2.6: Elektrokimyasal deposizyon sistemi.

ZnO'nun elektrokimyasal olarak nanoçubuk formunda bir altlık üzerine büyütülmesi dört adımda gerçekleşir (Şekil 2.7).

- OH⁻ iyonlarının oluşumu;

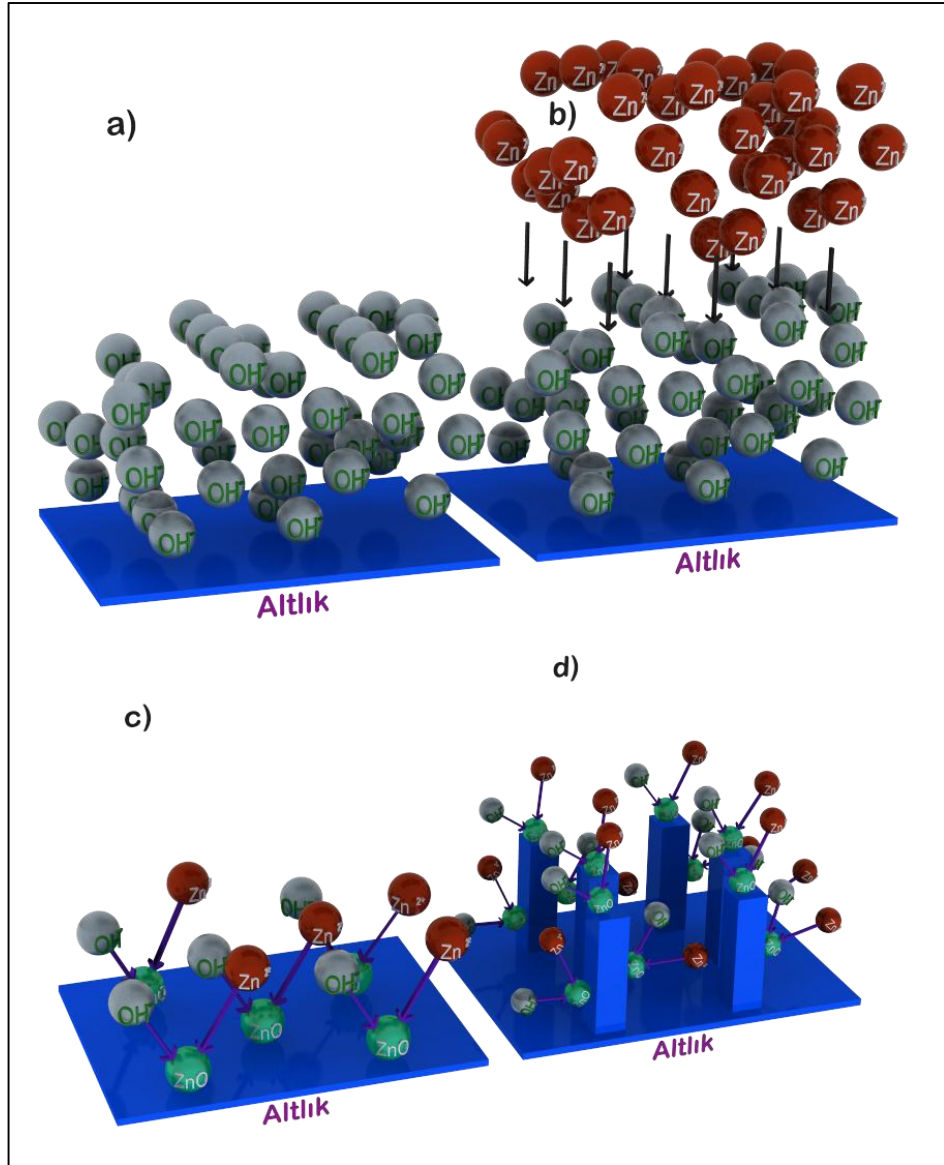
Çalışma elektrotuna (altlık) katodik bir potansiyel uygulandığı zaman çözelti içinde katod etrafında çözülmüş halde bulunan O₂'ler indirgenerek OH⁻ iyonlarının oluşumu sağlanır. Çözelti içindeki Cl⁻ iyonlarının oksijenin indirgenmesini düzenlediği daha önceden rapor edilmiştir (112). Bu bağlamda düşük Cl⁻ konsantrasyonunda ve yüksek Cl⁻ konsantrasyonunda olmak üzere iki şekilde OH⁻ oluşumu ele alınacak olursa;



şeklinde iki reaksiyon ortaya çıkmaktadır düşük konsantrasyonlarda denklem (2.3) geçerli olurken yüksek konsantrasyonlarda denklem (2.2) geçerli olmaktadır. OH⁻ oluşumu için sıcaklık bağımlılığı ise O₂'nin çözelti içinde çözünürlüğü, çözelti içinde yayılması ve uygulanan sıcaklıkta O₂'nin kolay indirgenebilmesi gibi parametrelere bağlıdır.

- Çözelti içinde Zn^{2+} dağılımı ve akımı;

Çözelti içindeki Zn^{2+} miktarı direk olarak $ZnCl_2$ miktarıyla bağlantılıdır. Zn^{2+} miktarı çok düşük olursa yüzeyde ki ZnO oluşumu Zn^{2+} iyonlarının difüzyon kısıtlaması ile karşılaşır. Zn^{2+} iyonları henüz çalışma elektrotuna ulaşmadan tükenmiş gibi olur bu yüzden Zn^{2+} iyon akımı ve ZnO büyüme hızı çözelti içindeki Zn^{2+} iyonlarının miktarına bağlıdır.



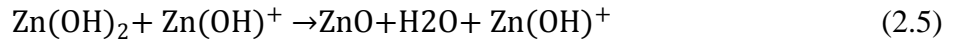
Şekil 2.7: ZnO'nun elektrokimyasal oluşum aşamaları. a) Altlık üzerinde OH⁻ iyonlarının oluşumu. b) Zn²⁺ iyonlarının akımı. c) ZnO'nun çekirdeklenmesi. d) ZnO nano çubuk oluşumu.

- ZnO'nun yüzeyde çekirdeklenmesi ve depozisyonu;

Zn^{2+} ve OH^- iyonlarının reaksiyonu sonucu ZnO oluşur ve genel olarak $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O$ reaksiyonu ile gerçekleşir. Öncelikle bir ara reaksiyon sonucu aşağıdaki şekilde çinko hidroksil oluşur.



Daha sonra çekirdeklenme esnasında yüzeydeki hidroksil grupları ile dehidrasyon reaksiyonu gerçekleşir.



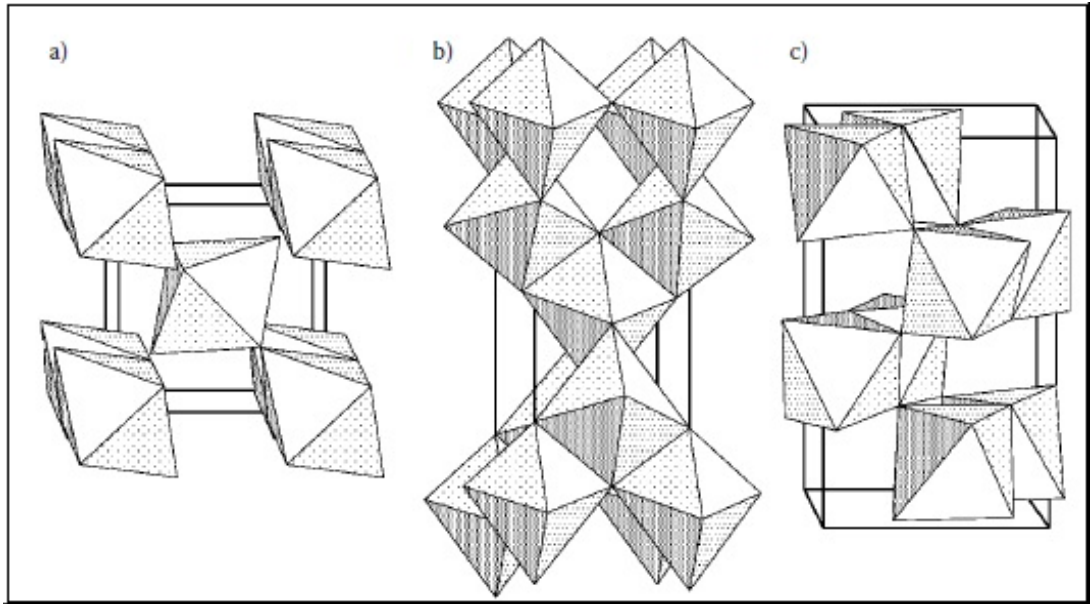
- ZnO nano çubukların oluşumu;

ZnO örgü parametrelerine göre farklı kristal yönelimlerinde farklı büyüme hızlarına sahiptir. ZnO'nun büyüme yönelimi genellikle (0001) kristal yöneliminde olmasına rağmen çözelti koşulları bu yönelime bağlı büyüme hızlarını etkiler [43]. Özellikle Zn^{2+} ve oksijen indirgenmesi ile oluşan OH^- arasındaki oran yöne bağlı büyüme hızını etkiler.

2.5. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit eski çağlardan beri yüksek kırılma indisine sahip olmasından (2,9) ötürü boyalar, plastikler, kâğıtlar, mürekkepler, kozmetik ürünleri, fiberler, diş macunları ve ilaçlar gibi birçok ticari ürüne beyazlık ve opaklık sağlayan pigmentler için kullanılmaktadır. Bütün bunların yanında güneş spektrumun mor ötesi (UV) bölgesi absorbe edebilmesinden ötürü güneş kremi gibi ürünlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. 20. Yüzyılın başlarından itibaren ticari olarak üretilen TiO_2 'nin yaygın kullanım alanları binalar için kendini temizleyen dış cephe kaplamaları, aynalar ve camlar için buhar tutmayan yüzeyler, antiseptik kaplamalar şeklinde sıralanabilir. Fakat gelecek vaat eden en önemli uygulama alanlarından biride güneş enerjisinden faydalanma konusundadır. Titanyum (Ti) IVA grubu elementidir ve oldukça fazla oksitlenmeye meyillidir. TiO_2 geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında termodinamik olarak kararlı olan Ti'un bir oksit fazıdır. Diğer oksit fazları TiO ,

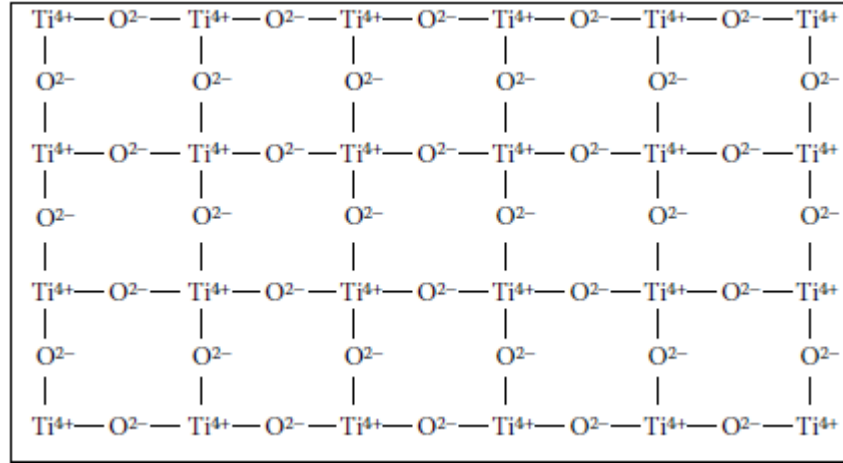
Ti_2O_3 ve Ti_3O_5 olarak bilinir. UV ışık altında kimyasal olarak oldukça aktif olan TiO_2 'in fotokatalitik özelliği hakkından ilk yayın 1938 yılında [44] yapılmıştır. Günümüze kadar TiO_2 'in özellikleri, üretimi ve uygulamaları hakkında birçok bilimsel çalışma yapılmış ve fotovoltaik teknolojiler, fotokatalizörler ve sensörler gibi birçok gelecek vaat eden uygulama alanı ortaya çıkarılmıştır. Çevresel konularda kullanım alanı ve enerji konularında kullanım alanı olarak TiO_2 'in kullanım alanları iki kısımda incelenebilir. TiO_2 kendine has özellikleri ile kullanım alanı bulduğu uygulamaların yanında çeşitli modifikasyonlar ile kazandığı özellikleriyle de birçok uygulamada kullanım alanı bulur. Malzemelerin boyutları nanometre boyuna kadar küçüldüğünde fiziksel ve kimyasal özellikleri ciddi anlamda değişir. Malzemelerin boyutları nano boyutlara indiğinde yüzey-hacim oranları çok fazla artar ve malzemeler yeni uygulama alanları bulur. Bu yüzden TiO_2 tabanlı cihazlar TiO_2 nin boyutlarından özellikle nano ölçekte oldukça etkilenir. Umut verici fotokatalizörlerden biri olarak TiO_2 'in ciddi çevre ve çevre kirliliği sorunlarının çözümünde çok önemli bir rol oynaması beklenir. Su ayrışması ve fotovoltaik temelli güneş enerjisinin etkin kullanımı ile enerji krizinin çözümü konusunda TiO_2 büyük umutlar taşımaktadır.



Şekil 2.8: TiO_2 'in a) rutile, b) anatase, c) brookite fazlardaki kristal yapıları.

Titanyum dioksit kimyasal olarak kararlı, ucuz ve zararsız bir yarı iletken malzemedir. Geniş bant aralığına (3,0-3,2 eV) sahip TiO_2 doğada 3 farklı kristal

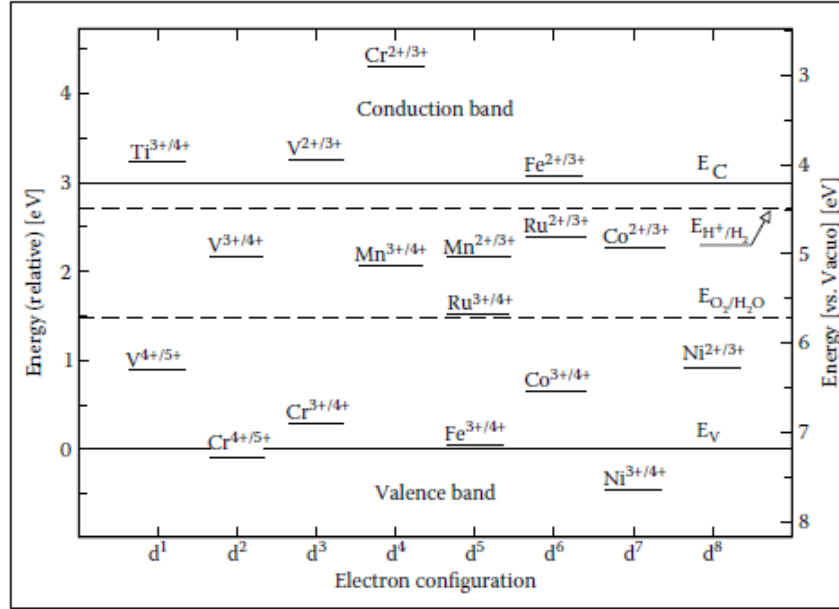
fazında bulunabilir. Bunlar brookite, anatase ve rutile fazlardır (Şekil 2.8)[14]. Anatase ve rutil fazlar tetragonal yapıya sahiptirler ve ortorombik yapıya sahip olan brookite faza göre daha düzenlidirler. TiO_{2-x} genel formülüyle tanımlanan titanyum dioksit nonstokiyometrik bir bileşiktir ve özelliklerini oksijen boşluklarından kazanır [45]-[48]. Kristal örgü içinde noktasal kusurların oluşması veya ortadan kalması için TiO_2 'in indirgenmesi yada yükseltgenmesi gerekir. İndirgenmesi ile elektron verici kusurlar olan oksijen boşlukları ve Ti arayer kusurları oluşur ve bunların iyonizasyonu sebest elektronların oluşması ile sonuçlanır. Bu sayede TiO_2 n-tipi iletkenlik sergiler. Örgüde oluşan Ti atomu boşlukları TiO_2 'in indirgenmesi ile elektron alıcı kusurlar elektron boşluklarına sebebiyet vererek p-tipi iletkenliğe sebebiyet verir [8,9]. TiO_2 'in anatase fazı ısıtılarak (~ 400 °C) rutile faza dönüşür



Şekil 2.9: Katkısız TiO_2 kristalinin katkısız örgü yapısının şematik gösterimi.

Şekil 2.9'da kusursuz TiO_2 yapısı görülmektedir [14]. Fakat gerçekte bu kristal örgüsü; noktasal kusurlar, düzlemsel kusurlar ve lineer kusurlar gibi kusurları içerir. TiO_2 için, kristal yapıları oktohedral (TiO_6) yapı olarak oluşur ve bu oktohedrallerin farklı düzenlemesi ile rutile, anatase ve brookite fazlar oluşur. Düşük kurur konsantrasyonlarında; kusurların birbirleri arasındaki mesafenin uzak olması ve aralarındaki elektriksel etkileşimin az olmasından ötürü kristal örgü bu kusurlar için bir çözücü olarak düşünülebilir. Fakat yüksek kusur konsantrasyonlarında kusurların bir birleri etkileşimi ile kusur kümeleri oluşur. Yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonunda örgü yüksek kusur konsantrasyonunu kompanse edemeyerek düzlemsel kusurlara sebebiyet verir ve kristalografik kayma düzlemleri oluşur.

TiO₂'in valans bantı ve iletken bantı sırasıyla iki değerlikli oksijen iyonlarının tam dolu 2p orbitallerinden ve dört değerlikli titanyum iyonlarının doldurulmamış 3d enerji seviyelerinden kaynaklanır [49]-[53]. Nano yapılı malzemelerin bulk hallerinden çok farklı olarak muazzam özellikler sergilemeleri sebebiyle bu malzemelere ilgi oldukça yoğundur. Parçacık boyutu ile performan özellikleri arasındaki ilişki yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. TiO₂ indirek bant geçişli bir yarı iletken metal oksittir. Tanecik boyutu ile bant özellikleri değişimi arasında ilişki kurularak elektronik özelliklerin iyileştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmıştır. [54]-[56]. Bant aralığı yabancı atomların yapıya sokularak yeni ara seviyeler ile modifiye edilebilir. Şekil 2.10'da TiO₂ bant aralığına yerleşen yabancı atomların enerji seviyelerinin yerleşimi gösterilmiştir [57].



Şekil 2.10: Farklı iyonlar için enerji seviyelerinin gösterildiği TiO₂'in bant özellikleri.

2.6. Titanyum Dioksit'in Üretim Yöntemleri

TiO₂ nano yapıları toz, ince film ve nano kristal yapıda nano parçacık, nano tüp, nano sünger, nano kemer, nano çubuk, nano fiber gibi çok çeşitli farklı formlarda üretilebilir. Nano boyutlu kristaller bir araya toplanarak kümelenme eğilimi gösterirler bunları ayırmak için fazladan işlemler yapmak gerekir. Bir çok ayırma işlemi gerektirmeyen değişik yöntemler vardır. Bunlardan bazıları şu şekilde

sıralanabilir; çökeltme, hidrotermal, solvotermal, sol-jel, mikro emülsiyon, yanma, elektrokimyasal gibi çözelti temelli yöntemlerin yanında kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), püskürtme pirolizi yöntemlerde mevcuttur. Çözelti temelli büyütme yöntemleri TiO₂ nano yapı hazırlamak için tercih edilen yöntemlerden biridir özellikle ince film hazırlamak için bu yöntem tercih edilir. Bu yöntem stokiometri kontrolü, homojen malzemeler hazırlanması, kompleks yapıların oluşturulması ve kompozit malzemelerin hazırlanması gibi avantajlara sahiptir. Fakat bunların yanında pahalı başlatıcılar, uzun işlem süreleri ve karbon kirliliğinin oluşması gibi dez avantajlara sahiptir.

2.6.1. Titanyum Dioksit'in Sol-Jel yöntemi ile Üretilmesi

TiO₂ nano parçacıkların, nano kemerlerin ve nano tüplerin ince film, toz ve membran olarak sentezlenmesi için sol-jel yöntemi sıklıkla kullanılır. sol-jel yöntemi saflık, homojenlik, kolaylık ve esnek altlıklara uygulanabilirlik, geniş konsantrasyonlarda katkılama, stikiometri kontrolü, bileşen kontrolü, kompleks ve geniş alanlarda kaplanabilme gibi diğer yöntemlere göre avantajlara sahiptir. Sol-jel ile nano yapı hazırlanmasında çözelti içine yerleştirilen başlatıcıların hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirir. Bu işlem için kullanılan başlatıcılar metal tuzları veya metal alkoksitlerdir (metal organik bileşikler). Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü eksilir ve sıvı çözülden jelimsi yapı oluşur. Bu yöntem alkoksitlerin kullanıldığı ve kullanılmadı işlemler olarak iki şekilde ele alınabilir. Alkoksit içermeyen işlemlerde nitratlar, kloridler, asetatlar, karbonatlar ve asetilasetonlar gibi anorganik tuzlar olarak kullanılır. Alkoksitlerin kullanıldığı işlemlerde ise Ti kaynağı olarak titanium-tetra-ethoxide, titanium-tetraisopropoxide, ve titanium-tetra-butoxide titanyum alkoksitleri kullanılır. bu alkoksitlerin hidroliz ile yoğunlaştırılması sağlanarak işlem gerçekleştirilir. Çeşitli metaliyonları bu yöntemle TiO₂ nin çeşitli özelliklerini geliştirebilmek için nanoyapıda TiO₂ veya ince film TiO₂ içine sokulabilir.

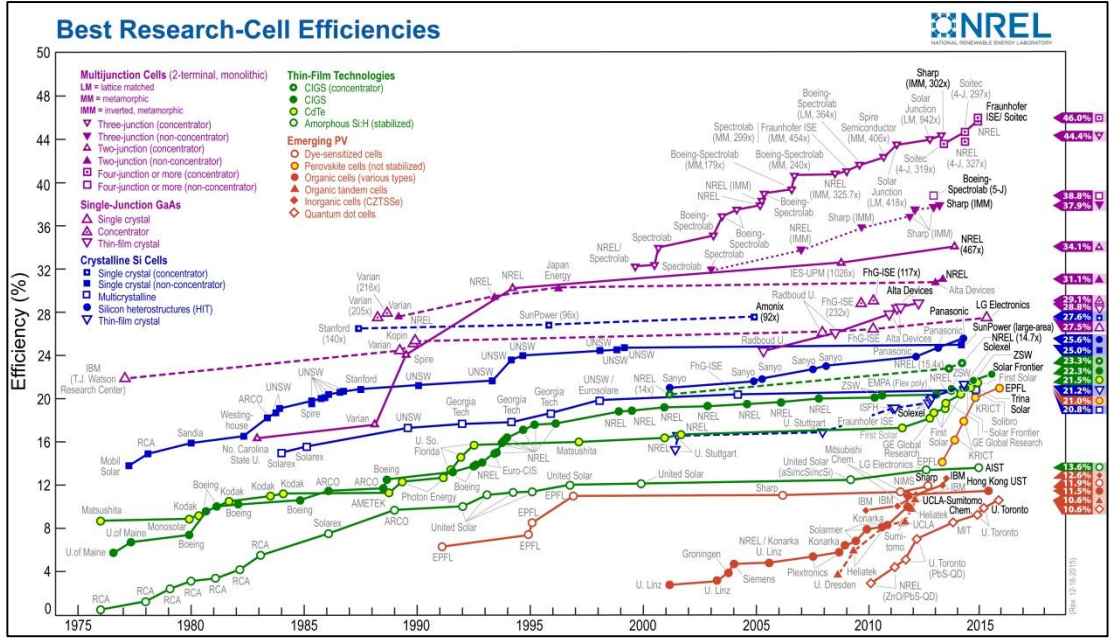
3. YARI İLETKEN METAL OKSİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Yarı iletken metal oksit malzemeler günümüzde çok geniş teknolojik uygulama alanlarına sahip olan ve yeni teknolojik uygulamalar için umut vaat malzemelerdir. Bu yüzden bu malzemelerin özellikle nano yapı formunda üretim ve kullanımı için çok yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Opto-elektronik ve sensör uygulamaları yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmada ZnO ve TiO₂ yarı iletken metal oksitleri organik güneş pilleri için elektron seçici katman olarak üretilmiş ve cihaz yapısına entegre edilmiştir. Bunun yanında sensör uygulamaları için çeşitli karakterizasyonlar da yapılmıştır.

3.1. Güneş Hücreleri

Günümüz yaşam koşullarında enerji üretimi hayati öneme sahiptir. Enerjinin önemi, 1973 sonbaharında Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü'nün (OPEC) uyguladığı ambargodan sonra hükümetler tarafından daha iyi anlaşılmıştır. 1973 de OPEC petrol fiyatlarını oldukça arttırarak birçok ülkeyi ekonomik krize sürüklemiştir. Diğer taraftan fosil yakıtları yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağı değildir. Fosil yakıtlarının kullanımı çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir bu yüzden dünya çapında yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi her geçen gün artmaktadır. Dünyamızı tehdit eden küresel ısınma karşısında almamız gereken en önemli önlem şüphesiz, küresel ısınmanın nedeni olan karbon temelli enerji kaynaklarına alternatif, doğaya zarar vermeyen, yenilenebilir enerji kaynaklarını yaygınlaştırmaktır.

Rüzgâr, hidrotermal, jeotermal ve güneş enerjisi gibi birçok yenilenebilir enerji kaynakları mevcuttur ve bu kaynaklar üzerine çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu kaynaklar içinde güneş enerjisinin diğerleri ile karşılaştırıldığında kurulum ve kontrolünün kolaylığı, bolaca ulaşılabilmesi ve uzun ömürlü olması gibi çeşitli avantajlara sahip olmasının yanında panel üretiminin pahalı olması gibi dezavantajları da vardır.

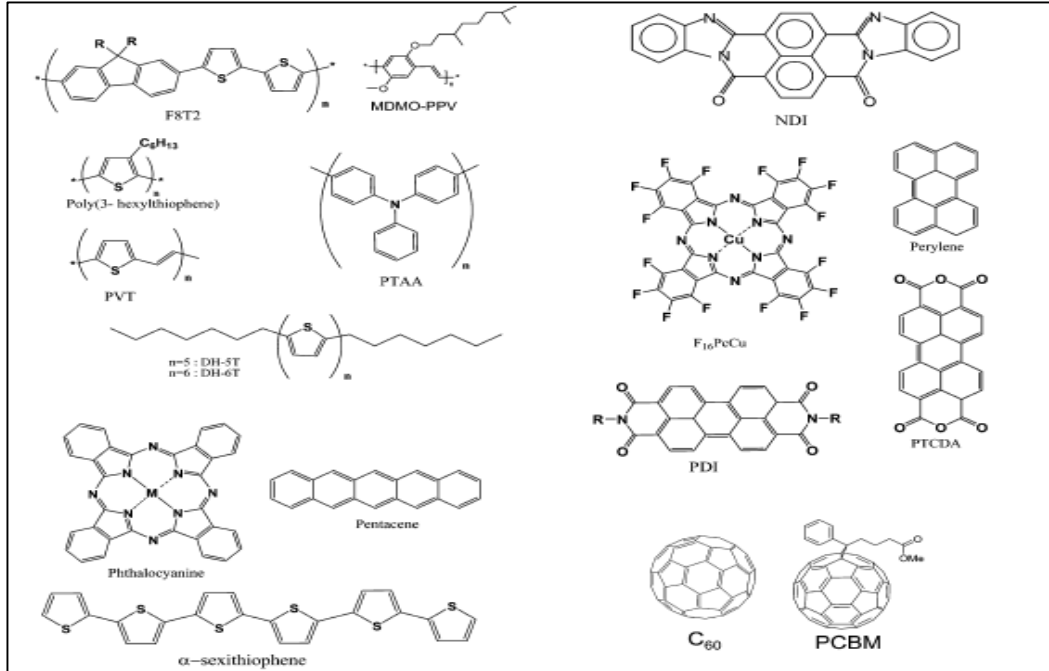


Şekil 3.1:Çeşitli teknolojiler ile üretilen güneş hücrelerinin gelişimini gösteren grafik.

Çeşitli teknolojiler ile üretilen güneş hücrelerinin tarihi gelişimini özetleyen grafik Şekil 3.1’de verilmiştir [58]. Silikon güneş hücreleri 1. Nesil güneş hücreleri olarak anılırlar ve %22-%28 verim aralığına sahiptirler. Silikon tabanlı tek eklemlili güneş hücreleri için teorik verim sınırı % 30 dur [59] ve bakıldığında bu verime yaklaşıldığı için araştırmacılar daha ucuz maliyetli teknik ve malzemelerin kullanıldığı yeni fotovoltaik sistemler üzerine çalışmaya başlamışlardır. Galyum arsenit (GaAs), Kadmiyum tellür (CdTe), amorf silikon (a-Si), Kadmiyum sülfür (CdS) gibi inorganik yarı iletkenler ince film formunda kullanılarak 2. nesil güneş hücreleri üretilmiştir. Amorf veya çok kristalli ince filmler yüksek kaliteli tek kristal silikon üretimiyle karşılaştırıldığında üretim maliyetini düşürme açısından çeşitli avantajlara sahiptirler. CdTe gibi ince filmler kullanılarak %16.5 gibi ticarileşebilecek bir verime ulaşılmıştır [60]. 3. nesil güneş hücreleri için iki farklı yaklaşım ortaya konmuş ve araştırmalar bu bağlamda devam etmiştir. %30 un üzerinde verime sahip fakat yüksek maliyetli piller üreterek watt başına üretilen gücü arttırmaktır bunlardan ilkidir. Bu grupta yer alan yüksek performanslı güneş hücreleri tandem hücreler (çok katmanlı), sıcak taşıyıcı hücreler, çok bantlı hücreler ve termovoltaiik hücreler olarak sıralanabilir [61]-[62]. İkinci yaklaşım olarak ise; ultra ucuz maliyetli fakat %10-15 gibi ortalama güç dönüşüm verimliliğine sahip polimer güneş pillerinin üretilmesidir.

3.1.1. Polimer Güneş Hücreleri

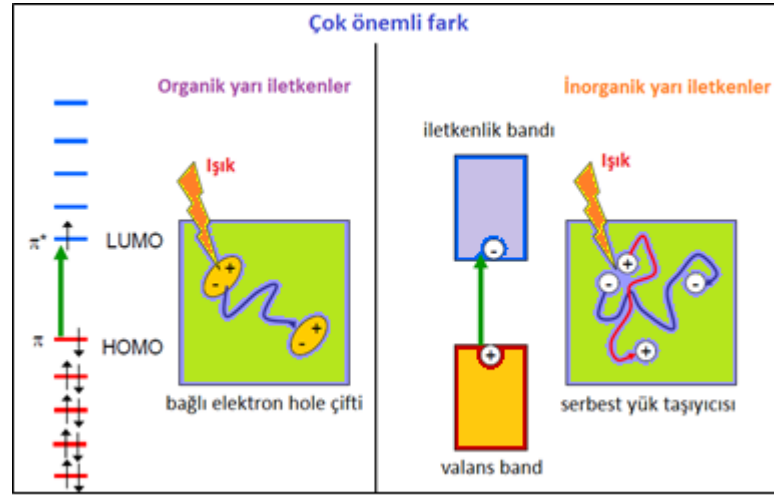
Polimer Güneş Hücrelerinin en önemli bileşeni konjugasyona sahip organik polimerler ya da küçük moleküllerdir (Şekil 3.2) [63]. Organik moleküllerin aktif katman olarak kullanıldığı polimer güneş hücreleri ucuz maliyetli olmaları, kolay üretim süreçlerine sahip olmaları, yüksek ışık soğurma katsayısına sahip olmaları, çözelti temelli hazırlanabilmeleri, düşük sıcaklıklarda üretilebilmeleri (20 C-200C), geniş alanlara kolay uygulanabilmeleri, roll-roll kaplamaya uygunlukları, esneklikleri ve çevre dostu olmaları gibi birçok avantaja sahiptirler. Polimer malzemeler düşük sıcaklıklarda sıyrıcı mala (doctor blade) [64], döndürerek kaplama (spin coating)[65], silindir döndürerek boyama (roll to roll printing) [66] ve elektrokimyasal [67] gibi ince film kaplama metotları ile kolayca kaplanabilmektedir. Bütün bu yöntemler geniş alanlı cihaz üretimine olanak sağlayan yöntemlerdir. Bunun yanında bu malzemelerin düşük sıcaklıklarda kaplanabilmeleri esnek altlıklar kullanılarak bükülebilen esnek cihazlar üretimine olanak sağlar.



Şekil 3.2:Güneş Hücresi Üretiminde kullanılan bazı polimerler ve küçük moleküller.

Polimerlerin yarı iletkenliğinin altında yatan neden; polimer zincirini oluşturan konjuge olmuş karbon atomlarının p_z orbitallerinden kaynaklanan delokalize olmuş elektronlardır. Karbon atomlarının p_z orbitalleri arasında zayıf π bağları oluşur. Bu

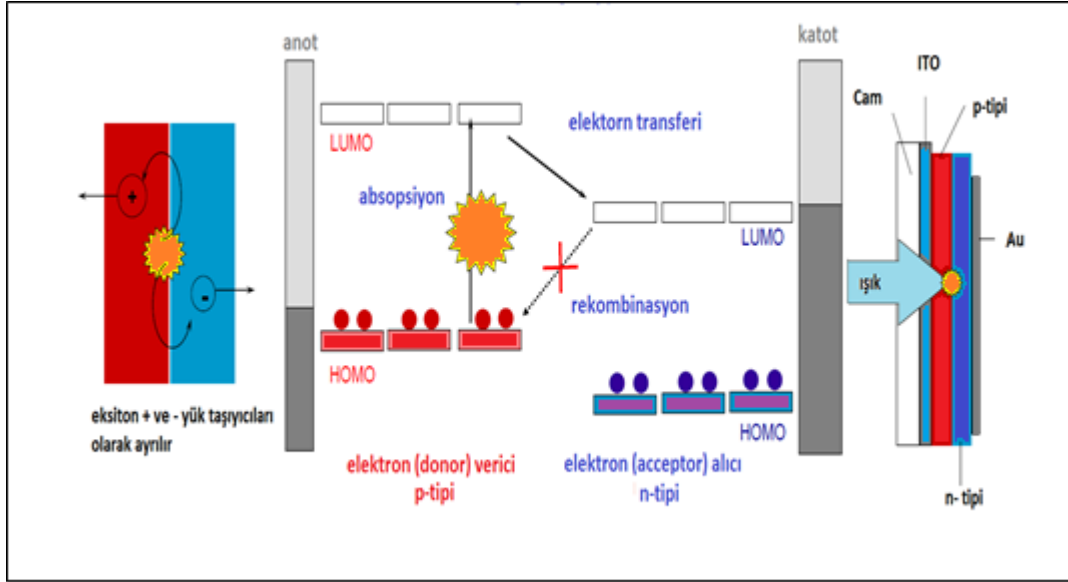
bağların bağlanma enerjileri 4 eV' un altındadır. Bu sebepten ötürü bu bağlardaki elektronlar konjugasyon sayesinde polimer zinciri boyunca hareket edebilirler. Bu sayede organik yarı iletkenlerin hepsi hibrit π ve π^* orbitallerine sahiptirler. Konjuge polimer zinciri içinde oluşan π orbitali en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) olarak isimlendirilir. Bu orbital anorganik kristal yapıda oluşan valans (VB) bant seviyesine benzer. π^* orbitali ise en düşük boş moleküler orbital olarak isimlendirilir ve bu seviye anorganik kristaldeki iletkenlik (CB) bantına karşılık gelir. Bu orbitallerde elektron ve elektron boşluğu iletimi sağlanabileceği gibi HOMO ve LUMO seviyeleri arasında anorganik kristallerde valans bant ile iletkenlik bantı arasında gözlemlendiği gibi elektron geçişleri olabilir. Elektron uyarılması ile elektron-elektron boşluğu çifti (eksiton) oluşabilir. Polimer yarı iletkenlerin anorganik kristal yarı iletkenlerden en büyük farkı yapı içinde oluşan eksitonların bağlanma enerjilerinin farklı olmasıdır (Şekil 3.3). Organik yarı iletkenler için bu 0.3-0.5 eV iken anorganikler için bu değer 10 meV mertebesinde kalmaktadır.



Şekil 3.3:Organik yarı iletkenler ile anorganik yarı iletkenler arasında eksiton oluşum farkının gösterimi.

Polimerik güneş hücrelerinin en büyük problemlerinden biri de bu kuvvetli eksiton bağlanma enerjileridir. Anorganiklerde ışıkla uyarılan bir elektronun oluşturduğu eksiton serbest yükler olarak hareket edebilirken polimerlerde bağlı elektron-elektron boşluk çifti olarak hareket edebilir ayrıca bu bağlı çift rekombine olmadan ya da tuzaklanmadan önce 4-20nm civarında bir mesafe kat edebilir [68]. En temelde polimer güneş hücreleri iş fonksiyonları farklı iki elektrot arasına polimer malzemenin yerleştirilmesi ile elde edilir. Işık polimer malzemeye ulaştığında soğurul

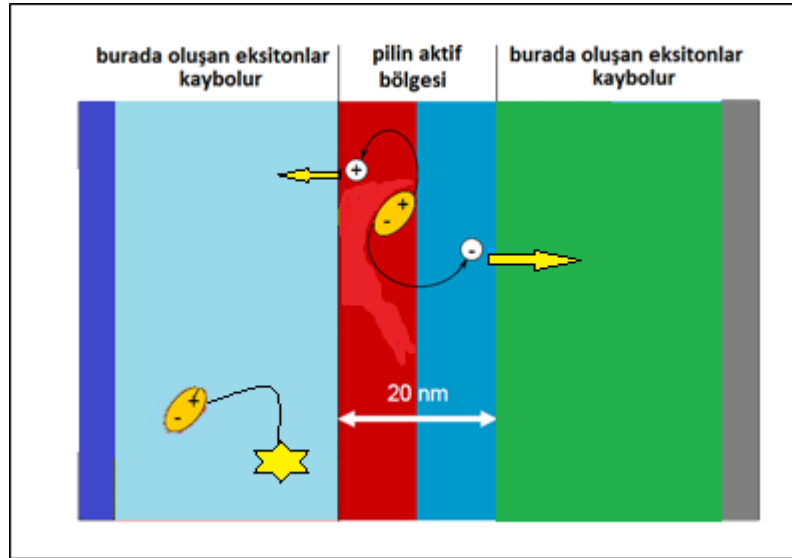
ve bağlı eksitonlar oluşur. Kısa devre koşullarında iki elektrodun iş fonksiyonlarının farklı olmasından kaynaklanan elektrik alan sayesinde bu eksitonlar ayrılabilir. Bu yapıda güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimleri bağlı eksitonların verimli bir şekilde ayrışmamasından ötürü çok düşük kalmıştır.



Şekil 3.4:Çift katmanlı hetero-eklem yapıda güneş hücresi yapısı.

Bu problemi aşmak için hetero-eklem yapılar geliştirilmiştir (Şekil 3.4). Donör tabakası (ışığın absorbe edildiği aktif katman) ile akseptör (elektron alıcı) katmanı üst üste kaplanarak bu yapı elde edilir. Bu yapının amacı kullanılan iki malzemenin LUMO seviyeleri arasında bir kimyasal potansiyel oluşturarak donör katmanından (LUMO seviyesi düşük) akseptör katmanına (LUMO seviyesi yüksek) elektronların hızlı bir şekilde transferinin sağlanarak eksiton ayrışmasının sağlanmasıdır. Bu yapı ilk defa 1986 yılında küçük moleküller kullanılarak gerçekleştirilmiş ve % 1 civarında verim elde edilmiştir. Heteroeklem yapıda polimer güneş hücreleri için molekül/molekül[69], polimer/molekül[70], polimer/polimer[71] arayüzleri gibi birçok çalışma yapılmıştır. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki, bir eksiton polimer donör katmanı ile C60 tabanlı bir akseptör katmanı ara yüzüne ulaştığı zaman ultra hızlı bir şekilde donörün LUMO seviyesinden akseptörün LUMO seviyesine elektron transferi gerçekleşir. Eksitonlar hetero-eklem arayüzünde ayrıldıklarında fiziksel olarak ayrıldılar fakat birbirlerine çok yakın olduklarından hala colomb çekim kuvveti etkisindedirler. Kullanılan elektrotların iş fonksiyonları farkından kaynaklanan elektrik alan sayesinde tamamen birbirinden ayrılarak elektrotlara

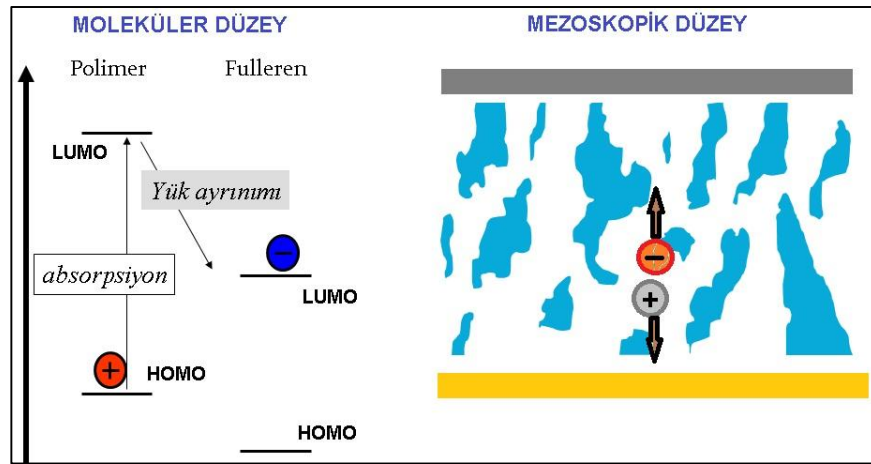
doğru hareket ederler. Buradaki en büyük problem ise eksiton difüzyon mesafesidir çünkü bağlı eksitonlar en fazla 20 nm civarında bu Şekilde kalabilirler eğer ayrışma gerçekleşmez ise rekombine olurlar ya da tuzaklanarak akıma katkı sağlayamazlar. Bu durumda donör/akseptör arayüzüne 20 nm mesafedeki oluşan eksitonlar verimli bir Şekilde ayrışarak akıma katkı sağlarlar (Şekil 3.5). Bu yüzden pil verimi eksiton difüzyon mesafesi ile kısıtlanmış olur. Çoğu organik yarı iletken için, fotoaktif katman (foton absorsiyonunun gerçekleştiği ve yük taŐıyıcılarının oluştuğu katman) 100-200nm kalınlığında olmalıdırki gerçek manada gelen ışığın çoğunu absorb edebilsin. Fakat kısa eksiton difüzyon mesafesi yüzünden ayrışma sadece hetero eklem civarındaki yaklaşık 10nm lik ince bir bölümde gerçekleşir, diğer bütün eksitonlar hetero ekleme ulaŐamadan rekombine olurlar.



Şekil 3.5:ift katmanlı hetero-eklem yapıda eksiton ayrışma mekanizmasının Şematik gösterimi.

Eksiton difüzyon mesafesinin dez avantajını ortadan kaldırarak daha kalın bir aktif katman elde etmek için donör malzemesi ile akseptör malzemesinin aynı çözücü içinde karıştırlarak tek katmanda sıkı sıkıya içi ie geçmiŐ bir yapı üretilmesi yeni bir yol olarak denenmiş ve başarılı olmuştur. Bu Şekilde oluşturulan yapılar yığın hetero-eklem (BHJ) yapılar denir. Bu Şekilde aktif katmanın her yerinde donör/akseptör arayüzü oluŐturularak çok daha verimli eksiton ayrışması sağlanmıştır. Bu yapıda en etkili parametre organik karışımın morfolojisidir. Eğer iyi kontrol edilebilirse yüksek verimli güneş hücreleri elde edilebilir. İlk yapılan yığın hetero eklem güneş hücreleri için % 2 nin üzerinde bir verim elde edilmiştir [72].

Son zamanlarda regioregular yapıdaki poly(3-alkythiophenes) (rr-P3HT) ve C60 türevleri olan [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester (PCBM), BHJ yapıdaki hücrelerde sıklıkla sırasıyla donör ve akseptör malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Bu yapı ile yaklaşık olarak %3-5 civarı verim alınabilmektedir [73]. Yığın hetero eklem yapıda morfoloji kontrolü zordur. Morfoloji tavlama koşulları, donör/akseptör oranı, çözelti konsantrasyonu, kullanılan polimer, çözücü ve kaplama tekniği gibi birçok parametreye bağlıdır. Bu yüzden organik malzemeler için tam morfoloji kontrolü sağlamak çok zordur. Eğer % 10 güç dönüşüm veriminin üzerinden bir verime sahip polimer güneş hücresi üretilmek istenirse çalışmalar iki koldan devam etmelidir. Öncelikle verimli yük ayrınımı ve taşınması için morfoloji kontrolü sağlanmalı. Bunun yanında yeni malzeme sentezi ve güneş hücresi dizaynları ile yaklaşım tamamlanarak % 10 un üzerinde verimler elde edilebilir. Yığın hetero eklem yapıda yük ayrımı hem moleküler düzeyde hemde mezoskopik düzeyde ele alınmalıdır. Moleküler düzeyde yük ayrımı kullanılan malzemelerin moleküler özelliklerine bağlıdır yani enerji seviyelerine bağlıdır. Mezoskopik yaklaşımda ise aktifkatmanın morfolojisine ve mobilitesine bağlıdır (Şekil 3.6).

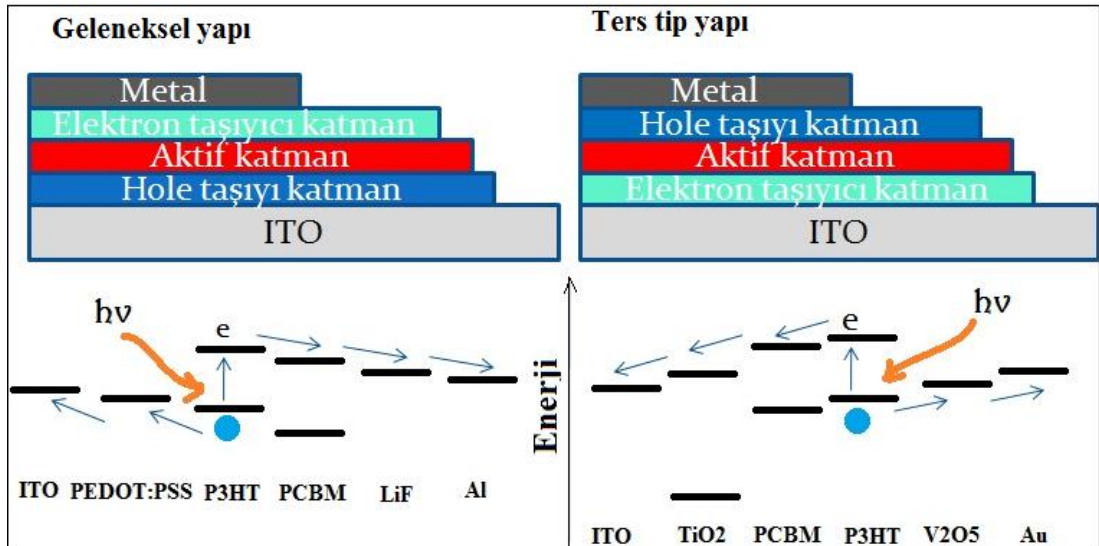


Şekil 3.6: Yığın hetero eklem yapıda yük ayrınımı için moleküler düzey ve mezoskopik düzeylerin şematik gösterimi.

3.1.2. Ters Tip Polimer Güneş Hücreleri

Polimer güneş hücrelerinin en büyük dezavantajı verimlerinin anorganik hücreler ile kıyaslandığında düşük kalmasıdır. 1995 yılında yığın-hetero eklem yapı üretildiğinden beri güneş hücrelerinin verimleri, yeni donör (elektron verici)-akseptör

(elektron alıcı) malzemelerin kullanımı ve yeni hücre tasarımlarını geliştirilmesi ile adım adım yükselerek % 7-8 civarına ulaşmıştır [74]. Yığın hetero eklem yapıda aktif katman olarak kullanılan katman, donör polimer malzeme ile akseptör malzemenin iç içe geçecek şekilde karıştırılması sonucu elde edilir. Geleneksel yapıda ve ters tip yapıda üretilen güneş hücrelerinin şematik görüntüsü Şekil 3.7 de verilmiştir. Geleneksel yapıda polimer güneş hücreleri genellikle, anot olarak ITO (indiyum kalay oksit) ve katot olarak da düşük iş fonksiyonlu bir metal kontak arasına PEDOT:PSS ile birlikte aktif katmanın ince film olarak yerleştirilmesiyle üretilirler. Bu sistemde elektron verici polimer ile elektron alıcı fulleren malzemeler nanometre boyutunda iç içe geçer ve bir matris oluştururlar. Güneş hücresi üzerine düşürülen ışık foto aktif katman olan yığın-hetero eklem katmanında soğrulur ve bağlı elektron hole çifti (eksiton) oluştururlar. Bu elektron hole çifti 10-15nm kadar birlikte hareket edebilir. Donör-akseptör ara yüzünde eksitonlar yük taşıyıcılarına ayrılırlar ve elektronlar düşük iş fonksiyonlu metal kontakta, elektron boşlukları ise yüksek iş fonksiyonlu ITO tarafına doğru hareket ederler. Bu yapıda hem arayüz katmanı olarak kullanılan PEDOT:PSS hem de düşük iş fonksiyonlu metal katman hücrenin ömrünü kısaltır. Düşük iş fonksiyonlu metal, oksijenden ve atmosfer koşullarından kolayca etkilenir ve bozulur, PEDOT:PSS ise asidik özelliğinden ötürü ITO katmanını korozyona uğratar ve hücre ömrünü kısaltır [75]-[76].



Şekil 3.7:Geleneksel yapıda ve ters tip yapıda üretilen güneş hücrelerinin şematik görüntüsü.

Güneş hücrelerinin verimini arttırmak yönünde yapılan etkili çalışmalar; daha çok foton emilimi için yeni dar bant gap malzeme sentezi, daha yüksek oranlarda yük toplanması için arayüz modifikasyonu, bulk-hetero eklem içerisindeki faz dağılımının optimizasyonu ve orijinal hücre dizaynları elde etmek [76] olarak sıralanabilir. Fakat polimer güneş hücreleri için donör/akseptör, organik malzeme/inorganik yarıiletken, organik malzeme/metal katman ara yüz seviyelerinde oluşan birçok mekanik ve fiziksel problemler vardır. Bunlara ek olarak hücrenin ömrü, morfoloji kontrolü gibi parametreler de hala çok iyi anlaşılammıştır. Araştırmalar yüksek verimli, kararlı, ucuz ve kolay üretilebilen, ticari boyut taşıyabilen organik güneş hücreleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bütün bu özelliklerin hepsini tek bir hücrede toplayabilmek çok zor görülmektedir. Fakat bu amaca yönelik en uygun yapının ters tip polimer güneş hücreleri olduğu öngörülmektedir.

ITO elektrotunun yüzeyi bir ara katman ile kaplanarak ITO' nun iş fonksiyonu ayarlanabilir. Bu şekilde tasarlanan güneş hücrelerine, ters tip güneş hücreleri denir. Elektron ve holler ters tip polimer güneş hücrelerinde geleneksel hücrelerdeki hareket yönlerinin tam tersine hareket ederler. Ters tip polimer güneş hücrelerinde elektronlar ITO tarafından toplanır ve ITO katot olarak kullanılır. Elektron boşlukları ise yüksek iş fonksiyonlu metal anot katmanı tarafından toplanır. Ters tip polimer güneş hücresi ilk defa 2006 yılında rapor edilmiştir [77] ve bu tarz hücrelere ilgi günümüze kadar artarak devam etmiştir. Ters tip güneş hücrelerinin üretilmesi ile cihazların yaşam sürelerinde ciddi iyileşmeler olmuştur [78]. Ters tip hücrelerde ITO yüzeyi ZnO ve TiO₂ gibi kararlı iş fonksiyonuna sahip metal oksit yarı iletkenler ile modifiye edilir ve bu katman negatif elektrot gibi davranır [79]-[80]. Diğer taraftan anodik elektrot olarak PEDOT:PSS yada bazı yüksek iş fonksiyonlu geçiş metal oksitler (WO₃, V₂O₅, MoO₃) 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 çok olumlu etkiler sağlar. Aktif katmanda bulunan p-tipi polimer ile n-tipi fulleren karışımının dikey olarak ince film içindeki yoğunluk 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 [81]. 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 çalışmada elektron seçici ara katman olarak literatürde çokça kullanılan TiO_2 ve ZnO metal oksit yarı iletken katmanlar kullanılarak hücre verimini arttırmak için bu malzemelerin nano yapı formları (ince film, nano çubuk, nano tüp) geliştirilmiştir. Ayrıca bu metal oksit malzemeler çeşitli metaller ile katkılanarak katkılamanın hücre verimine etkileri incelenmiştir.

Ters tip polimer güneş hücrelerinde ITO yüzeyini modifiye etmek için kullanılan TiO_2 ve ZnO metal oksitleri, n-tipi yarı iletken özellik gösterirler. Görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerindeki yüksek optiksel geçirgenlikleri, yüksek yük taşıyıcı mobilitelerine sahip olmaları ve hem çözelti tabanlı hazırlanabilir hem de elektrokimyasal yöntemler ile hazırlanabilir (üretim kolaylığı ve ucuzluğu açısından) olmaları sebepleri ile ters tip polimer güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. ZnO ve TiO_2 için enerji seviyeleri yaklaşık olarak $-4.4eV$ ve $-7.6 eV$ civarındadır. Şekil 2.2' de gösterildiği gibi, vakuma göre yüksek valans bant enerji seviyesine ve düşük iletkenlik bandına sahip olmaları sebebi ile bu malzemeler çok iyi elektron seçici ve boşluk bloklayıcı malzemelerdir. Metal oksit nano yapılarla aktif katmanın ara yüzü temasının büyütülmesi elektronların iletiminde düzenli yollar sağlayacağından kısa devre akımının artmasına sebep olacaktır bu da yüksek verimlere ulaşılmasını sağlayacaktır.

3.2. Metal Oksit Nano Yapıların Gaz Sensorlerinde Kullanımı

Yarı iletken gaz sensörü olarak ilk defa 1960 yılında kalay oksit (SnO_2) kullanılmıştır. Bu zamandan günümüze kadar bu konu hakkında oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır [82]. Yarı iletken metal oksitler içerisinde SnO_2 , çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2) ve tungsten oksit (WO_3) araştırmacılar tarafından en sık tercih edilen türleridir. Yarıiletken metal oksit esaslı gaz sensörlerinin yüksek duyarlılıkla egzoz, su buharı ve amonyak gibi çeşitli gazları yüksek duyarlılıkla algılayabilmektedir. Metal oksitlerin ucuz, kararlı ve dayanıklı yapılarından ötürü bu malzemelerin ile üretilen gaz sensörleri ticarileşebilmiştir. Yarı iletken metal oksitler içerisinde SnO_2 , çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2) ve tungsten oksit (WO_3) araştırmacılar tarafından en sık tercih edilen türleridir. Günümüzde kullanılan gaz

sensörlerinin birçoğu metal oksit malzemelerden üretilmişlerdir. Metal oksit yüzeyinde bulunan iyonize oksijen ile algılanmak istenen gazın reaksiyonu sonucu yarı iletken metaksit gaz sensörlerinin algılama mekanizması ortaya çıkar. Yüzeyde bulunan oksijen iyonlarına bağlı olarak metal oksit gaz sensörleri genellikle yüksek sıcaklıkta çalıştırılmaktadırlar. Yüksek sıcaklığın yanı sıra birden çok gaza karşı duyarlı olmaları seçicilik gibi önemli bir sensör özelliğini zayıflatmaktadır. Bu sorunlar katkılama, metal oksit yüzeyinin katalitik malzeme ile iyileştirilmesi ve nanoyapıların kullanımı gibi farklı yöntemlerle giderilmeye çalışılmaktadır [83].

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Elektrokimyasal olarak ZnO nano çubuk üretilmesi ve Katkılanması

ZnO nano çubuk üretimi için üç elektrotlu sistem kullanılarak elektrokimyasal büyütme işlemi uygulanmıştır. ZnO nano çubuklar ITO altlığın üzerine ve MEMS Ni cantilever üzerine başarılı bir şekilde büyütülmüştür. ZnO nano çubuklar büyütülmeden önce ITO yüzeyi yine elektrokimyasal yöntem ile ZnO tohum tabakasıyla kaplanmıştır. ZnO nano çubuklar bu tohum tabakasının üzerine büyütülmüştür. Katkılı ZnO nano çubuk üretimi için büyütme çözeltisine katkılanmak istenen metal iyonu eklenmiş ve katkı oranının kontrolü için eklenen metal iyonun konsantrasyonu değiştirilmiştir. Bu sayede farklı katkı oranlarında ZnO nano çubuklar üretilmiştir.

4.1.1. ITO elektrotun hazırlanması

İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar polimer güneş hücresi üretiminde sıklıkla kullanılırlar. İletkenliklerinin yüksek olmasından dolayı elektrokimyasal büyütme işlemlerinde rahatlıkla kullanılabilirler. ITO yüzeyinin temizliği, üretilen cihaz performansı ve üzerine büyütülecek yapının kalitesi açısından çok önemlidir. Güneş hücresinde kullanılacak olan ITO elektrotların, öncelikle en üst katman olarak kaplanacak metal katmandan rahat kontak alınması için bir kısmı hidroklorik asit (HCl) ile kaldırılır. Daha sonra ITO elektrotu sırasıyla Deterjan (Mikro 90), saf su, aseton, metanol, etanol içerisinde 50 °C sıcaklıkta 15'er dakika boyunca ultrasonik banyoda titreştirilerek temizlenir daha sonra tekrar saf su ile yıkanarak azot gazı yardımıyla kurutulur kullanıma hazır hale getirilir. ITO nun boyutları metal katman için kullanılan maskeye göre elmas cam kesici yardımıyla kesilerek ayarlanır. Bu çalışmada 1.4 cm-2.5cm ebatlarında ITO kullanılmıştır.

4.1.2. ZnO İnce Film Tohum Katmanının Büyütülmesi

ZnO nano çubukların altlık üzerinde homojen bir şekilde büyütülebilmesi için altlık yüzeyi ZnO ince film tohum katmanıyla kaplanmıştır. Bu çalışmada tohum

katmanı elektrokimyasal olarak büyütülmüştür. Elektrokimyasal ZnO ince film büyütme işlemi için 25ml saf su içine 0,1 M potasyum kalörür (KCl) ve 0,05 M çinko klörür ($ZnCl_2$) çözülerek oda sıcaklığında 15 dk karıştırılır. Karışım hazır olduktan sonra ITO nun çalışma elektrotu, grafitin karşıt elektrot ve Ag/AgCl₂ nin referans elektrot olarak kullanıldı elektrokimyasal büyütme sisteminde (Şekil 2.6) 2000 sn boyunca katodik akım ($J=0.012 \text{ mA/cm}^2$) uygulanarak ZnO ince film kaplanır. Daha sonra bu ince filmler hiçbir işleme tabi tutulmadan üzerlerine ZnO nano çubuklar büyütülür. MEMS cantilever üzerine büyütlen ZnO nano çubuklar büyütmeden önce ZnO ince film tohum katmanı büyütmemiştir.

4.1.3. ZnO Nanoçubukların Elektrokimyasal Yöntem ile Üretimi

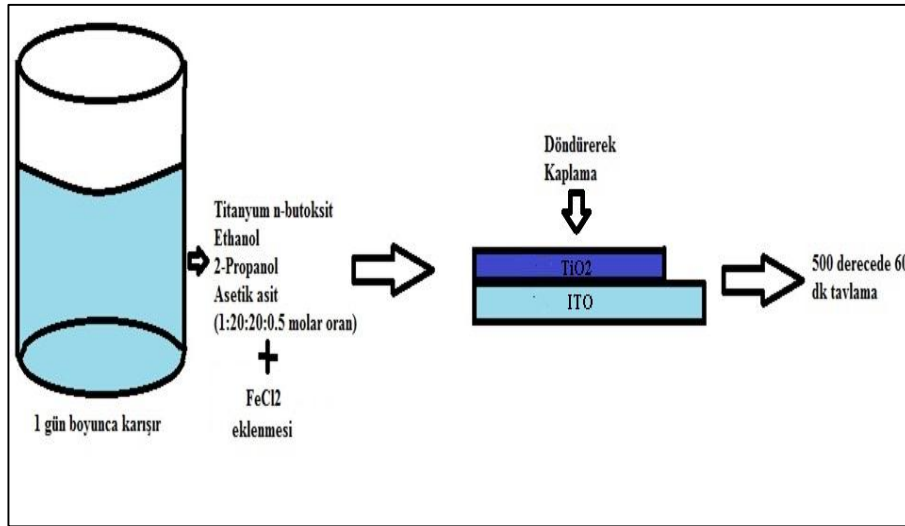
Elektrokimyasal ZnO nano çubuk üretimi için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Önceden elektrokimyasal yöntem ile ITO üzerine kaplanan ZnO Tohum katmanının üzerine ZnO nano çubuk formunda büyümesi için ortam sıcaklığı ve uygulanan potansiyel kritik öneme sahiptir. Saf su içerisine $ZnCl_2$, Zn kaynağı olarak 6mM oranında eklenmiştir ve destekleyici elektrolit olarak KCl 7mM oranında eklenmiştir. Tohum katmanının büyütülmesinden farklı olarak depolama işleminde sabit akım yerine sabit potansiyel kullanılmıştır. Çözelti sıcaklığı 80 °C de sabit tutularak 3000 sn boyunca amaca göre katodik -0.9 V ve ya -1.1 V potansiyel altında büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Depolama işleminden sonra cam altlık üzerindeki çözelti artıkları saf su ile yıkandıktan sonra numune azot gazı ile kurutularak saklama kabında bekletilmiştir. Elektrokimyasal depolama işleminde kullanılan deneysel düzeneğin şematik görünümü Şekil 2.6'da verilmiştir.

Katkılı ZnO nano çubuk üretimi için yine önceden elektrokimyasal olarak ZnO tohum katmanı kaplı ITO altlık olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal prosedür aynen ZnO nano çubuk büyütmesinde kullanılan prosedürdür. Sadece burada hazırlanan ZnO nanoçubuk büyütme çözeltisi içine katılanmak istenen metalin tuzu çeşitli oranlarda eklenerek ZnO nano çubukların büyütme işlemi esnasında yabancı atomlarla katılanması sağlanmıştır. Bu çalışmada ZnO nano çubuklar Pd atomuyla çeşitli oranlarda katılanmışlardır. Çözelti içinde Pd kaynağı olarak palladyum asetat ($Pd(O_2CCH_3)_2$) kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışma için hacimce 1:1 oranında saf su ve dimetil sülfoksit (DMSO) karıştırılarak ZnO, KCl ve $Pd(O_2CCH_3)_2$ bu karışım içinde çözülmüştür.

MEMS (mikro elektromekaniksel sistem) Ni cantilever üzerine ZnO nano çubuk oluşturmak için yine aynı prosedür takip edilmiştir fakat MEMS yapı üzerine ZnO tohum katmanı atılmadan direk ZnO nano çubuklar üretilmiştir. Daha sonra MEMS yapı üzerine büyütülen ZnO nano çubuklar delinerek ZnO nanotüp üretilmeye çalışılmıştır. Delme işlemi için kimyasal delme prosedürü kullanılmıştır. Hazırlanan ZnO nano çubuklar 0,1M'lık potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içinde 80 °C 30 dk bekletilerek kimyasal aşındırma ile ZnO nano tüpler elde edilmiştir.

4.2. TiO₂ İnce Film Üretilmesi

TiO₂ ince filmler sol-jel yöntemi ile üretilmişlerdir. Titanyum n-butoksit (TNBT), ethanol, 2-propanol ve asetik asit sırasıyla 1:20:20:0,5 molar oranlarında 1 gün boyunca karıştırılarak süt kıvamında jelimsi bir çözelti eldedilir. Bu çözelti döndürerek kaplama tekniği ile önceden temizlenmiş ITO üzerine kaplanarak ince film elde edilir daha sonra bu ince filmler 500 °C de 60 dk boyunca atmosfer koşullarında tavlansak TiO₂ ince filmler üretilmiş olur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: TiO₂ ince film üretim aşamalarının şematik olarak özetlenmesi.

4.2.1. Fe Katkılı TiO₂ İnce film üretilmesi

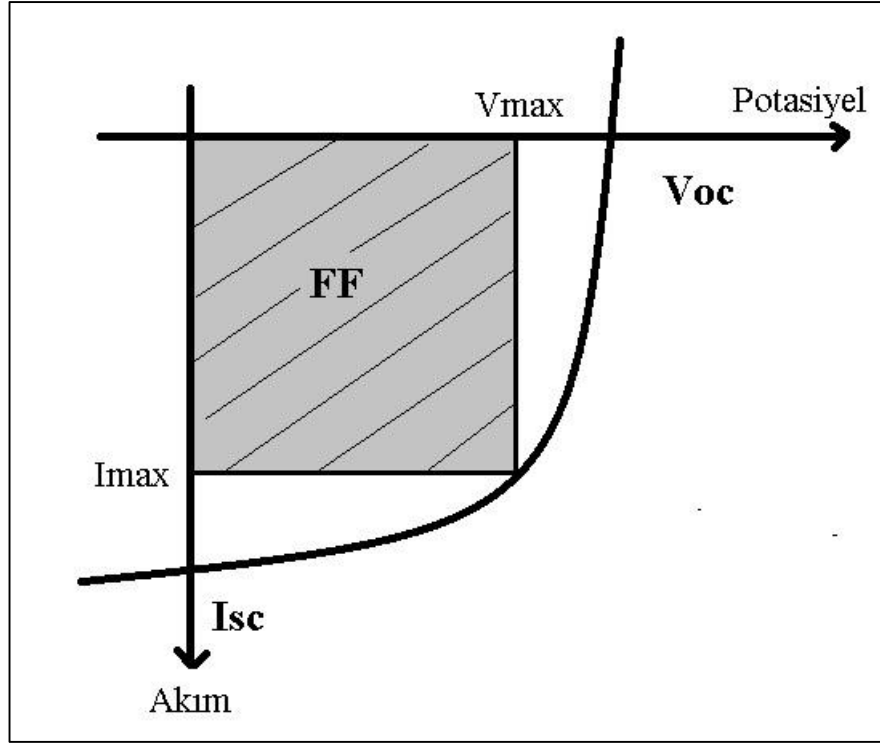
Demir (Fe) katkılı TiO₂ ince filmler üretmek için bir önceki bölümde anlatıldığı gibi sol-jel çözeltisi hazırlanır ve içine FeCl₂, Fe kaynağı olarak eklenir. Çeşitli oranlarda FeCl₂ eklenerek katkı miktarı değiştirilmiş ve kontrol edilmiştir.

4.3. Güneş Hücresi Üretimi

Bu çalışmada üretilen güneş hücrelerinde poly(3-alkylthiophenes : [6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester(P3HT:PCBM) donör/akseptör sistemi aktif katman olarak kullanılmıştır. P3HT:PCBM (1:1) karışımı: 20mg:20mg miktarda 1,2-diklorobenzen içinde 50 °C de 1 gece boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti, önceden hazırlanmış olan metal oksit (TiO₂ ve ya ZnO) kaplı ITO üzerine döndürerek kaplama tekniği ile 800 rpm hızda kaplanmıştır. Kaplanan P3HT:PCBM filmi 1 gece boyunca eldivenli-kutu (glow-box) içinde bekletilmiş ve daha sonra 150 °C de 15 dk boyunca tavlansmıştır. Daha sonra bu polimer ince filmin üzerine ara katman olarak vanadyum oksit (V₂O₅) (10nm) ve anot katmanı olarak altın (Au) (80nm) kaplanarak hücre yapısı tamamlanır.

4.4. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

Güneş hücrelerini karakterize etmek için 100 mW/cm² gücünde zenon lamba güneş simülatörü olarak kullanılmıştır. Hazırlanan güneş hücreleri ışık altında ve karanlıkta akım-voltaj eğrileri çıkartılarak karakterize edilmiştir. Akım-voltaj karakteristiği için 'keithley 4200 yarı iletken karakterizasyon sistemi' kullanılmıştır. Güneş hücreleri atmosfer koşullarında ve hiçbir koruyucu tabaka ile kaplanmadan karakterize edilmiştir. Akım-voltaj eğrilerinden hücrelerin kısa devre akımları (I_{SC}), açık devre voltajları (V_{OC}), dolun faktörleri (FF) ve güç dönüşüm verimleri (% η) elde edilmiştir. Farklı cihazların birbirleri ile karşılaştırılabilmeleri için birim alandaki (cm²) güç dönüşüm verimliliği hesaplanmıştır. Şekil 4.2 de tipik bir ışık altında alınmış güneş hücresinin akım-voltaj karakteristiği görülmektedir.



Şekil 4.2: Üretilen bir güneş hücresinin akım-voltaj eğrisi.

Kısa devre koşullarında hücreden elde edilen en yüksek voltaja açık devre voltajı denir. Akım-voltaj eğrisinde akımın sıfır olduğu durumdaki voltaj değeridir. Kısa devre koşullarında hücreden elde edilen en yüksek akım değerine ise kısa devre akımı denir akım-voltaj eğrisinde voltajın sıfır olduğu durumdaki akım değeridir. Dolum faktörü (FF), akım-voltaj grafiğinin 4. bölgedeki eğrinin altında kalan maksimum alan olarak tanımlanır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$FF = \frac{I_{mpp} \times V_{mpp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (4.1)$$

Bir güneş hücresinin üzerine düşen ışık gücünün (P_{in}) ne kadarının elektrik gücüne dönüştüğünü veren parametre güç dönüşüm verimliliğidir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\% \eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (4.2)$$

4.5. ZnO Nano Çubukların ve TiO₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu

4.5.1. Yapısal Karakterizasyon

Deneyisel işlemlerden elde edilen katkılı ve katkısız ZnO nanoyapıların ve TiO₂ ince filmlerin yapısal özellikleri X ışınları kırınım (XRD, Cu K α , $\lambda = 0.154$ nm) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen nano yapıların yüzey ve morfolojik özellikleri Jeol JSM 6335 isimli taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bu cihaza monte edilmiş isimli EDX cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDX analizleri üretilen nanoyapıların boy, çap ve film kalınlığı gibi geometrik özellikleri ile ürünlerdeki atomik konsantrasyonlar hakkında bilgiler edinmemizi sağlamıştır. SEM, EDX ve XRD cihazlarından elde edilen sonuçlar ışığında nanoyapıların üretimi için tercih edilen deneysel işlem ve parametrelerin hangi yönde değiştirileceği konusunda fikir edinmemizi sağlayarak amaca en uygun yapıyı üretmemizi sağlamıştır.

4.5.2. Optik Karakterizasyon

Üretilen katkılı ve katkısız nano yapıların yapısal ve morfolojik özelliklerinin yanı sıra ışık ile etkileşimlerini, yasak bant aralıklarını incelemek için optik karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Optik karakterizasyon işlemlerinde numunelerin 200 nm ile 1100 nm dalgaboyları arasındaki ışık altında soğurma özellikleri incelenmiştir. Optik karakterizasyon işlemlerinde Scinco, S-3100 isimli UV-Vis cihazı kullanılmıştır. Absorbans grafikleri incelenerek enerji bant aralığı tespit edilmiştir. Katkı mekanizmasının bant yapısına etkisi bu yöntem ile incelenmiştir. Soğurma özelliklerinin incelenmesi üretilen yapıların yasak enerji bant aralığındaki değişim ve çeşitli optik cihazlara uyarlanabilirliği açısından çeşitli bilgilerin erişilmesine imkân sağlamıştır.

5. ZnO İNCE FİLM TOHUM KATMANIN NANO TEL OLUŞUMUNA ETKİLERİ

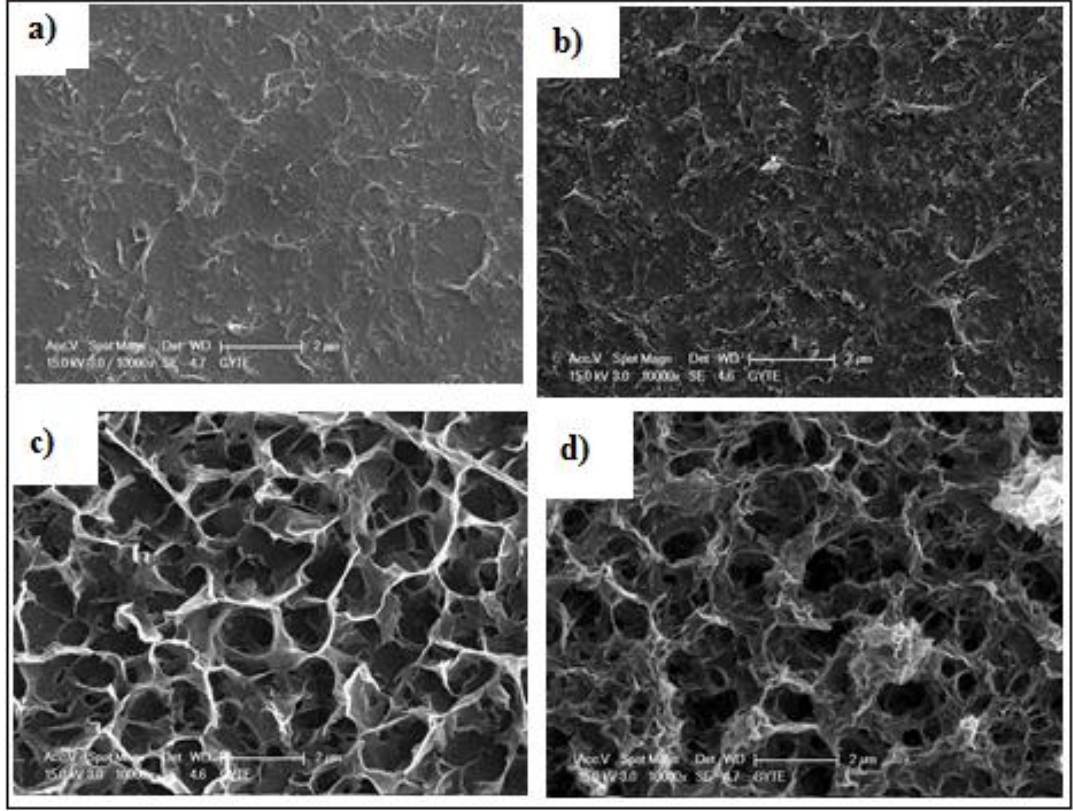
5.1. Giriş

Elektrokimyasal yöntem ile ZnO nano tel oluşumunu etkileyen en önemli faktörlerden biride ZnO nanotellerin büyütüleceği yüzeydir. Bu çalışmada ZnO nano yapılar elektrokimyasal olarak ITO altlık üzerine büyütülmüştür. ITO yüzeyi elektrokimyasal olarak ZnO ince film tohum katmanı kaplandıktan sonra ZnO nano çubuk büyütme işlemi uygulanır. Tohum katmanın kalitesi, morfolojisi ve yapısı üzerinde büyütülecek olan ZnO nano çubukların yapısını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ters tip polimer güneş hücrelerinde kullanılan ZnO nano çubuklar direk ITO üzerine büyütülürse polimer ile ITO arasında bir arayüz oluşur ve buda güneş hücresinin verimini düşürür. ITO yüzeyinin tamamen ZnO ile kaplanarak tek arayüzün polimer/ZnO arasında olması sağlanmadır. Bu sayede daha verimli güneş hücreleri elde edilir[26].Bu yüzden öncelikle tohum katmanın elektrokimyasal olarak büyütme koşulları değiştirilerek bunun ZnO nano çubuk üretimine etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal büyütme süresi ve büyütme çözeltisinin sıcaklığı değiştirilerek bu değişikliklerin ZnO ince film katmanına etkileri araştırılmıştır. ZnO ince filmler ve nano çubuklar üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal büyütme yöntemiyle büyütülmüştür (Şekil 2.6).

5.2. Büyütme Süresinin ZnO İnce Film Katmanına Etkileri

Bu çalışmada ZnO ince filmler elektrokimyasal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Deterjan ve çeşitli alkoller içerisinde titrestirilerek temizlenen ITO (İndiyum kalay oksit) kaplı camlar üzerine elektrokimyasal yöntem kullanılarak ZnO ince filmler çeşitli kalınlıklarda büyütülmüştür. Elektrokimyasal reaksiyon için 25ml saf su içerisine 185mg KCl ve 17,5mg ZnCl₂ eklendi ve 15 dakika manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ITO karşıt elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak Ag/AgCl den oluşan üç elektrotlu sistem çözelti içerisine daldırılarak 0,012mA/cm² sabit akım altında 1000sn, 3000sn, 5000sn ve 7000sn süre ile ZnO ince filmler oda sıcaklığında büyütülmüştür.

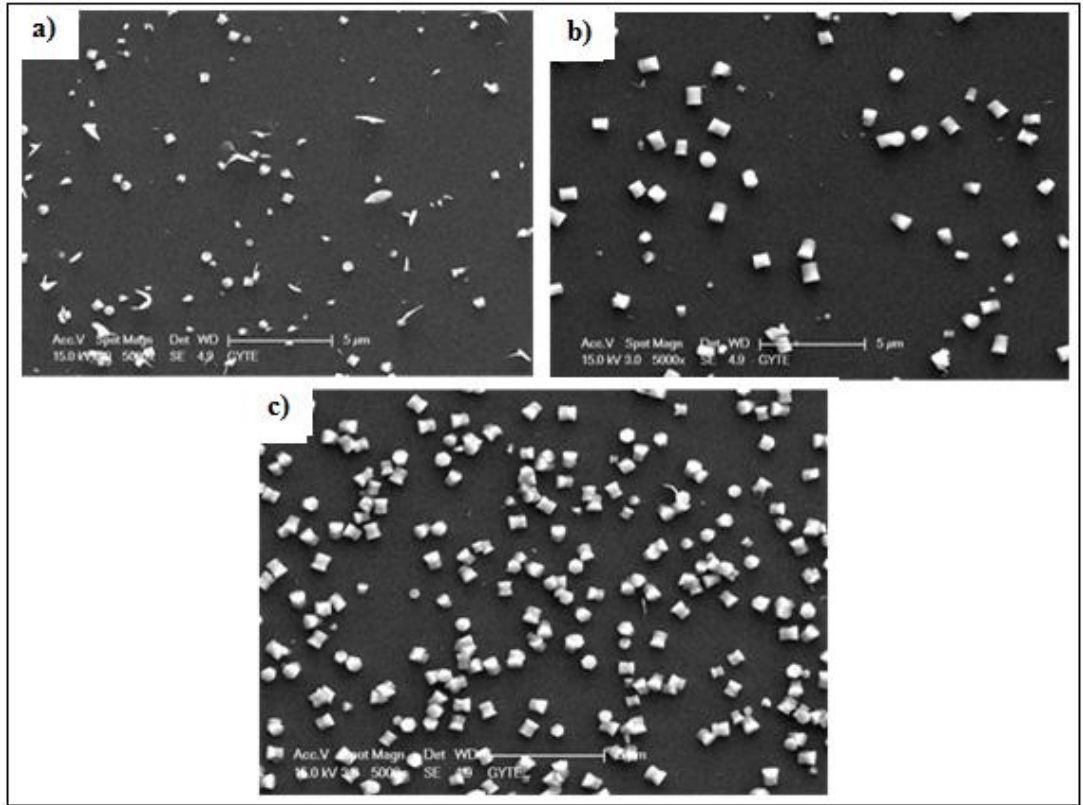
Şekil.5.1’de üretilen ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.1 incelendiğinde işlem süresinin artışıyla ZnO yapısı düzgün bir ince film yüzeyinde nano yaprak formuna dönüştüğü açıkça görülmektedir. ZnO oluşumu süre artışı ile film kalınlığını homojen bir şekilde arttırmayarak yaprak benzeri yapılar oluşmasına sebep olmuştur.



Şekil 5.1: Kaplama süresine göre üretilen ZnO ince filmlerin SEM görüntüleri
a)1000sn, b)3000sn, c)5000sn, d)7000sn

5.3. Büyütme sıcaklığının ZnO İnce Film Katmanına Etkileri

İnce film üretimine ortam sıcaklığının etkisini incelemek amacı ile büyütme sıcaklığı 25 °C den 55°C çıkartılmıştır. 55°C sıcaklık sabit tutularak bir önceki bölümde olduğu gibi büyütme süresi değiştirilmiştir (3000sn, 5000sn ve 7000sn) ve aynı çözelti şartlarında ince filmler büyütülmüştür fakat SEM görüntüleri incelendiğinde ince film yerine bu sıcaklıkta nano silindirlerin oluştuğu görülmüştür. Şekil.5.2’de üretilen nano yapıların SEM görüntüleri görülmektedir.



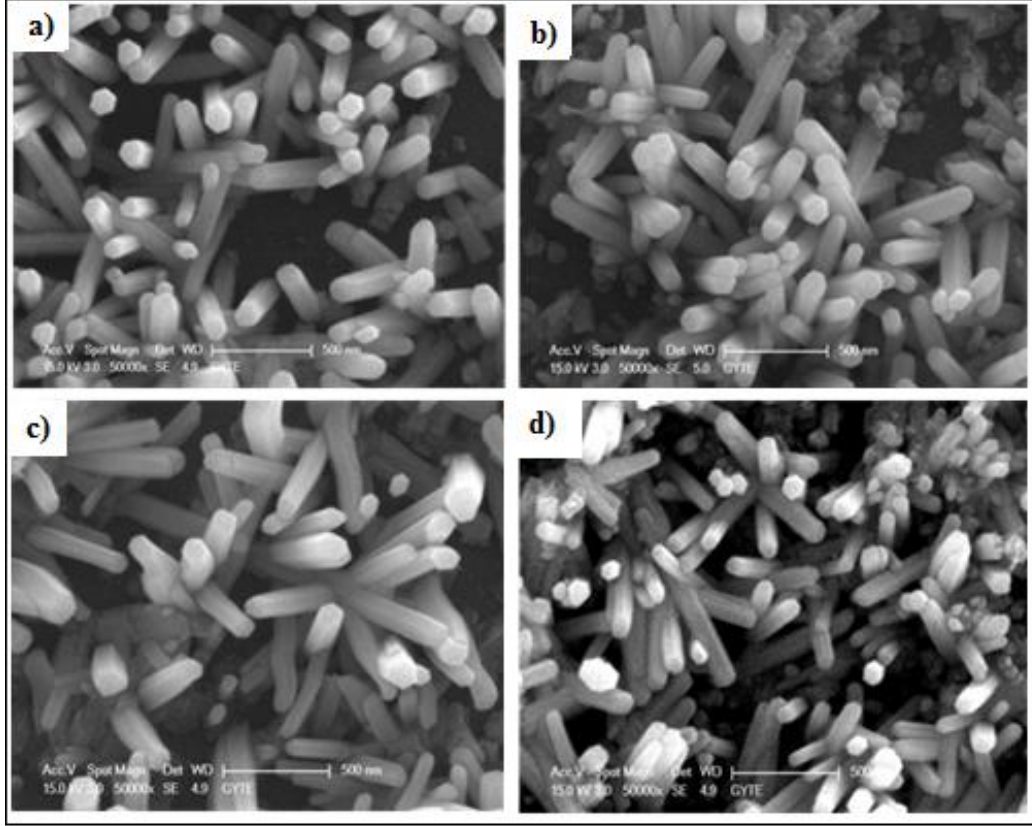
Şekil 5.2: 55°C sıcaklıkta üretilen numunelerin SEM görüntüleri a)3000sn, b)5000sn, c)7000sn

Şekil 5.2 incelendiğinde büyütme süresi arttığında ITO üzerindeki nano silindir sayısının da arttığı görülmektedir. Ayrıca 3000 sn büyütülen örneklerde silindir boyutları ufaktır fakat 5000sn ile 7000sn sürelerde üretilen silindirlerin boyutları neredeyse aynıdır fakat sayıları farklıdır. ZnOH'in ZnO'e dönüşümü için sıcaklık çok önemli bir parametredir ve 40 °C sıcaklığın üzerinde bu işlem çok hızlı ve kolay gerçekleşir. Büyütme sıcaklığı artırılınca ZnO yüzeyde çekirdeklenecek silindirik yapıların oluşması sebep olmuştur.

5.4. ZnO Nano Çubukların Üretimi ve Karakterizasyonu

ZnO nano çubuk üretimi için yine üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Bir önceki bölümde bahsedilen farklı sürelerde hazırlanan ZnO ince film tohum katmanları üzerine sabit katodik potansiyel altında (-1.1V) 3000sn süre ile ZnO nano çubuklar üretilmiştir. Üretim için kullanılan büyütme çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır: 80ml saf su içerisinde 60mg ZnCl₂ ve 40mg KCl çözülerek oda sıcaklığında 15dk karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan çözelti 80 °C sıcaklıkta sabit

tutularak nano çubuk büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen ZnO nano çubukların SEM görüntüleri Şekil.5.3'te görülmektedir.



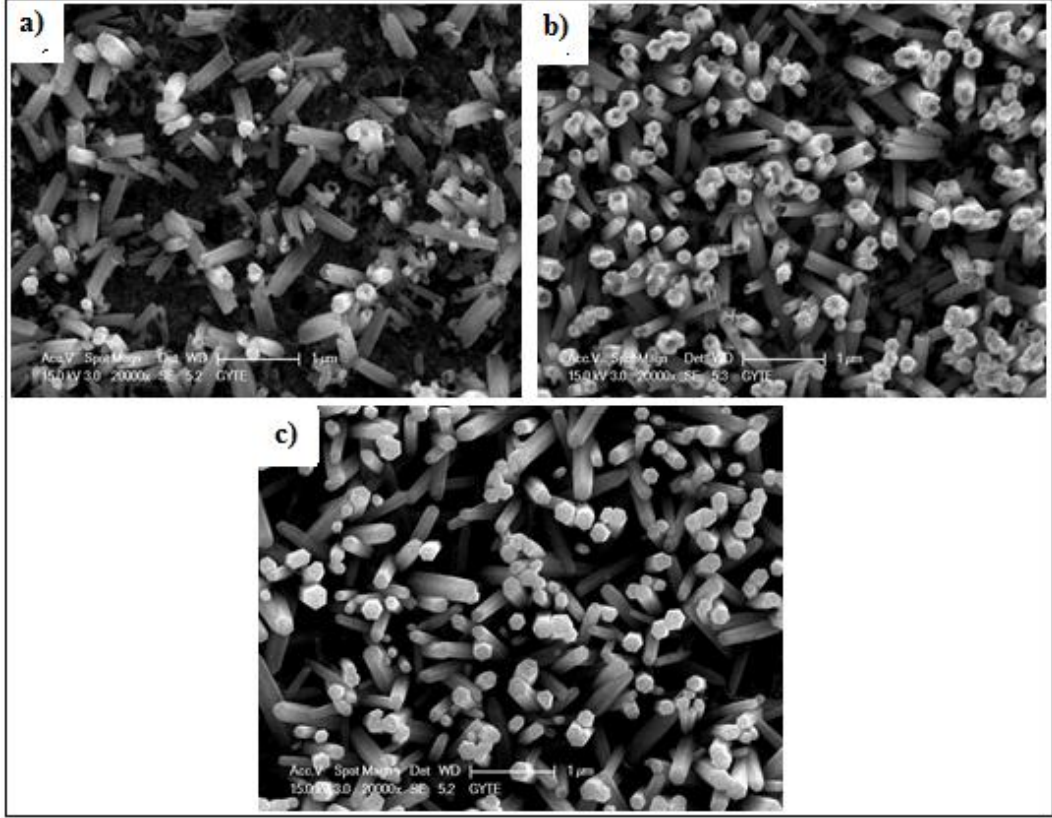
Şekil 5.3: Farklı kalınlıkta üretilen a)1000sn, b)3000sn, c)5000sn, d)7000sn ZnO ince filmler üzerine büyütülen ZnO nano çubukların SEM görüntüleri.

Şekil 5.3'te açıkça görüldüğü gibi farklı sürelerde hazırlanan bütün ZnO tohum tabakalarının üzerinde ZnO nano çubuklar oluşmuştur. Fakat süre arttıkça ZnO nano çubukların kalınlıklarının azaldığı ve dağılımın ve düzenin bozulduğu açıkça görülmektedir. En iyi oluşumun en kısa süre ile üretilen (1000sn) ile üretilen örnek üzerinde olduğu anlaşılmıştır.

5.5. ZnO Nano Tüp Üretim Çalışmaları

ZnO nano tüp üretimi için üretilen ZnO nano çubuklar üretim işleminden hemen sonra çözelti içerisinde hiç çıkarılmadan büyütme için uygulanan potansiyelin tam tersi potansiyel uygulanarak ZnO nano tüpler oluşturulmaya çalışılmıştır. Büyütme için -1.1 V potansiyel uygulanmıştır. Tüp oluşturma için ise

+1V, +0,9 ve +0,8V potansiyeller uygulanmıştır. Oluşan yapıların SEM görüntüleri Şekil.5 4' te verilmiştir. +1V'ta nano tüp oluşumu gözlenmiş fakat tüpler parçalanmıştır. +0,8V ta ise hiç tüp oluşumu gözlenmemiştir. Fakat +9 V'ta nano tellerin ortalarından aşınarak tüplerin oluşmaya başladığı gözlenmiştir.



Şekil 5.4: ZnO nano tüplerim SEM görüntüleri a) +1V, b) +0,9V, c) +0,8V

ZnO nano çubuk oluşmasını sağlayan, ZnO'nun polar ve polar olmayan yüzeyleri farkı aşınma hızınada sahip olmalarından ötürü oluşumunu sağlamıştır. Bu olay 7.bölümde detaylı olarak anlatılmıştır.

ZnO nano tüp üretimi için yapılan ikinci çalışmada nano tüp oluşumu tesadüfi olarak fark edilmiştir. 55 °C sıcaklıkta üretilen ve önceki bölümde bahsedilen nano silindirlere üzerinden 80 °C sıcaklıkta nano çubuk büyütme işlemi -1.1V 3000sn boyunca uygulanmıştır. Bu işlem sonunda görülmüştürki nano tüp şeklinde ZnO'ler yüzeyde oluşmuştur. Fakat çalışmanın geliştirilmesi gerekmektedir.

6. Pd KATKILI ÇİNKO OKSİT NANO ÇUBUKLARIN ITO ALTLIK ÜZERİNE ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLMESİ

6.1. Giriş

Bu bölümde katkısız ZnO ve Pd katkılı ZnO nano çubukların elektrokimyasal yöntem kullanılarak üretilmeleri ve karakterize edilmeleri hakkında çalışmalar yer almaktadır. Pd katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların yapısal karakterizasyonu SEM ve XRD kullanılarak, optik ve elementel karakterizasyonları UV-Vis spektroskopi ve XPS kullanılarak yapılmıştır. Yapısal karakterizasyonda katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip oldukları anlaşılmıştır. Katkı konsantrasyonu arttıkça optik absorpsiyonun kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Üretilen ZnO nano çubukların çaplarının katkı miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir. ZnO nano çubukların bant aralıklarının katkı miktarı ile azaldığı belirlenmiştir.

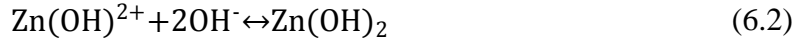
Günümüzde ZnO nano yapılar, nano boyutta teknolojik uygulamalardaki potansiyellerinden ötürü büyük ilgi görmektedir. ZnO direk bant (3.37 eV) geçişine ve büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip bir yarı iletken metal oksit malzemedir [84]. ZnO; güneş pilleri, sensörler, ışık yayan diyotlar, lazerler, foto elektrokimyasal hücreler gibi birçok uygulama alanına sahiptir [85]-[88]. Son zamanlarda nano yapraklar, nano tüpler, nano çubuklar, nano kemerler ve dört ayaklı yapılar gibi çeşitli formlara sahip ZnO nano yapılar üretilmektedir [89]-[93]. Şablon-destekli [94], buhar-sıvı-gaz (VLS) [95] ve elektro döndürme (ES) [96] gibi teknikler ZnO nano çubuk üretimi için kullanılmışlardır. Kolay ve ucuz üretimin yanında büyük alanlarda seri üretim gibi olanaklar sağlamasından ötürü metal oksit nano yapıların elektrokimyasal üretimi birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır [97],[98]. Elektrokimyasal büyütme işleminde reaksiyon süresi, elektrolitin molar oranı ve reaksiyon sıcaklığı ile metal oksit nano yapıların morfolojik yapısı ve kalınlıkları kolaylıkla kontrol edilebilir. Fakat bu yöntem ile ZnO üretimindeki ana zorluk ZnO nun tekrarlanabilir ve yüksek verimli bir şekilde katkılanabilmesinin eksikliğidir [99],[100]. ZnO nano yapıların opto-elektronik özelliklerinin geliştirilmesi için en iyi yollardan biri ZnO nano yapıların Ga, Pd, Al, Mn, Cu, Co,

Ni, Mg gibi çeşitli metaller ile katkılanmasıdır [101]. ZnO nano çubukların çeşitli metaller ile katkılanması, bu yapıların iletkenliğini oldukça etkilemektedir. Katkılama işlemi Zn atomlarının metal iyonları ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Katkı iyonlarının elektronegatifliği etkili bir katkılama işlemi için oldukça önemli bir parametredir. N-tipi katkılama için grup-III ve grup-VII elementleri, p-tipi katkılama için ise grup-V ve grup-I elementleri katkı maddesi olarak kullanılabilir [102]. Opto-elektronik uygulamalarda araştırmacılar valans banttaki iletkenlik bandına elektronların uyarılması için 1,7-3,1 eV aralığında bir foton enerjisine ihtiyaç duyarlar ve bant aralığının 2 eV'un altında olması anahtar bir öneme sahiptir [103]. ZnO geniş bant aralığına sahip olması ZnO nun bant aralığından daha düşük enerjiye sahip foton absorpsiyonunu engeller ve ZnO ile üretilen opto-elektronik cihazların verimini düşürür. Fakat bu dezavantaj çeşitli yollar ile bant aralığının azaltılması ile elemine edilebilir. Bu yollar kristal yapıda çeşitli kusurlar oluşturmak (katkılama işlemi) veya oksijen boşluklarının sayısını arttırmak olabilir [104],[105]. ZnO nun Pd ile katkılanması katalitik özelliklerinden ötürü ZnO nano yapıların gaz algılama özelliklerini geliştirmektedir [106]. ZnO atmosferdeki birçok gaza karşı hassas olduğu için seçicilik özelliği zayıftır ve gazları bir birinden bu malzeme ile ayırtmak zordur. Bu özellik ZnO nun katkılanması ile geliştirilebilir. ZnO 4d elektronlarına sahip Pd ile katkılandığı zaman Pd iyonları kristal örgü içinde yeni safsızlıklar oluşturur ve bu sayede ZnO nun gazlara karşı seçiciliği artar özellikle hidrojen algılaması oldukça gelişir [107]. Örneğin, Doet ve grubu ZnO nano parçacıkların hidrojen algılama özellikleri ve foto lüminesans özellikleri üzerine çeşitli araştırmalar yapmışlardır [108]. ZnO nano yapılar elektrokimyasal yöntem ile günümüze kadar birçok grup tarafından üretilmelerine rağmen bu güne kadar Pd katkılı ZnO nano çubukların sadece elektrokimyasal yöntem kullanılarak üretilmeleri hakkında hiçbir çalışma yoktur. Bu çalışmada Pd katkılı ZnO nano yapılar ZnO ince film kaplı ITO elektrotlar üzerine sadece elektrokimyasal yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Pd katkılamasının ZnO nun optik özellikleri, kristal yapısı, morfolojik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

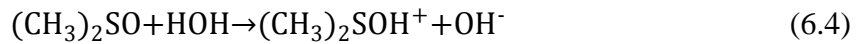
6.2. Sonuçlar ve Yorum

6.2.1. Pd Katkılı ve Katkısız ZnO Nano ubukların Elektrokimyasal Yöntem ile Üretilmesi

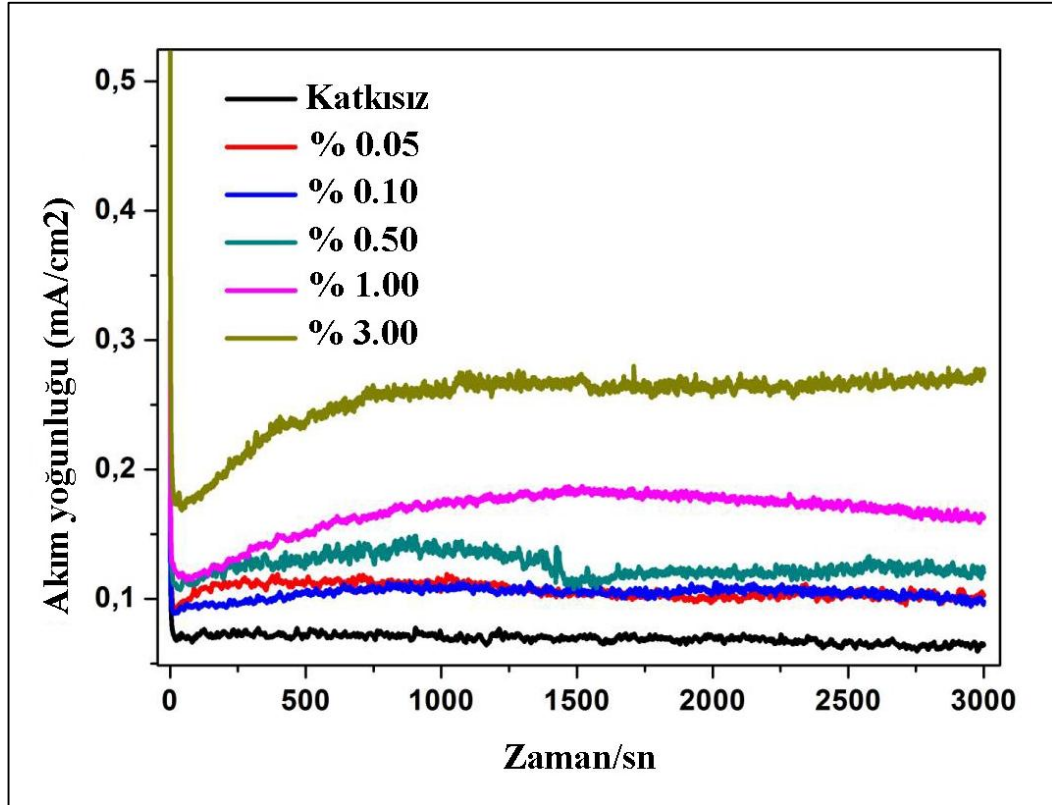
Pd katkılı ve katkısız ZnO nano ubuklar ZnO ince film kaplı ITO altlıklar üzerine elektrokimyasal büyütme tekniği ile üretilmiştir. ZnO nanoçubukların elektrokimyasal büyüme mekanizması iki kısma ayrılır; bunlardan ilki kimyasal işlem diğeri ise elektrokimyasal işlemdir [109]. İlk olarak altlık yüzeyinde ya da civarında oksijen indirgenmesi meydana gelir daha sonra hidroksit iyonları oluşur. Zn²⁺ iyonları ve OH⁻ iyonları ZnOH oluşumunu sağlar ve daha sonra bu sıcaklık 40 derecenin üzerine çıktığında ZnO' e dönüşür. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir [110].



Elektrokimyasal büyütme işlemi sırasında uygulanan potansiyel ZnO nano çubuk oluşumuna oldukça katkı sağlar çünkü uygulanan potansiyel sayesinde büyütme çözeltisi içinde OH⁻ iyonları oluşumu gerçekleşir. Bu çalışmada düşük büyütme potansiyeli (-0.9 V) uygulanmıştır çünkü büyütme çözeltisi DMSO kullanılarak hazırlanmıştır. DMSO reaksiyon ortamında OH⁻ iyonlarının kaynağı gibi davranır bu olay aşağıdaki reaksiyonda özetlenmiştir [106].



OH^- iyonlarının ortamda artması ZnO nun çekirdeklenmesini hidroksilasyon reaksiyonu ile arttırabilir [111]. Bu çalışmada homojen bir şekilde Pd katkılanmış ZnO nano çubukların ITO altlıklar üzerine yüksek katkılama oranlarında bile hojenliğini koruyacak şekilde üretebilmeyi hedefledik. Bu sebepten ötürü düşük çalışma potansiyeli DMSO nun kullanıldığı bir büyütme çözeltisi ortamında uygulanmıştır.



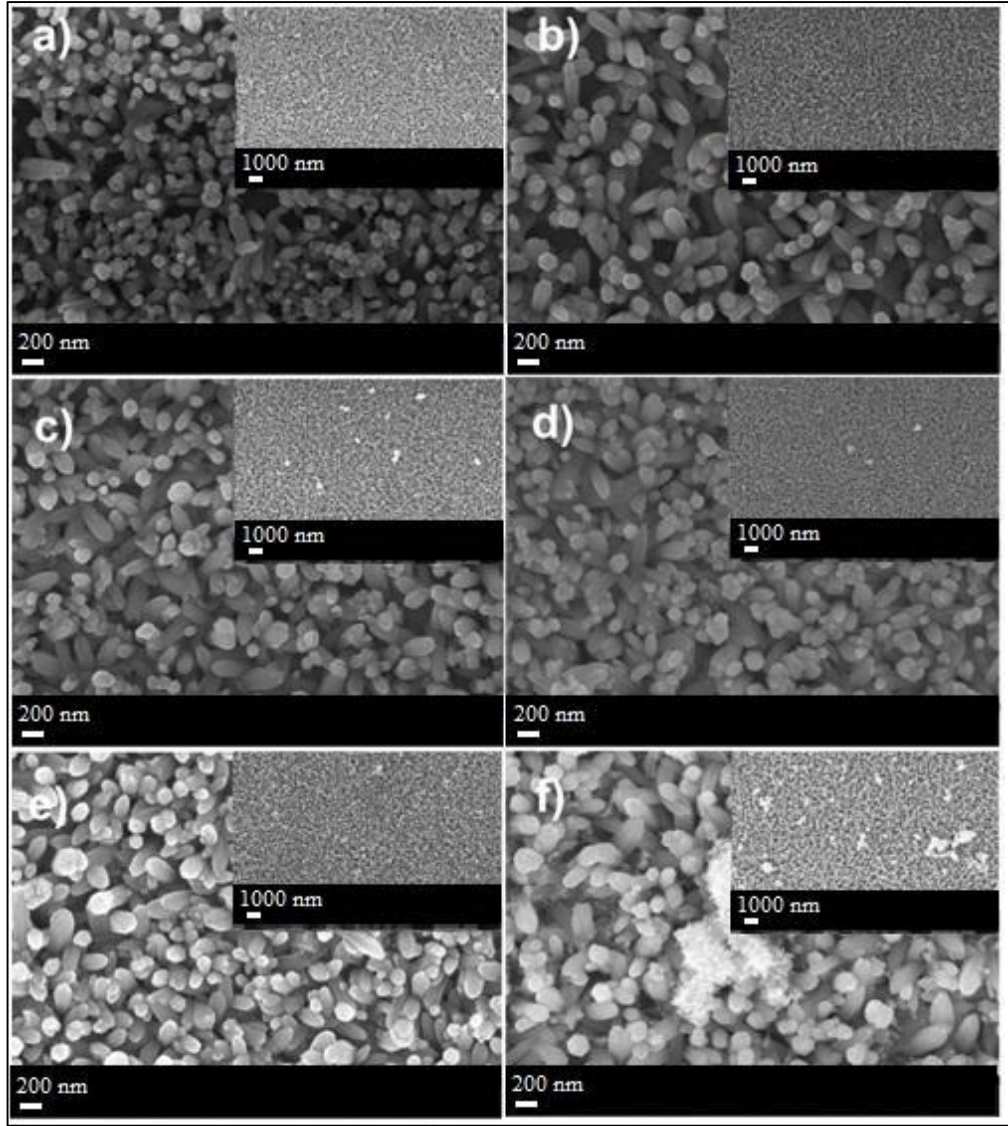
Şekil 6.1: ZnO ince film kaplı ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen Pd katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların elektro kimya işlemi sırasında alınan akıma karşı zaman grafikleri.

80 °C sıcaklıkta ve -0.9 V sabit katdik voltaj altında ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülen ZnO nano çubukların akım-zaman grafikleri Şekil 6.1'te verilmiştir. İlk birinci dakikada akımın keskin düşüşü şekilden açıkça görülmektedir. Bunun sebebi altlık yüzeyinde ZnO kristallerinin çekirdeklenmesi esnasın yüzey direncinin artmasıdır. Keskin akım azalmasından sonra akımın ilk 5 dk için yükselmesi beklenirken katkısız örnek için sabit kalmıştır çünkü uygulanan potansiyel düşüktür. Düşük kaplama voltajı ZnO nano çubukların oluşma hızını da düşürecektir bu yüzden akım sabit kalmıştır. Fakat Pd iyonlarının büyütme çözeltisindeki miktarı

arttıkça akımın sistematik bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu davranışın sebebi reaksiyon ortamındaki Pd iyonlarının ZnO nano çubuklarının elektro-katalitik özelliklerinin geliştirmesi olabilir.

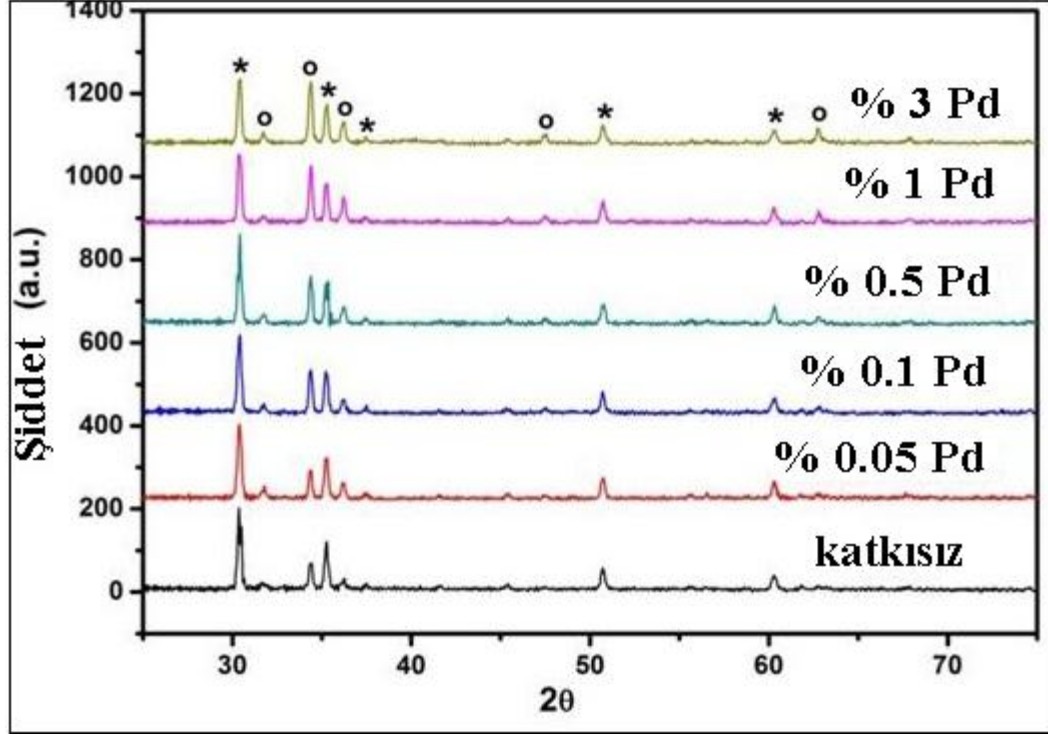
6.2.2. Pd Katkılı ve Katkısız ZnO Nano Yapıların Morfolojik ve Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı Pd katkı oranlarına sahip elektrokimyasal yöntem ile ZnO ince film kaplı ITO altlık üzerine büyütülen ZnO nano çubukların SEM resimleri Şekil 6.2 de verilmiştir. Katkı oranını kontrol edebilmek için büyütme çözeltisi içine katılan Pd-asetat oranı 3.5×10^{-6} M'dan 2×10^{-4} M'a kadar değiştirilmiştir. Çok düşük katkı oranından çok yüksek katkı oranına kadar başarılı bir şekilde katılama yapılmıştır. Şekil 6.2 (a) da katkısız ZnO nano çubukların SEM resmi görülmektedir. Şekil 6.2 (b), (c), (d), (e) ve (f) sırasıyla %0.05, % 0.1, % 0.5, 1 %, ve % 3 katkı oranlarında Pd katkı ZnO nano çubukların SEM resimleri görülmektedir. Numunelerin SEM resimlerinden açıkça her katkı oranında hatta en yüksek katkı oranında bile ZnO nun nano çubuk formunda üretilmesi başarılmıştır. Büyütme çözeltisi içindeki Pd iyon konsantrasyonu arttıkça ZnO nano çubuk formunda ufak değişiklikler gözlenmiştir. Pd katkısı ile ZnO nano çubukların çaplarının katkı oranı arttıkça arttığı gözlenmiştir. Şekil 6.2'de açıkça görüldüğü gibi katkısız ZnO nano çubukların çapı 100 nm civarındayken % 3 katkı ZnO nano çubukların boyu 200nm civarındadır. Buradan ZnO oluşum hızının büyütme çözeltisine Pd iyonu eklendiğinde arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonucu Şekil 6.1 deki akım zaman grafiğide desteklemektedir.



Şekil 6.2: ZnO nano çubukların SEM görüntüleri a) katkısız, b)%0.05, Pd katkılı, c)%0.1 Pd katkılı, d)%0.5 Pd katkılı, e)%1 Pd katkılı, f)%3. Pd katkılı ZnO nano çubuklar.

Katkısız ve Pd katkılı ZnO nano çubukların kristal yapısı X ışını kırınım (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. XRD grafikleri Şekil 6.3 te verilmiştir. ZnO' nun kırınım pikleri 31.6° , 34.3° , 36.1° , 47.4° and 62.7° açılarında "o" işareti ile gösterilmiştir. Bu açılar bütün katkısız ZnO ve Pd katkılı ZnO lar için (100), (002), (101), (102) and (103) kristal düzlemlerini işaret etmektedir ve bütün numunelerde görülmektedir. Buradan ZnO'lerin hegzagonal wurtzite yapıda oldukları anlaşılmaktadır (JCPDS kart no. 36 – 1451). Şekil 6.3'te görülen XRD grafiklerinde gözlenen 5 farklı ITO piki " * " işareti ile gösterilmiştir. Başka bir pik gözlenmemiştir ve PdO kristal pikine de rastlanmamıştır. Bu Pd iyonlarının ara yerde kalmayıp ZnO kristal örgüsüne yerleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.3: ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülmüş katkısız ve Pd katkılı ZnO nano çubukların XRD grafikleri (*: ITO, o: ZnO).

6.2.3. Pd katkılı ve Katkısız ZnO nano yapıların Optik Özelliklerin İncelenmesi

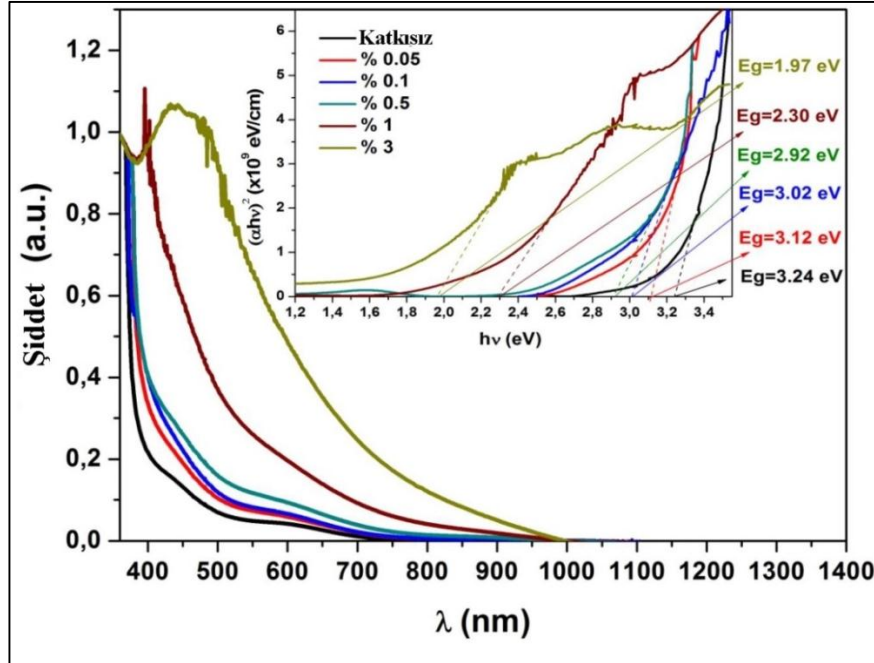
Pd katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların optik absorpsiyon özellikleri Şekil 6.4'te verilmiştir. Absorpsiyon katsayısına karşı uygulanan ışığın enerji grafiği her katkı konsantrasyonu için çizilmiş ve Şekil 6.4 içinde verilmiştir. Absorpsiyon spektrumunun yatay olarak kaydığı gözlenmiştir. Bu bant aralığının değiştiğini gösterir. Absorbansın katkı oranı arttıkça daha büyük dalga boylarına kaydığı Şekil 6.4'ten açıkça görülmektedir, bu olay kırmızıya kayma (red-shift) olarak adlandırılır. Pd katkısıyla ZnO'lerin absorpsiyonlarında artma görülmektedir. Bu davranışın nedeni Pd iyonlarının oluşturduğu kusur enerji seviyelerinin ZnO bant aralığının içine girmesine dayandırılabilir. Absorpsiyon eğrisi katkı oranı arttıkça görünür bölgeye doğru keskin bir şekilde kaymaktadır. Bu kayma literatürde yapılan bazı çalışmalarda ZnO içine Cu iyonu katkılандığında [112] ve Co[113] iyonu katkılандığında da gözlenmiştir. Absorpsiyonun kırmızıya kayması katkı iyonlarının lokalize olmuş d elektronları ile ZnO nun bant elektronları arasında oluşan etkileşim ile açıklanabilir.

Yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisi optik absorpsiyon kullanılarak hesaplanabilir. Absorpsiyon basit olarak valans banttaki elektronun iletkenlik

bandına ışıkla etkileşerek aktarılması ($\text{Pd}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Pd}^{3+} + e^-$) olarak ifade edilebilir bu yüzden bant aralığı enerjisi ile direk ilgilidir. Absorpsiyon katsayısı (α) ve gelen foton enerjisi arasındaki ($h\nu$) ilişki aşağıdaki denklemdeki gibi izinli direk geçişler için ifade edilir.

$$(\alpha h\nu) = A \times (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (6.5)$$

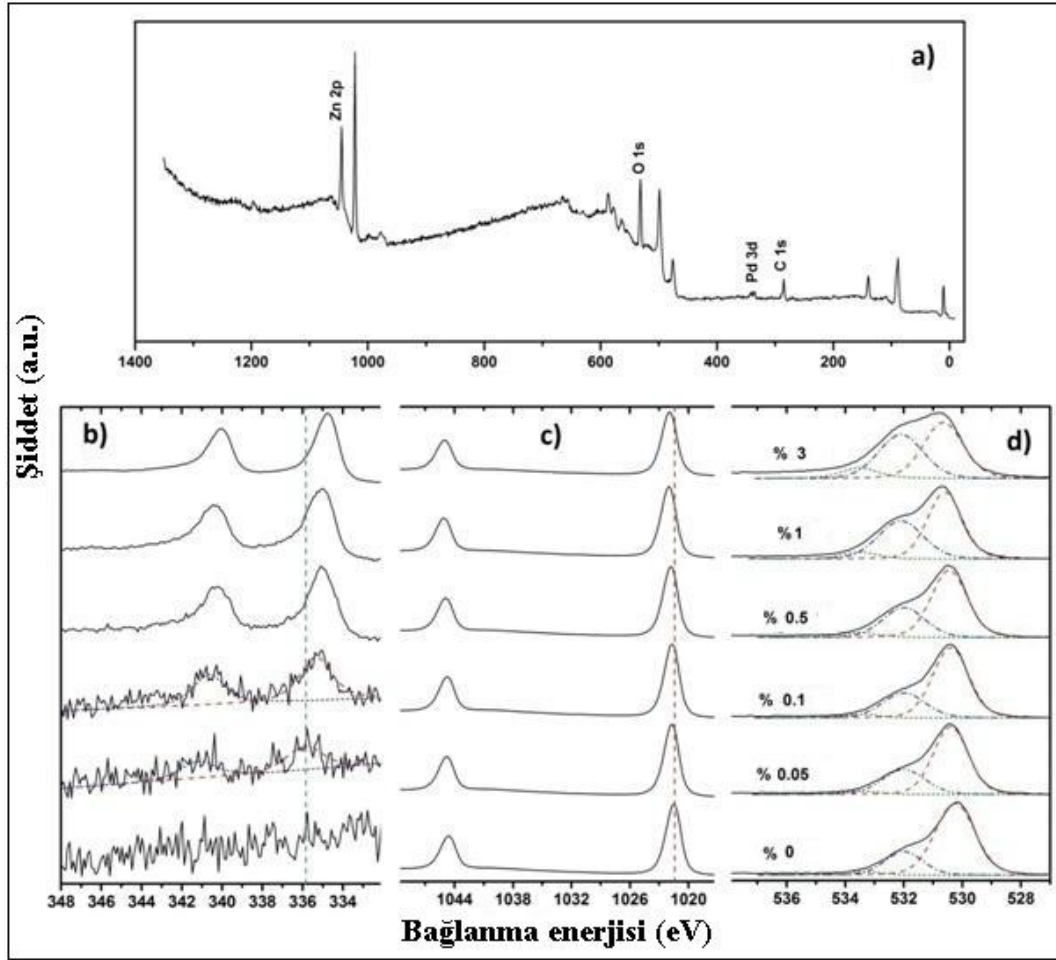
Burada; A: sabittir, E_g : bant aralığı, ν : fotonun frekansı, ve h: Planck sabitidir. Bu denklem $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği çizildiği zaman eğrinin $h\nu$ eksenini $\alpha=0$ olduğu noktada kestiği yer bant aralığı enerjisini verir (Şekil 6.4) ve bant aralığı katkısız ZnO için 3.24 eV olarak bulunmuştur. Şekil 6.4'ten açıkça görüldüğü gibi Pd katkısı arttıkça bant aralığı azalarak % 3 katkı oranında 1.97 eV'a kadar düşmüştür.



Şekil 6.4: Pd katkılı ve katkısız ZnO nano çbukların UV–vis analizi.

6.2.4. Pd Katkılı ve Katkısız ZnO Nano Yapıların XPS Analizi

Pd katkılı ZnO nano yapıların elemental kompozisyonu XPS spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 6.5 (a)'da % 1 Pd katkılı ZnO nano çubuk için XPS spektrumun genel hali verilmiştir ve spektrumdan Zn, O, Pd ve karbon varlığı anlaşılmıştır. Şekil 6.5 (b), Şekil 6.5 (c) ve Şekil 6.5 (d) grafiklerinde farklı Pd katkısı içeren örnekler için sırasıyla Pd3d, Zn2p ve O1s için XPS spekturumları verilmiştir. Beklendiği gibi katkısız ZnO nano çubuklar için herhangi bir Pd 3d5/2 kor seviyesinin bağlanma enerji pikine rastlanmamıştır, % 0.05 Pd katkılı örnek için Pd 3d5/2 piki 335.8 eV bağlanma enejsisi pozisyonunda gözlenmiştir ve katkı oranının artması ile Pd 3d5/2 pik pozisyonunun 335.8 eV' tan 334.7 eV' a kadar azaldığı Şekil 6.5. (b) den açıkça görülmektedir. Pd (~335 eV), PdO (~336 eV), PdO2 (~337.5 eV) ve PdO3 (~337.5 eV) yapılarının XPS spektrumu üzerine yapılan daha önceki çalışmalardan Pd 3d5/2 pik pozisyonunun 335 eV' tan daha yüksek bir değerde olduğu anlaşılmıştır [114]-[121]. Bizim çalışmamızda Pd 3d5/2 pik pozisyonunun azalması ZnO karistal örgüsüne Pd katkılanması ve bu katkının Pd_xZn_{1-x}O bileşiği şeklinde olmasına dayandırılabilir. Bunun yanında katkısız ZnO için Zn 2p3/2 pik pozisyonu yaklaşık 1021.5 eV değerinde çıkmaktadır ve bu değer Zn⁺² valans durumuna karşılık gelmektedir [122]-[124] ayrıca bu değer Pd katkısı ile 1021.5 ten 1022 eV değerine kaymaktadır.



Şekil 6.5: XPS spektrumları a) % 1 Pd katkılı ZnO için genel spektrum; Pd katkılı ZnO nano çubukların Pd konsantrasyonuna bağlı b) Pd3d; c) Zn 2p ve d) O 1s spektrumları.

Benzer şekilde Zn 2p_{1/2} pik pozisyonunda Pd katkısı ile 1044.6 dan 1045.1 eV değerine kaymaktadır (Şekil 6.5 (c)). Bu kayma ZnO kristal örgüsündeki Pd katkısına işaret etmektedir. Belirtilen örnekler için Pd3d ve Zn2p pik pozisyonları tablo 1’de özetlenmiştir. Diğer taraftan bütün örneklerdeki O1s için bağlanma enerjisi pikleri, Şekil 6.5 (d) görüldüğü gibi üç pik içerir. 530.3 eV değerindeki pik ZnO ve PdO’ nun örgü oksijenleri (O_L) ile yakından alakalıdır [115],[122],[84]. Bu yüzden ZnO örgü oksijenleri ile PdO örgü oksijenlerini birbirinden ayırmak oldukça zordur çünkü O1s için pik pozisyonu her iki oksit içinde neredeyse aynıdır. 532.0 eV ve 533.5 eV pikleri yüzey hidroksil gruplarının oksijenlerinden (O_H) [124],[126] ve kimyasal olarak yüzeye tutunan oksijenlerden (O_C) kaynaklanan piklerdir [124],[126]. Metal oksitlerin yüzeydeki hidroksil grupları özellikle fotokatalitik uygulamalar gibi uygulamalar için kritik bir öneme sahiptir. Yüzey hidroksil gruplarının oksijen oranı ZnO nano çubuklardaki Pd katkısı ile iyileştirilir. Benzer

bir şekilde Chang ve çalışmaları arkadaşları hidrotermal yöntem kullanarak Pd ile modifiye edilmiş ZnO örnekler sentezlemişlerdir ve ZnO nun Pd modifikasyonu yüzey hidroksil gruplarını etkilediğini görmüşlerdir [127]. Numunelerin kristal örgüsündeki farklı oksijen tiplerinin oranını hesaplamak için, O1 piki çoklu gaussians ve oksijen oranları kullanılarak üç eğri ile fit edilmiştir ve bu değerler tablo 6.1’de özetlenmiştir. Yüzey hidroksil oranının Pd katkısı artışı ile % 22.7 den % 42 ye yükseldiği açıkça görülmektedir.

Tablo 6.1: Farklı Pd oranlarında katkılanmış ZnO nano çubukların XPS spektrumunda Pd 3d, Zn 2p ve O1s için hesaplanmış ve deneysel bağlanma enerji sonuçları. Bağlanma enerjileri ve farklı tip oksijen oranları O1s XPS spektrumundan çoklu gaussians’ dan hesaplanmıştır.

Samples	Pd 3d (eV)		Zn 2p (eV)		Lattice oxygen(O _L)		Hydroxyl oxygen(O _H)		Chemisorbed oxygen (O _c)	
	5/2	3/2	3/2	1/2	BE(eV)	Ratio%	BE(eV)	Ratio%	BE(eV)	Ratio%
0	-	-	1021.5	1044.6	530.3	73.8	532	22.7	533.5	3.5
0.05%	335.8	341.1	1021.6	1044.7	530.4	68.4	532	28.1	533.5	3.5
0.1%	335.2	340.6	1021.7	1044.8	530.4	66.6	532	29.8	533.5	3.6
0.5%	335	340.3	1021.8	1044.9	530.5	62.6	532	32	533.5	5.4
1%	335	340.3	1022	1045	530.6	54.2	532.1	40	533.5	5.8
3%	334.7	340	1022	1045.1	530.6	44.5	532.1	41.9	533.5	9.6

6.2.5. Sonuçlar

Bu çalışmada katkısız ve Pd katkılı ZnO nano çubuklar geniş alan üretimine imkan veren elektrokimyasal yöntem kullanılarak üretilmişlerdir. ZnO’in Pd iyonları ile katkılanması elektrokatalitik özelliklerini iyileştirmiştir. Katkı oranının artması ile ZnO nano çubukların boy ve çaplarında artış gözlenmiştir bu gözlem elektrokimyasal kaplama hızının akım-zaman grafiği ile desteklenmiştir. XRD ölçümlerinden katkılı ve katkısız ZnO nano çubukların c-ekseni boyunca mükemmel yönelim gösterdikleri ve hegzagonal wurtzite yapıda oldukları anlaşılmıştır. Katkı konsantrasyonu artışı absorpsiyon eğrisinde kırmızıya kaymaya neden olduğu

gözenmiştir. ZnO nun bant aralığı katkı konsantrasyonun artışı ile 3.24 eV tan 1.97 eV değerine azaldığı görülmüştür. Diğer taraftan Pd katkısı sadece ZnO nun bant aralığını etkilememiştir bunun yanında yüzey hidroksil gruplarının miktarında etkilemiştir. Pd katkı oranındaki artış ZnO nun yüzey hidroksil içeriğini iyileştirir. Bu sayede Pd katkılı ZnO nano çubuklar fotokatalitik ve sensör uygulamaları için daha uygun hale gelmişlerdir.

7. MEMS CANTİLEVER ÜZERİNE ZnO NANO ÇUBUK BÜYÜTÜLMESİ VE GAZ SENSÖRÜ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

7.1. Giriş

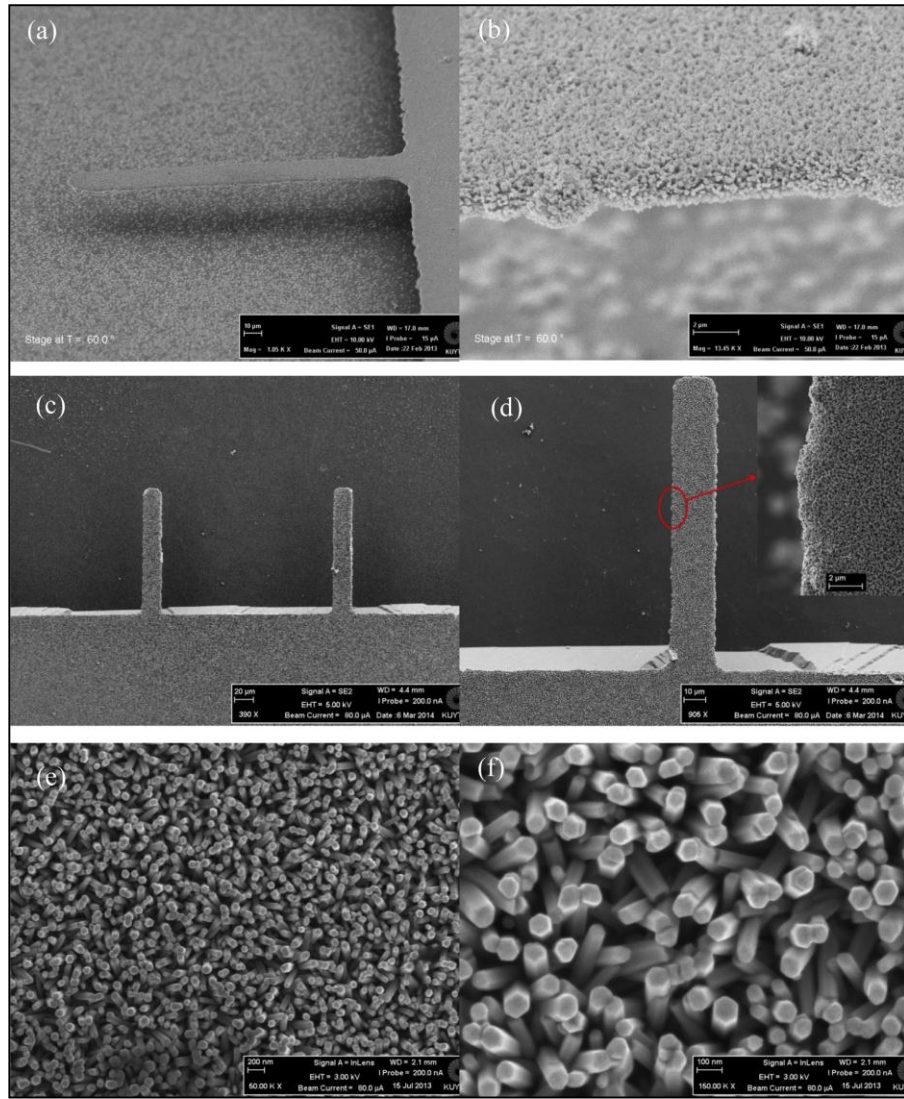
Bu bölümde nikel MEMS cantilever üzerine yeni, bir boyutlu (1D) ZnO nano çubukların ve nano tüplerin üretim metodu ve algılama performansı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Nano yapıların ve cantileverlerin üretimi için basit ve ucuz yöntemler olan standart litografi, elektrokimyasal büyütme ve kimyasal aşındırma işlemleri kullanılmıştır. Bir boyutlu ZnO nano yapılar biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için algılama alanını arttırmaktadır. Çeşitli uçucu organikler için gerçek zamanlı sensör sisteminde deneyler gerçekleştirilmiştir. Ni mikrocantilever yapılar hiçbir sinyal üretmezken ZnO nano yapı kaplı örnekler iyi bir duyarlılık ve tekrarlanabilir değişiklikler sergilemişlerdir. Bütün bunların yanında nano tüp kaplı örnekler nano çubuk kaplı örneklere göre 10 kat daha fazla hassasiyet sergilemişlerdir. Bu olay ZnO nano tüplerin nano çubuklardan daha fazla algılama alanına sahip olmaları ve daha fazla yüzeysel oksijen boşluklarına sahip olmalarından ötürü daha geniş etkin yüzey alanına sahip olmalarına bağlanabilir. Testler manyetik uyarıcı ve optik algılamanın kullanıldığı rezonans frekansına yakın dinamik modu kullanılarak yapılmıştır. İşlem fazının kararlılığı ve dietilamin (DEA) için ZnO nano tüp kaplı cantileverlerin algılama limiti sırasıyla 0.02° ve 10 ppm (milyonda bir birim) değerinin altındadır. ZnO nano yapı kaplı cantilever lerin uçucu organik sensör uygulamaları için iyi bir potansiyeli özelliğe amin grupları için olduğu ortaya çıkmıştır. mikro ve nano cantilever ler kütle değişimine karşı sıra dışı hassasiyetlerinden ötürü kimyasal ve biyolojik sensör uygulamaları için bir çok grup tarafından araştırılmıştır [128]-[134]. Mikrocantileverler özellikle uçucu organik sensörü olarak üzerlerine algılayıcı katman olarak ince film polimerlerin ve ya ince film anorganik malzemelerin kaplandığı sistemlerde kullanılmışlardır [135]-[145]. Çalışmaların çoğu bu bağlamda kütle duyarlı gaz sensörleri için polimer kullanımına yönelmiştir ve anorganik algılayıcı katman kullanımı konusunda yeterli çalışmalar yoktur. Kütle duyarlı mikro-nano mekaniksel sensörler için: minimum algılanabilir kütle, düşük konsantrasyon algılaması, sensör cevap süresi, seçicilik gibi önemli

algılama parametreleri vardır. Nano mekaniksel cantileverlerin mutlak kütle duyarlılıkları tek bir molekül seviyesine kadar gözlenmiştir [146]-[149]. Fakat tek molekül algılaması için analitin yüksek konsantrasyonda olması gerekmektedir çünkü aktif yüzey alanı çok azdır [148],[150]. Düşük gas konsantrasyon tespiti ve hızlı tepki süresi elde etmek için hacmiyle kıyaslandığında büyük yüzey alanına sahip nano yapıdaki malzemeler mikrocantileverlerin üzerine kaplanarak aktif sensör alanı oluşturulmuştur. [151]-[154]. Ruan ve grup arkadaşları bu amaç için mikrocantilever üzerine karbon nano tüp ağı sentezlemişlerdir [151]. Yüzey alanının artmasıyla hızlı gaz algılanması ve gas tespit limitinin geliştirilmesinin sağlandığını ortaya çıkarmışlardır. Bu bölümde anorganik molekül olarak ZnO nano yapıların nikel mikrocantilever üzerinde nano çubuk ve nano tüp formunda büyütülerek elde edilen yapı yeni kimyasal sensör malzemesi olarak önerilmiştir. ZnO nano çubukların büyütmesi için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Elektrokimya işleminden sonra kimyasal aşındırma yöntemi kullanılarak ZnO nano çubuklar nano tüp haline dönüştürülmüştür. Bunların yanında uçucu organiklere karşı oda sıcaklığında sensör ölçümleri özel bir sistem için kontaklı optik okuyucu kullanılarak incelenmiştir.

7.2. ZnO Nanoçubukların Üretimi ve Yapısal Karakterizasyonu

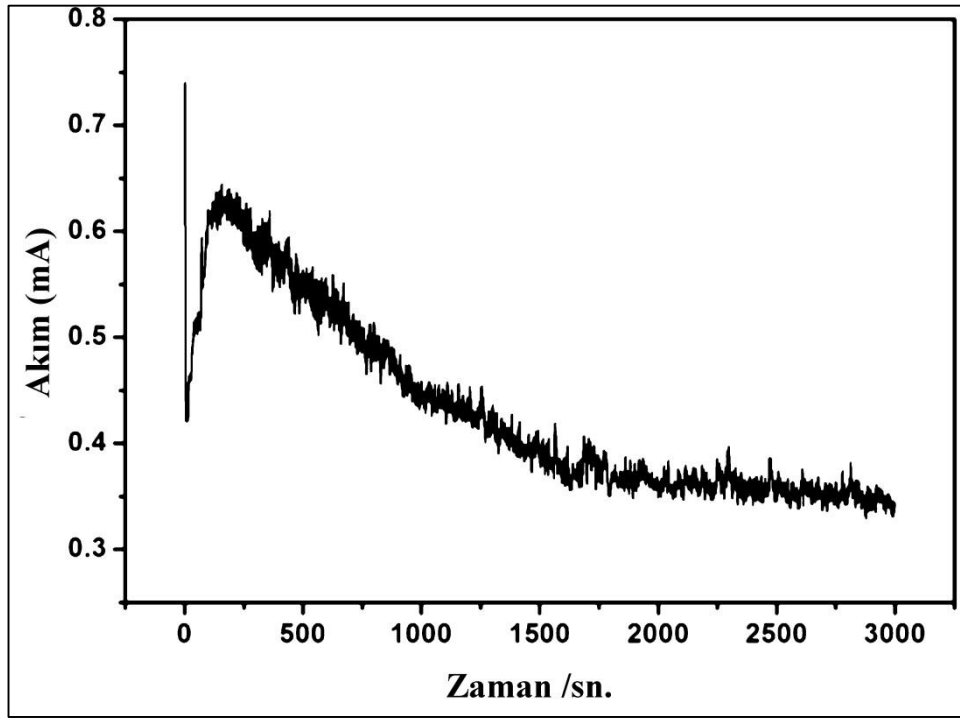
ZnO nano yapılar başarılı bir şekilde Ni mikrocantilever üzerine elektrokimyasal yöntem kullanılarak 80 °C sıcaklıkta herhangi bir ZnO tohum katmanı kullanılmadan üretilmiştir. Şekil 7.1 cantilever üzerine büyütülen ZnO nano yapıların SEM görüntülerini vermektedir. Şekilde açıkça görüldüğü gibi Ni cantilever üzerine tohum katmanı kullanılmadan ZnO nano yapılar oldukça homojen bir şekilde ve bütün cantilever yapısını saracak şekilde büyütülmüştür. SEM resimlerinin tepeden görünüşü farklı büyütme oranlarında incelendiğinde ZnO nano yapıların iyi hizalanmış ve altıgen yapıya oldukları görülmektedir. ZnO nano çubukların çap ve boyları yaklaşık olarak sırasıyla 100nm ve 1 mikrometredir. Elektrokimyasal büyütme mekanizması ZnO için 5. bölümde anlatılmıştır burada da aynı büyütme yöntemi uygulanmıştır. Büyütme işlemi için 80 °C sıcaklıkta 3 elektrotlu sistemde ve -1.1 V katodik potansiyel altında gerçekleştirilmiştir. Burada ZnO tohum tabakası kullanılmamıştır. Tohum tabakası elektrokimyasal büyütülerek bunu üzerine

ZnO nano çubuk büyütme işlemi cantileverler için denenmiş fakat başarısız olunmuştur. ZnO nano çubuklar elektrokimyasal olarak Ni cantileverler üzerine büyümemiştir. Bunun üzerine tohum tabakası atılmadan ZnO nanoçubuk elektrokimyasal olarak Ni cantilever üzerine büyütme çalışılmış ve oldukça başarılı olunmuştur. ZnO nano çubukları bu mikrocantilever sistemine adapte etmenin kritik noktası elektrokimyasal büyütme işlemidir. Çünkü bu mekaniksel cantileverlerin hassas yapılarından ötürü üzerlerinde başka bir yöntemle ZnO nano yapı büyütme neredeyse imkansızdır.



Şekil 7.1: ZnO nano çubuk kaplı Ni mikrocantileverlerin SEM görüntüleri. a) 1,000 x ve b) 1,300 x büyütme oranlarında 60° açı ile ve c) 390 x, d) 900 x e) 50,000x ve f) 150,000 x büyütme oranlarında tepeden bakış ile göstermektedir.

Bu çalışmada elektrokimyasal olarak ZnO nano yapıların Ni mikroantilever altlık üzerine büyütülmesi literatürde ilk defa başarılmış ve gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Şekil 7.2 de ZnO nano çubukların büyütülmesi esnasında alınan akım-zaman grafiği verilmiştir. İlk bir dakika içinde akımda keskin bir düşüş gözlenir çünkü ZnO çekirdeklenme işlemi esnasında Ni yüzeyinin direnci artar. Daha sonra ilk üç dakika için akım artışı gözlenir buda ZnO taneciklerinin oluştuğunu gösterir [109]. Üçüncü dakikadan sonra akım kısa bir süre için sabit kalarak azalma eğilimine girer. Bu reaksiyon ortamındaki oksijenin zamanla azalması ile alakalı olabilir. ZnO oluşumu için OH⁻ iyonları gereklidir ve oksijenin indirgenmesi ile OH⁻ iyonları oluşur.

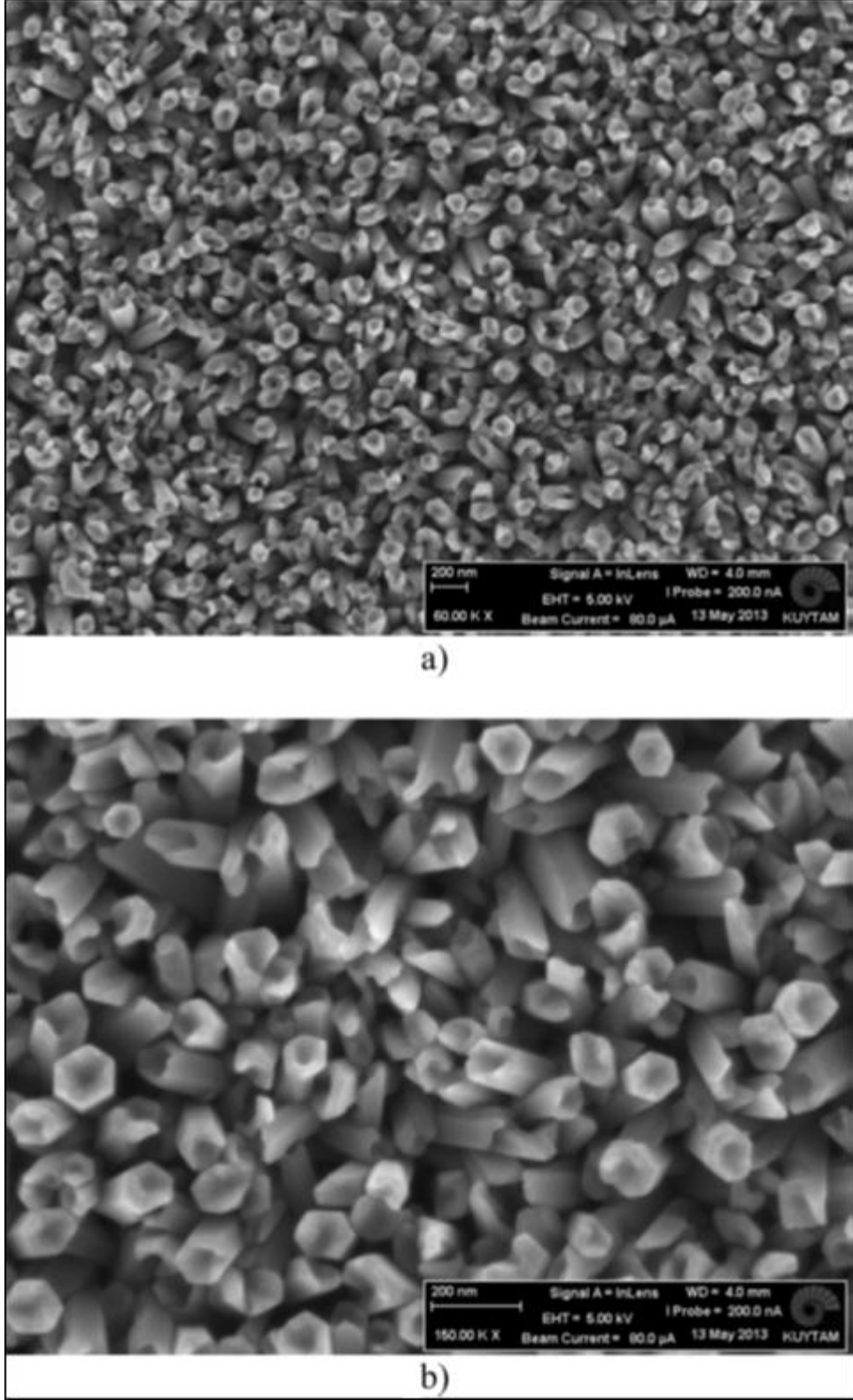


Şekil 7.2: ZnO nano çubukların Ni cantilever üzerine büyütülmesi esnasında alınan akım-zaman grafiği.

ZnO nano tüpler Ni mikroantilever üzerine kimyasal aşındırma yöntemi ile 80 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca bu işlem uygulanmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.3 Ni cantilever üzerinde oluşturulan ZnO nano tüplerin SEM resmini vermektedir. ZnO nano tüplerin dış çapının 100 nm olduğu ve mikroantilever üzerinde dikey dağılımda olduğu Şekil 7.3'ten açıkça görülmektedir. ZnO nano çubuklar nano tüp oluşturmak için aşındırma işlemine tabi tutulduklarında hegzagonal yapının tahrip olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.3). Bu olumsuz durumun üstesinden gelmek istenirse

aşındırma işemi için konsantarsyon, aşındırma süresi, çözeltili türü ve sıcaklık gibi parametreler daha detaylı araştırılmalıdır. Sulu potasyum hidroksit (KOH) çözeltilisi içinde ZnO nano tüp oluşumu nano çubukların tepelerinin ve kenarlarının aynı hızda aşınmamsından kaynaklanmaktadır [152]-[154]. ZnO nano çubukların aşınması ZnO ve OH iyonları arasında gerçekleşen bir kimyasal reaksiyona dayanır. Bu kimyasal reaksiyondan sonra çözülebilen kompleks ürün oluşur, bu olayın kimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir [155].



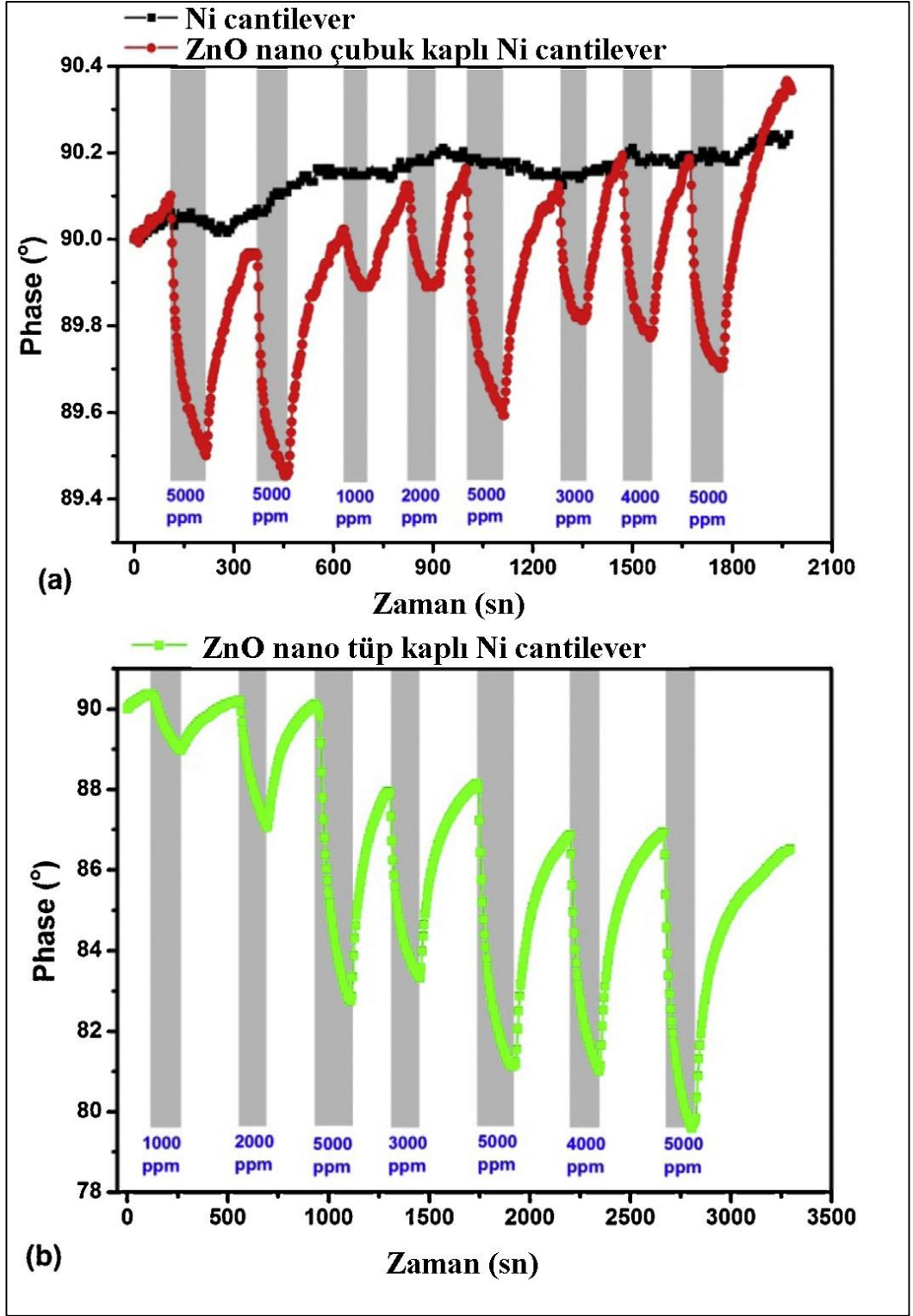


Şekil 7.3: ZnO nano tüp kaplı Ni mikro cantilever farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri. a) 60,000  ve b) 150,000 .

Genellikle, termodinamik olarak kararlı bir kristal yapıya sahip olan ZnO hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahiptir ve görüldüğü gibi üretilen örneklerde bu yapıya sahiptir. Hegzagonal wurtzite kristal yapıda ZnO kimyasal olarak aktif polar yüzeylere ($[0 0 1]$, $[0 0 \bar{1}]$) ve kimyasal olarak kararlı polar olmayan yüzeylere ($[0 1 0]$, $[\bar{1} 1 0 0]$, $[1 \bar{1} 0 0]$) sahiptir. Bu özellikler nano çubuk büyütülmesi ve nano tüp oluşumu için nano çubukların homojen çözünmemesi konusunda hayati öneme sahiptirler. Yüzeylerin polar olup olmaması Zn atomlarının kimyasal bağına dayanır. Polar yüzeylerde büyütme hızı polar olmayan yüzeylere göre daha hızlıdır ve polar yüzeylerin aşınma hızı daha yavaştır [154]-[156].

7.3. MEMS Cantilever Üzerinde Üretilen ZnO Nano Çubukların Uçucu Organik Gazları Algılaması

Ni mikrocantilever üzerine büyütülen ZnO nano yapıların uçucu organik bileşiklere karşı sensör özellikleri cantileverin çalışma sinyali ile optik okuma sinyali arasındaki faz açısının ölçülmesi ile araştırılmıştır. Şekil 7.4 kuru hava ortamında cihazın çeşitli konsantrasyonlarda dietilamin (DEA) bileşiğine maruz bırakıldığında faz açısındaki değişimi göstermektedir. Gaz uygulama ve temizleme süreleri elle kontrol edilmiş ve gaz 100 sn uygulanırken 150 sn boyunca temizlenmesi beklenmiştir. Ni mikrocantileverin gaz uygulandığında hiçbir açı değişimi göstermezken ZnO nano çubuk kaplı Ni cantilever gaz konsantrasyonuna bağlı tekrarlanabilir değişiklikler göstermiştir (Şekil 7.4). Benzer şekilde ZnO nano tüp kaplı cantilever içinde, DEA ortamında faz artışı ve yıkandığında faz düşüşü gözlenmiştir (Şekil 7.4 (b)). Nano tüp kaplı cantileverin sensör cevap süresi nano çubuk kaplı cantileverden daha yüksektir çünkü etkin yüzey alanı nano tüplerde daha fazladır. ZnO nano yapı kaplı cantilever sensör sistemi amin gruplarına karşı yüksek sensör cevabı göstermektedir fakat sadece bir amin çeşidine değil bütün bir amin grubuna karşı bu şekilde yüksek sensör cevabı sergilemektedirler. Metal oksit tabanlı gaz sensörleri için seçicilik, birçok gaz türüne karşı tepki verdikleri için engel teşkil etmektedir ve sadece tek bir metal oksit kullanılarak bir gaz sensörü kullanılması çok zordur.



Şekil 7.4: Farklı DEA konsantrasyonlarına maruz bırakılmış mikrocantilever cihazlar için faz açısına bağlı zaman grafiği. ZnO nano rodların ve kaplanmamış Ni cantileverler a) ve ZnO nano tüp kaplı cantilever b).

7.4. Sonuçlar

Mikrocantilever zerine bytlm ZnO nano çubuklar ve nano tüpler uçucu organik sensörü olarak ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. ZnO nano yapılar cantilever üzerine daha fazla etkin yüzey alanı elde etmek için bytlmştir ve nano tüp kimyasal aşındırma yöntemiyle elde edilmiştir. Gaz algılama zellikleri KOÇ niversitesi laboratuvarlarında geliştirilen özel bir sensör sistemi sayesinde araştırılmıştır. En yüksek sensör cevabı ZnO nano yapı kaplı cantilever kullanılarak amonyak gazı için elde edilmiştir. ZnO nano yapılar ile fonksiyonelleştirilm cantilever kullanışlı boyut ve yapıdadır ve biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için umut vaat eden bir potansiyele sahiptir.

8. TERS TİP POLİMER GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN Fe KATKILI TiO₂ ÜRETİMİ VE ELEKTRON SEÇİCİ KATMAN OLARAK KULLANILMASI

8.1. Giriş

Elektron seçici katman olarak Fe²⁺ katkılı TiO₂ ince filmlerin kullanıldığı P3HT:PCBM tabanlı ters tip organik güneş hücreleri üretilmiştir. Katkısız ve Fe²⁺ katkılı TiO₂ ince filmler sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin optik özellikleri UV-Vis spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapısal karakterizasyon için XRD, SEM ve XPS kullanılmıştır. TiO₂ kristal örgüsü içine katılan Fe²⁺ miktarı % 0.5 ten % 3' e kadar değiştirilmiştir ve Fe²⁺ katkısının güneş hücresi performansı üzerine etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Güneş hücresinin foto akım yoğunluğu (I_{sc}) 8.75 değerinden 13.8 mA/cm² değerine katkılama ile arttırılmıştır. Güneş hücresi verimi % 1.7 değerinden % 2.79 değerine kadar elektron seçici katman olarak Fe²⁺ katkılı TiO₂ kullanılması ile arttırılmıştır. TiO₂ ara katmanında electron enjeksiyonun ve seçiciliğin Fe²⁺ iyonunun TiO₂ içine katılanması ile oldukça geliştirildiği deneysel olarak gösterilmiştir. Dünyada küresel bir enerji sıkıntısı yaşanmasından ötürü maliyet-verim dengesinin iyi kurulduğu fotovoltaik cihazlara ciddi bir talep artışı vardır. Güneş hücresi pazarı silikon tabanlı fotovoltaik cihazlar tarafından domine edilmektedir fakat bunların yaygın kullanımı yüksek maliyetli olmalarından ötürü kısıtlanmıştır. Yığın-hetero eklem tipi organik fotovoltaiklerin maliyet verimliliği açısından oldukça iyi bir alternatif olacağı düşünülmektedir. Bu yüzden yakın zamanlarda organik güneş hücreleri üzerine düşük maliyetli, geniş alanlı üretim olanağına sahip olmaları ve esnek olmalarından ötürü çok ciddi araştırmalar yapılmaktadır [157],[158]. Fakat düşük güç dönüşüm verimliliği ve kısa yaşam süresi gibi dez avantajları vardır. Bu yüzden çalışmaların ciddi bir kısmı organik güneş hücrelerinin verimini arttırmaya ve uzun ömürlü olmalarını sağlamaya yöneliktir. Yeni cihaz mimarileri ve verimli donör/akseptör malzemelerinin sentezi ile organik güneş hücrelerinin verimleri arttırılabilmektedir [159],[160]. Geleneksel yapıdaki güneş hücreleri aktif katmanın düşük iş fonksiyonlu metal katot ile elektron boşluğu taşıyıcı katmanın (PEDOT:PSS) arasına yerleştirilmesiyle oluşturulur.

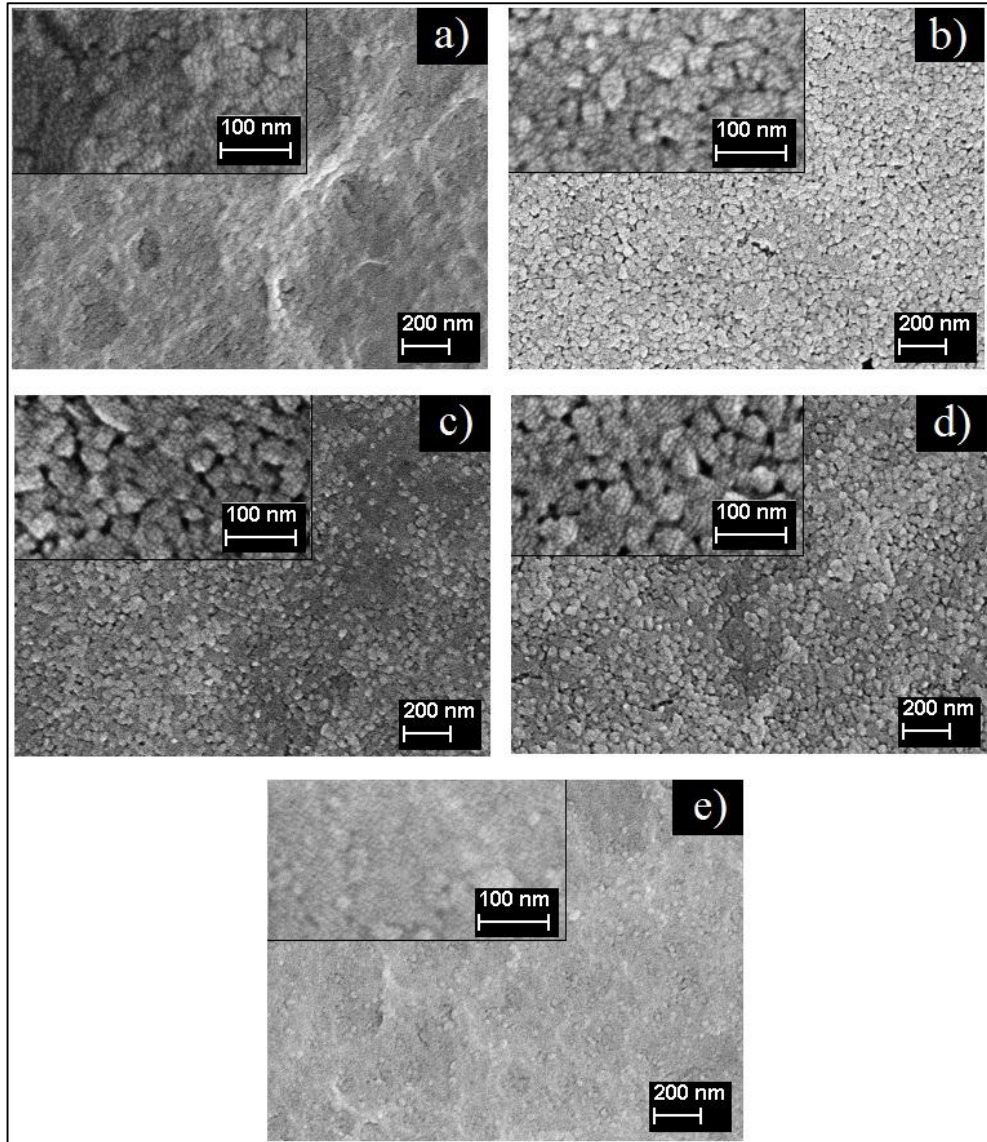
Yığılı hetero eklem yapıda p-tipi malzeme (donör) ile n-tipi malzeme (akseptör) aynı çözücü içinde karıştırılarak aktif katman olarak pozitif veya negatif elektrodun üzerine kaplanır. Elektron alıcı ve elektron verici katmanın karışımı 3 boyutlu bir matris oluşturur. Işık bu katmanda absorbe edilerek maksimum 10-20 nm hareket edebilen bağlı eksitonlar oluşur [161],[162]. Eksitonlar donör/akseptör arayüzünde elektron ve elektron boşluğu olarak ayrışır ve serbest yük taşıyıcıları oluşur. Elektron boşlukları PEDOT:PSS kaplı ITO tarafına giderken elektronlar metal kantağa doğru giderler. Organik güneş hücrelerinin yaşam süreleri genellikle kullanılan kontak malzemelerine ve ara katmanlara bağlıdır. Yakın zaman da yapılan araştırmalar düşük iş fonksiyonlu metal kantağın çok çabuk oksitlenerek bozulduğunu ve PEDOT:PSS in asidik özelliğinden dolayı pilin hızlı bozulmasına sebep olduğu anlaşılmıştır [163]-[166]. Bu problemleri aşmak için ters tip polimer güneş hücreleri önerilmiştir [167]-[169]. Ters tip polimer güneş hücrelerinde ITO elektrodu ZnO veya TiO₂ gibi bir metal oksit katman ile modifiye edilir ve bu işlemten sonra ITO negatif elektrot gibi davranır ve ayrışan elektronlar artık ITO'ya doğru hareket ederler [170]-[171]. Bu tarz pillerde elektron boşluğu toplayıcı katman olarak yüksek iş fonksiyonlu ve oksitlenmeye dayanıklı Ag ve Au gibi metaller kullanılır.

Ters tip polimer güneş hücreleri için elektron seçici katman olarak TiO₂ oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü TiO₂ görünür bölgede ve yakın kızıl ötesi bölgede yüksek optik geçirgenliği olan ve yüksek yük taşıyıcı mobilitesi olan bir metal oksit yarı iletkenidir [172]-[174]. Araştırma sonuçları TiO₂ nin yapısal özelliklerinin, fotoreaktivitesinin, yük taşıyıcı rekombinasyon hızının, ara yüz elektron transfer hızının ve manyetik özelliklerinin bazı metal iyonlar ile katkılanarak kolayca geliştirilebileceğini göstermektedir [175]-[176]. Günümüzde polimer güneş hücrelerinin verimlerinin artırılması için metal iyon katkılı TiO₂ ince filmler elektron seçici katman olarak sıklıkla kullanılmakta ve güneş hücresi verimine etkisi araştırılmaktadır [177]-[179].

Bu çalışmada Fe katkılı TiO₂ ara katman olarak bir ters tip polimer güneş hücresi yapısını da kullanılmıştır. Üretilen güneş hücresinin yapısı ITO/Fe:TiO₂/P3HT:PCBM/V₂O₅/Ag şeklindedir. Fe katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır ve TiO₂ ara katmanında yük enjeksiyonu ve seçilmesi katkılamayla iyileştiği gösterilmiştir.

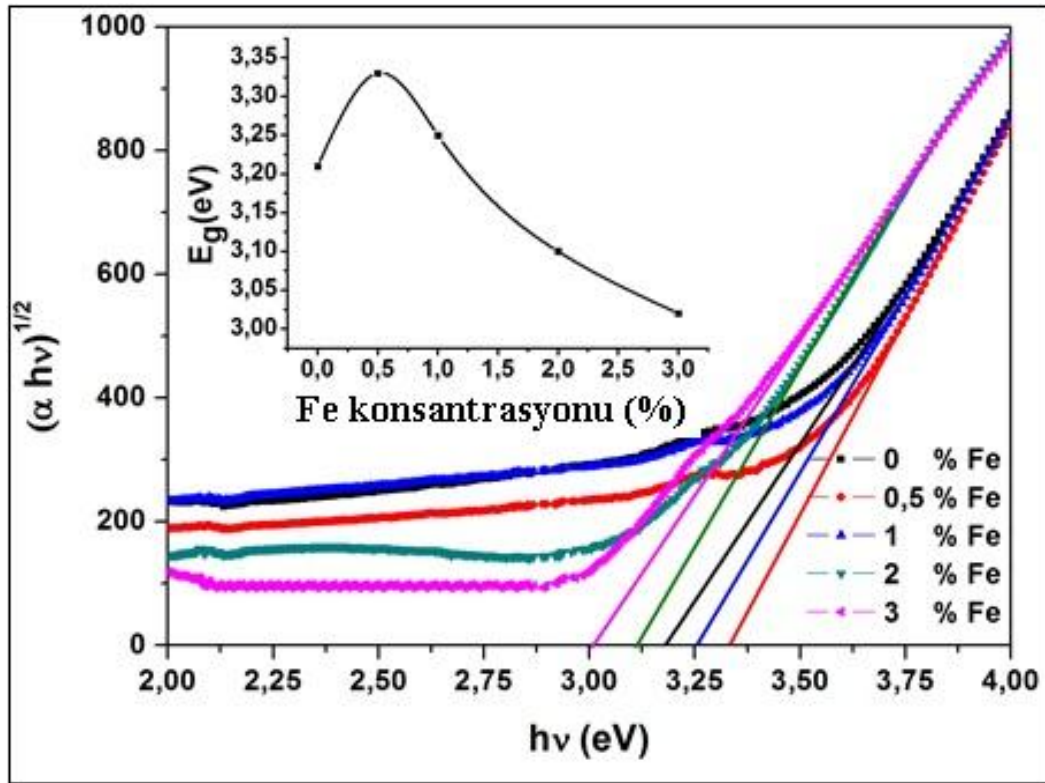
8.2. TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Karakterizasyonu

Fe katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin morfolojik özellikleri SEM yardımıyla araştırılmıştır. Şekil 8.1 çözelti temelli döndürerek kaplama tekniği ile üretilen katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 8.1 den açıkça görülmektedir ki tanecikli yapı % 0.5, % 1 ve % 2 Fe katkı oranlarında bariz bir şekilde ortaya çıkmasına rağmen % 3 Fe katkı oranında bu tanecikli yapı azalarak daha pürüzsüz film yapısı oluşmuştur.



Şekil 8.1: Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri; a) katkısız, b) 0.5%, c) 1%, d) 2%, e) 3% Fe katkılı TiO₂ ince filmler.

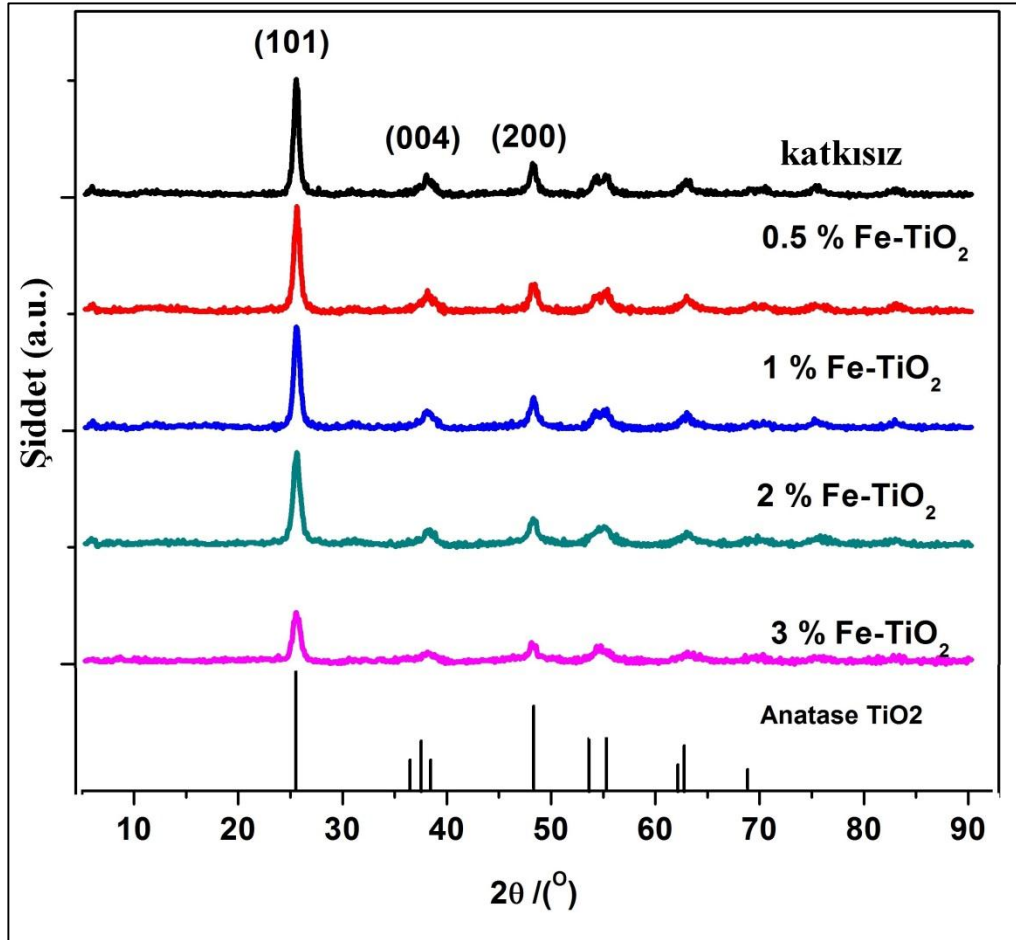
Optik absorpsiyon spektrumu bant aralığını hesaplamak için oldukça kullanışlı bir yoldur. Fe katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^2$ karşı hv grafiği çizilmiştir (Şekil 8.2). Fe²⁺ konsantarsyonuna karşı bant aralığı değişim grafiği Şekil 8.2 içinde ayrıca verilmiştir. Absorpsiyonun katkılama ile düşük katkı miktarlarında yüksek enerji değerlerine kaydığı ve bu yüzden bant aralığının arttığı daha sonra katkı oranı daha fazla artınca absorpsiyonun tekrar düşük enerji değerlerine gerileyerek bant aralığının azaldığı Şekil 8.2’de açıkça görülmektedir. Literatürde Fe katkılı TiO₂ hakkında oldukça fazla çalışma bulunmaktadır [180]-[182]. Yüksek Fe katkı oranında absorpsiyondaki kırmızıya kayma temelde Fe katkısıyla ilişkili değildir, TiO₂ kristal örgüsündeki Fe konsantrasyonuna bağlı olarak anatase fazdan rutil faza bir geçiş sayesinde yapısal değişiklik ile bu durum daha çok ilişkilidir [183]. Düşük Fe katkı oranlarında gözlenen maviye kayma Burstein-Moss kayması ile açıklanabilir [184].



Şekil 8.2: TiO₂ ve Fe:TiO₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^{1/2}$ karşı hv garfiği. Fe konsantrasyonuna bağlı bant aralığı değişimide garfiğin içinde verilmiştir.

Katkısız ve Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin kristal yapısı XRD ile karakterize edilmiştir ve XRD sonuçları Şekil 8.3’te verilmiştir. Bütün kırınım piklerinin katkılı

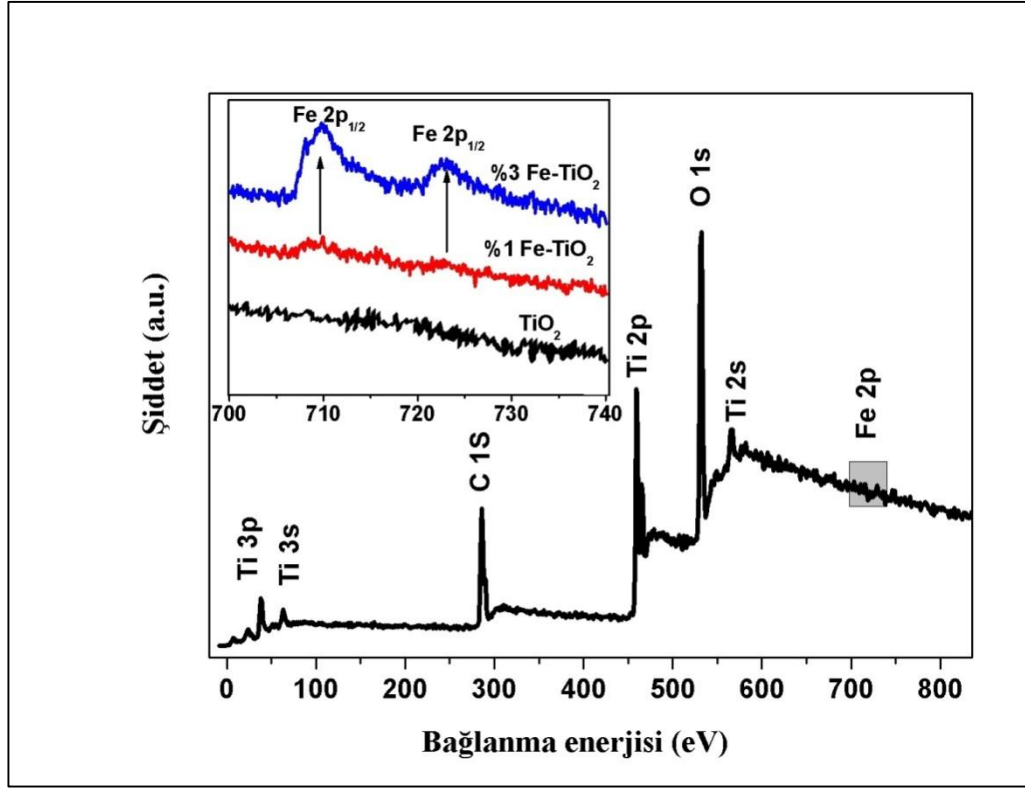
ve katkısız TiO₂ için Kristal yapısının anatase fazda olduğu tespit edilmiştir ve başka bir kristal faz tespit edilememiştir (Şekil 8.3). Bunun yanında kristal pik şiddetlerinin Fe katkı miktarı arttıkça azaldığı Şekil 8.3 ten açıkça görülmektedir. Bunun sebebi Fe katkısının anatase TiO₂ kristal kalitesinin katkı miktarı ile azalması olarak düşünülebilir.



Şekil 8.3: TiO₂ ve Fe:TiO₂ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ karşı $h\nu$ garfiği. Fe konsantrasyonuna bağlı bant aralığı değişimide garfiğin içinde verilmiştir.

Fe katkılı ve katkısız TiO₂ için yüzey özellikleri ve yüzey bileşenleri X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Şekil 8.4, % 1 Fe katkılı TiO₂ için genel XPS spektrumunu göstermektedir. XPS spektrumu pikleri Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin Ti, O, C, ve Fe elementlerini içerdiğini göstermektedir. 458,28, 529,72 ve 285.5 eV bağlanma enerji değerleri XPS pikleri sırasıyla Ti 2p, O 1s ve C 1s durumlarını gösterir. 708.5 eV bağlanma enerji değerindeki pik Fe2p durumu ile ilişkilidir. TiO₂ ince filmdeki Fe içeriğinin miktarını göstermek için Fe2p kor seviye

XPS spektrumu Şekil 8.4 içinde verilmiştir. Buradan Fe miktarının artışı ile pik şiddetinin arttığı açıkça görülmektedir.

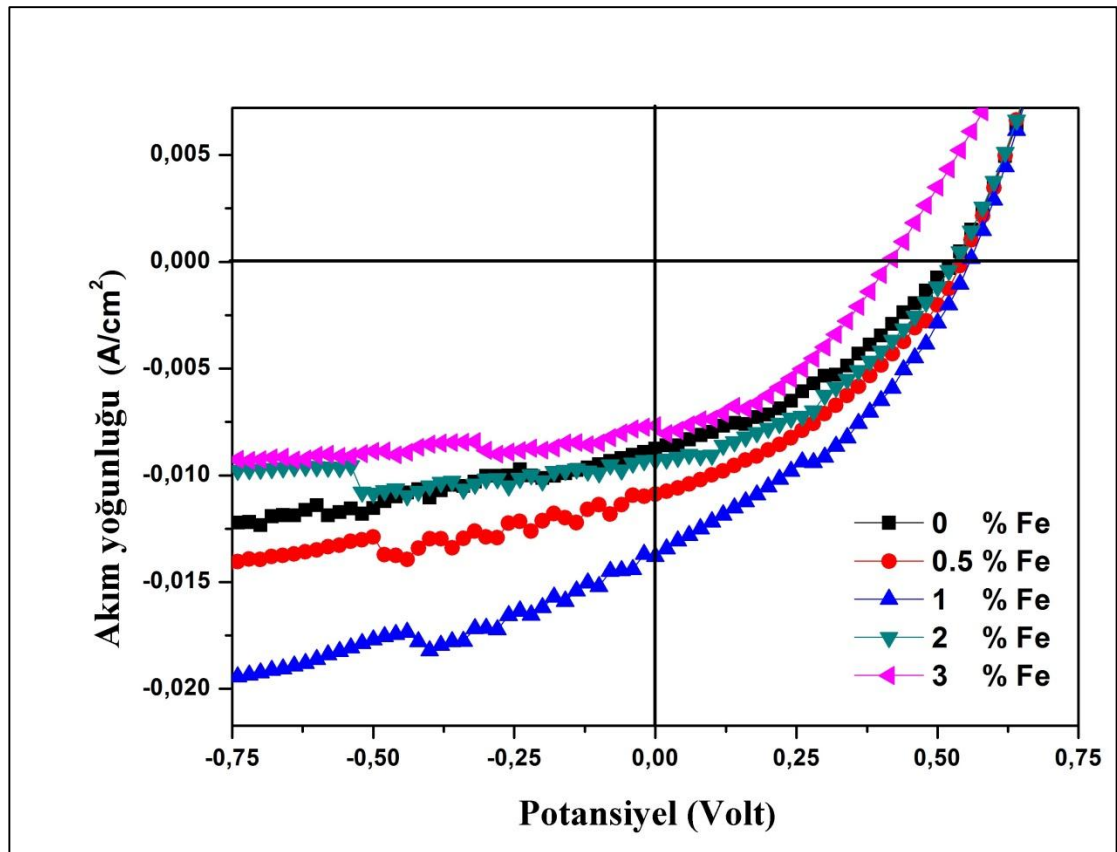


Şekil 8.4: %1 Fe katkılı TiO₂ ince filmi için kor seviye XPS spektrumları. %0, %1 ve %3 Fe katkılı TiO₂ ince filmler için Fe 2p_{1/2} ve 2p_{3/2} spektrumları şeklin içinde verilmiştir.

8.3. Fe Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Ters Tip Güneş Hücrelerinde Kullanılması

TiO₂ doğal oksit yarı iletken bir malzemedir ve n-tipi iletkenliğe sahiptir. Fakat Fe atomuyla katkılандığında iletkenliği p-tipine döner çünkü kristal örgü içine yerleşen Fe kusurları akseptör kusur gibi davranır [183]. Bally ve çalışma arkadaşları Fe atomlarının kristal örgü içinde Ti atomları ile yer değiştiren basit kusurlar olarak davranmadığını rapor etmişlerdir. Çalışmalarında düşük Fe katkısı içeren TiO₂ ince filmlerin n-tipi iletkenliklerinin katkısız TiO₂ ince filmlerden daha yüksek olduğunu idda etmişlerdir. Bunun sebebi olarak Fe katkısının oksit kerystal örgü içinde oksijen boşluğu miktarını arttırmasını göstermişlerdir [185]. Bu çalışmada gözlenen % 0.5 ve % 1 Fe katkısıyla TiO₂ ince filmlerin bant aralıklarının artması kristal örgüdeki Fe atomlarının oluşumunu sağladığı yeni oksijen boşlukları olabilir.

Ters tip polimer güneş pillerinin en önemli bileşeni electron taşıyıcı katmandır. TiO_2 ters tip polimer güneş pili yapısında sıklıkla kullanılan ve iyi bilinen bir elektron seçici ve taşıyıcı katmandır. TiO_2 katmanının elektron taşıyıcı ve elektron boşluğu bloklayıcı özelliklerini iyileştirmek için bu malzeme çeşitli metal iyonları ile katkılanabilir. TiO_2 katmanına katkı etkisini incelemek için birçok çalışmalar yapılmıştır. Bunlara örnek olarak Ranjitha ve grubu kadmiyum (Cd) katkılı TiO_2 ince filmleri ters tip polimer güneş pillerinde kullanmışlar ve verim artışı sağlamışlardır [186]. Kalay (Sn) katkılı TiO_2 ince filmler electron seçici katman olarak ters tip güneş hücresi yapısında kullanılmış ve ciddi verim artışı sağlanmıştır [178]. Bunlara ek olarak çinko (Zn) da katkı iyonu olarak TiO_2 ince filmlerin ters tip polimer güneş hücresi yapısında özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılmıştır [187]. Fakat şimdiye kadar Fe katkılı TiO_2 nin ters tip polimer güneş hücresi yapısında kullanımıyla ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır.



Şekil 8.5: Fe katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmleri ile üretilen ters tip polimer güneş hücrelerinin akım-voltaj karakteristikleri.

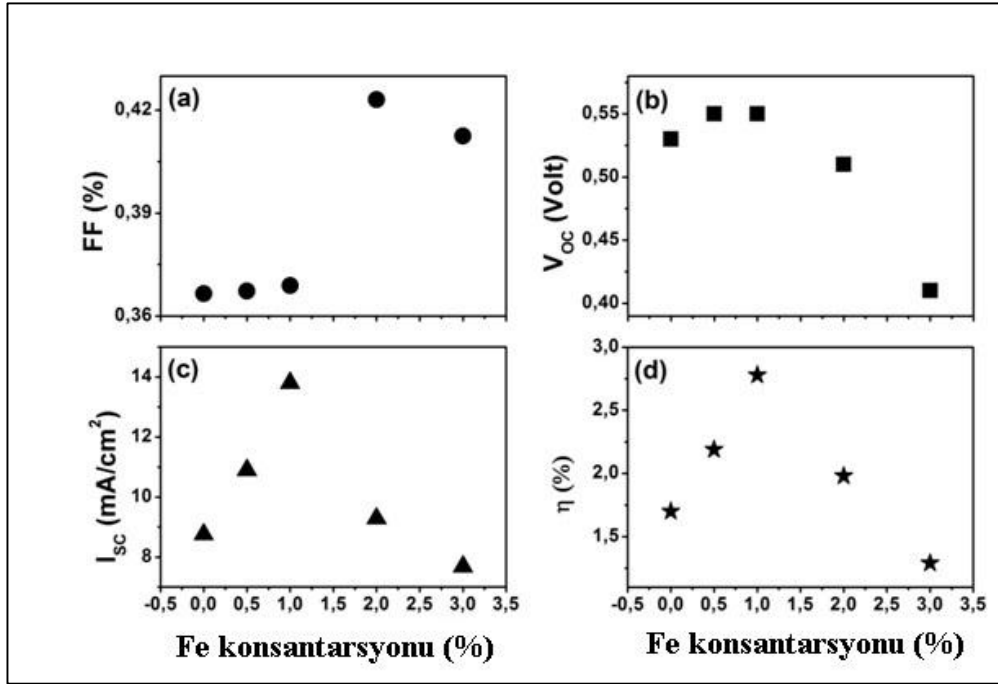
Bu çalışmada Fe katkısının ters tip polimer güneş hücresi yapısında kullanılan TiO₂ üzerine ve güneş hücresi verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri birçok araştırmacı tarafından daha önce araştırılmış ve bir çok çalışma yapılmıştır. TiO₂ kristal örgü içindeki Fe katkısının akseptör katkı gibi davrandığı çok iyi bilinmektedir. Bu yüzden ilk bakışta aktif katmandan gelen elektronların TiO₂ ince film içindeki Fe atomlarının indüklediği akseptör kusurları tarafından tuzaklanması sonucu elektron transferinin azalması ile güneş hücresi veriminin düşeceğinden ötürü Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin ters tip polimer güneş hücresi yapısında kullanılmayacağı düşünülebilir. Fakat düşük Fe katkı oranlarında TiO₂ n-tipi özelliği gelişmektedir [185]. Bu sayede düşük katkı oranlarında bir verim artışı sağlanabilir. Şekil 8.5, Fe katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmler ile hazırlanmış ters tip güneş hücreleri için 100mW/cm² ışık altında alınan akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir.

Tablo 8.1.: Fe katkılı ve katkısız TiO₂ ile üretilmiş güneş hücrelerinin performans parametreleri.

Fe katkı oranı	FF(%)	V _{oc} (volt)	I _{sc} (mA/cm ²)	η (%)
0%	0,3665	0,53	8,75	1,7
0.5%	0,3673	0,55	10,89	2,19
1%	0,3689	0,55	13,8	2,78
2%	0,4231	0,51	9,28	1,98
3%	0,4125	0,41	7,68	1,29

Elede edilen sonuçlar tablo 8.1’de özet olarak sunulmuştur. Akım-voltaj karakteristikleri incelendiğinde % 1 Fe katkılı TiO₂ ile üretilen güneş hücresinde kısa devre akımı (I_{sc}) değerinin 8.75 mA/cm² değerinden 13.8 mA/cm² değerine yükseldiği açıkça görülmektedir. Fakat TiO₂ içindeki Fe katkı miktarı % 1 değerini geçtiği zaman akım değerinde beklendiği gibi ani bir düşme gözlenmektedir. Üretilen güneş hücrelerinin dolum faktörleri (FF) katkı oranıyla artış sergilemişlerdir. Açık devre voltajı (V_{oc}) ise % 1 katkı oranına kadar çok değişmiş fakat bu değerden sonar aniden düşüş sergilemiştir. TiO₂ katmanı içindeki Fe katkısının etkisini daha iyi görebilmek için FF, V_{oc}, I_{sc} ve η% gib fotovoltajik parametreler Şekil 8,6’da

özetlenmiştir. I_{sc} ve V_{oc} değerlerinin Fe katkısının % 1 değerine kadar yükseldiği fakat bu değerden daha yüksek konsantarsyonlarda hızlı bir şekilde düştüğü açıkça Şekil 8.6'dan görülmektedir. Benzer çekilde güneş hücresi verimide % 1.7 değerinde %2.79 deilerine % 1 Fe katkısıyla ulaşmış ve % 1.29 değerine % 3 Fe katkı oranıyla hızlıca düşmüştür.



Şekil 8.6. TiO_2 ince filmindeki Fe katkı konsantarsyonuna bağlı güneş hücresi parametreleri a) dolum faktörü; b) açık devre voltajı; c) kısa devre akımı; d) güç dönüşümverimliliği.

8.4. Sonuçlar

Bu çalışmada P3HT:PCBM aktif katmanın kullanıldığı ve Fe katkılı TiO_2 ince filmlerin elektron seçici katman olarak kullanıldığı ters tip güneş hücreleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen en önemli sonuç yapılan nicel ve değerli optimizasyonlar neticesinde benzer uygulamalar için bu gibi katkılarının önünü açacak ve ileri çalışmalara ışık tutacak sonuçlara varılmasıdır. Elde edilen sonuçları özetleyec olursak Fe katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmler ITO altlık üzerine başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Fe katkısı ile TiO_2 tanecikli yapı % 2 katkı oranına kadar artmış fakat % 3 katkı oranında daha pürüzsüz ve taneciksiz ince film yapısı elde edilmiştir. Bant aralığı % 0.5 ve % 1 oranında Fe katkısı için artmış ve bu Fe

katkısı ile yeni oluşan oksijen boşluklarına bağlanmıştır. Güneş hücresi verimi % 1 Fe katkı oranına kadar artmış daha fazla katkı oranlarına ulaşıldığında aniden düşüş gözlenmiştir ve % 1 Fe katkılı TiO₂ ince filmlerin kullanıldığı ters tip polimer güneş hücreleri için % 2.78 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir.

9. SONUÇ VE YORUM

Bu tez kapsamında üretilen ZnO nano yapıların hepsi elektrokimyasal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. ZnO nano yapılar, ince film (tohum katmanı) ve nano çubuk formunda üretilmiştir. ZnO nano çubuklar elektrokimyasal yöntem ile katkılanmıştır. Öncelikle tohum katmanının morfolojisi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Uygulanan elektrokimyasal işlem süresine bağlı olarak oluşan yapı incelenmiştir. İşlem süresi arttıkça oluşan ince film yapısının bozulduğu ve nano yaprak formunda yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Elde edilen altlıklar üzerine elektrokimyasal olarak ZnO nano çubuklar büyütülmüş ve tohum katmanının morfolojisinin oluşan nano çubuklara etkisi incelenmiştir. En mükemmel yapı 1000 sn süre ile üretilen ZnO tohum katmanı üzerinde elde edilmiştir. Daha sonra bu ZnO nano çubukların yapısı ve bant aralığı Pd katkılayarak kontrol edilmeye çalışılmıştır. Katkılama işlemi bildiğimiz kadarıyla literatürde ilk defa elektrokimyasal olarak başarılmıştır. % 0.05'ten % 3'e kadar geniş bir aralıkta nano çubuk formu bozulmadan ZnO nano çubukların Pd katkılanması başarılmıştır. Katkılı numnelerin optik özellikleri UV-Vis absorbans özelliği kullanılarak incelenmiştir. Katkısız ZnO nano çubuklar için Eg değeri 3.24 eV bulunmuş katkı oranı arttıkça bu değer azaldığı ve en yüksek katkı oranında 1.97 eV'a kadar düştüğü gözlenmiştir. ZnO nano çubukların yapısal formu bozulmadan geniş bir aralıkta Pd katkısı ile elektrokimyasal olarak bant aralıklarının ayarlanabileceği bu çalışmada gösterilmiştir. Diğer taraftan Pd katkısının sadece ZnO'nun bant aralığını etkilememiştir bunun yanında yüzey hidroksil gruplarının miktarında etkilemiştir. Pd katkı oranındaki artış ZnO'nun yüzey hidroksil içeriğini iyileştirir. Bu sayede Pd katkılı ZnO nano çubuklar fotokatalitik ve sensor uygulamaları için daha uygun hale gelmişlerdir. Bunun yanında sensör uygulamaları için MEMS Ni cantilever üzerine elektrokimyasal olarak ZnO nano çubuklar başarılı bir şekilde büyütülmüştür. ZnO nano çubuk ve nano tüp formunda üretilerek gaz sensörü özellikleri incelenmiştir. Mikrocantilever üzerine büyütülmüş ZnO nano çubuklar ve nano tüpler uçucu organik sensörü olarak ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. ZnO nano yapılar cantilever üzerine daha fazla etkin yüzey alanı elde etmek için büyütülmüştür ve nano tüp kimyasal aşındırma yöntemiyle elde edilmiştir. En yüksek sensör cevabı ZnO nano yapı kaplı cantilever kullanılarak amonyak gazı için elde edilmiştir. ZnO nano yapılar ile fonksiyonelleştirilmiş cantilever kullanışlı boyut ve yapıdadır ve

biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için umut vaat eden bir potansiyele sahiptir.

Metal oksitlerin yaygın olarak kullanıldığı uygulama alanlarından biri olan ters tip organik güneş hücreleri için TiO_2 ince filmler bu tez kapsamında sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmişlerdir. Ters tip polimer güneş hücreleri P3HT:PCBM aktif katmanı kullanılarak üretilmiştir. Güneş hücrelerin verimini arttırmak için TiO_2 ince filmler Fe katkılanmışlardır. Öncelikle Fe katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmler yapısal ve optik olarak karakterize edilmişlerdir. İnce filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde katkı oranı arttıkça tanecikli yapının oluştuğu fakat % 3 katkı oranında bu tanecikli yapının kaybolarak daha pürüzsüz bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Optik özellikleri incelendiğinde Fe katkısı ile TiO_2 'in bant aralığının düşük katkılarda E_g 'nin arttığı fakat katkı oranı dahada arttırıldığı zaman azaldığı gözlenmiştir. Düşük demir katkı oranların da Fe katkısının TiO_2 'in n-tipi özelliğinin iyileştiği fakat yüksek katkı oranlarında iletkenliğin p-tipine kaydığı anlaşılmıştır. Bu sonuç üretilen güneş hücrelerinde de gözlenmiştir. % 1 Fe katkı oranına kadar güneş hücrelerinin I_{sc} değerlerinin ve bunun sonucu olarak güç dönüşüm verimlerinin arttığı fakat % 1 katkı oranından daha yüksek katkı oranlarında verimin düştüğü gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Oelerich W. , Klassen T., Bormann R, (2001), “Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials”, *Journal of Alloys and Compounds*, 315 (2), 237–242.
- [2] Barsan N., Koziej D., Weimar U., (2007), “Metal oxide-based gas sensor research: How to?”, *Sensors and Actuators B*, 121 (1), 18–35.
- [3] Zhao M.-H., Wang Z.-L., Mao S. X., (2004), “Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nano belt Probed by Piezo response Force Microscope”, *Nano Letters*, 4 (4), 587-590.
- [4] Weber A., Ivers-Tiffée E., (2004), “Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications”, *Journal of Power Sources* 127 (2), 273–283.
- [5] Shen G. X., Chen Y.C., Lin L., Lin C.J., , Scantlebury D., (2005), “ Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals”, *Electrochimica Acta* 50 (25-26), 5083–5089.
- [6] Gordon R. G., Becker J., Hausmann D., Suh S., (2001), “ Vapor Deposition of Metal Oxides and Silicates: Possible Gate Insulators for Future Microelectronics”, *Chemistry of Materials*, 13 (8), 2463-2464.
- [7] Justin Y. W., Lee S.-H. A., Kobayashi Y., Hernandez-Pagan E. A., Hoertz P. G., Moore T. A., Moore A. L., Gust D., Mallouk J. T. E., (2009), “Photoassisted Overall Water Splitting in a Visible Light-Absorbing Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell”, *Journal of American Chemical Society*, 131 (3), 926–927.
- [8] Legenstein R., (2015), “Computer science: Nano scale connections for brain-like circuits”, *Nature*, 521, 37–38.
- [9] Van de Walle C.G., Neugebauer J., (2003), “Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions”, *Nature*, 423, 626.
- [10] Xu Y., Schoonen M.A.A., (2000), “The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals”, *American Mineralogist*, 85 (3-4), 543-556.
- [11] Lyons J.L., Janotti A., Van de Wall C.G., (2013), “Theory and Modeling of Oxide Semiconductors”, In: Weber E. R., Jagadish C., Editors, “oxide semiconductors”, 1st Edition, Elsevier.

- [12] Park J.H., Seo J., Park S., Sik Shin S., Kim Y. C. , Jeon N. J., Hee- Shin W., Ahn T. K., Noh J. H., Yoon S. C., Hwang C. S., Seok S., (2015), “ Efficient CH₃ NH₃ PbI₃ Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition”, *Advanced. Matererial*, 27, 4013–4019.
- [13] Ershov M., Saxena S., Karbasi H., Winters S., Minehane S., Babcock J., Lindley R., Clifton P., Redford M., Shibkov A., (2003), “Dynamic recovery of negative bias temperature instability in p-type metal–oxide–semiconductor field-effect transistors”. *Applied Physics Letters*, 83, 1647.
- [14] Nowotny J., (2012), ”Oxide semiconductors for solar energy conversion-titanium dioxide”, 2nd Edition, Taylor & Francis Group.
- [15] Christopher P., (2008) “Reading Feynman Into Nanotechnology”, *Toumey Techné: Research in Philosophy and Technology*, 12, 3,133-168.
- [16] Ijima S., (1991), “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, 56-58.
- [17] Harper S., Wohlleben W., Doa, M. Nowack B., Clancy S., Canady R., Maynard A., (2015), “Measuring Nanomaterial Release from Carbon Nanotube Composites: Review of the State of the Science”, *Journal of Physics: Conference Series* 617, 012026
- [18] C. W.Bunn, (1935), “A Comparative Review of ZnO Materials and Devices”, *Proceedings of the Physical Society of London*, 47, 835.
- [19] Sharma P., Gupta A. , Owens F. J. , Inoue A., Rao K.V., (2004), “Room temperatures pintronic material—Mn-doped ZnO revisited”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282, 115–121.
- [20] Nanto H., Minami T., Shooji S., and Takata S., (1984), “Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications”, *Journal of Applied Physics*, 55, 1029.
- [21] Djurisi A.B., Ng A.M.C, Chen X.Y., (2010), “ZnO nanostructures for opto electronics: Material properties and device applications”, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (4), 191–259.
- [22] Öztürk S., Kılınç N. , Öztürk Z. Z., (2013), “Fabrication of ZnO nanorods for NO₂ sensor applications: Effect of dimensions and electrode position” *Journal of Alloys and Compounds* 581, 196–201.
- [23] Fleischhaker F., Wloka V., Hennig I.,(2010), “ZnO based field-effect transistors (FETs): solution-processable at low temperatures on flexible substrates”, *J. Mater. Chem.*, 20, 6622-6625.

- [24] Wei Z. P., Lu Y. M., Shen D. Z., Zhang Z. Z., Yao B., Li B. H., Zhang J. Y., Zhao D. X., Fan X. W., Tang Z. K., (2007), "Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes" *Applied Physics Letters*, 90, 042113.
- [25] Rao A R., Dutta V., (2008), "Achievement of 4.7% conversion efficiency in ZnO dye-sensitized solar cells fabricated by sprayde position using hydrothermally synthesized nanoparticles" *Nanotechnology*, 19, 445712.
- [26] Hames Y., Alpaslan Z., Kosemen A., San S. E., Yerli Y., (2010), "Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications" *Solar Energy* 84 (3), 426–431.
- [27] Luther J. M., Gao J., Lloyd M. T., Semonin O. E., Beard M. C., Nozik A. J., (2010), "Stability Assessment on a 3% Bilayer PbS/ZnO Quantum Dot Heterojunction Solar Cell", *Advanced. Materials*, 22, 3704–3707.
- [28] Web 1, (2013), http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide (Erişim Tarihi: 19/09/2013).
- [29] Jaffe J. E., Snyder J. A., Lin Z., Hess A. C., (2000), "LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO" *Physical Review B*, 62,1660
- [30] Chelikowsky J. R.,(1977) "An oxygen pseudo potential: Application to the electronic structure of ZnO", *Solid State Communication*, 22 (6), 351.
- [31] Rossler U.,(1969), "Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors", *Physical Review*, 184, 733.
- [32] Bloom S.,Ortenburger I.,(1973), "Pseudo potential band structure of ZnO", *Physica. Status. Solidi (b)*, 58 (2),561-566.
- [33] Usuda M., Hamada N., Kotani T., van Schilfgaarde M., (2002) "All-electron G. W calculation based on the LAPW method: Application to wurtzite ZnO", *Physical Review B*, 66, 125101.
- [34] Ivanov I., Pollmann J., (1981), "Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties", *Physical Review B*, 24, 7275.
- [35] Vogel D., Krüger P., Pollmann J., (1995), "Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudo potentials", *Physical Review B*, 52, 14316.
- [36] Coleman V.A., Jagadish C., "Basic properties and applications of ZnO", (2006), In: Jagadish C., Pearton S., Editors, "Zinc oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier.

- [37] Öztürk S., (2014), “ZnO Nanohetero Yapılı Malzemelerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi”, Doktora tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [38] Web 2, (2016), <http://www.electro.patent-invent.com/electricity/inventions/>, (Erişim Tarihi: 03/01/2016).
- [39] Switzer J.A., (1986) “The n-Silicon/Thallium (III) Oxide Hetero junction Photo electrochemical Solar Cell”, Journal of Electrochemical Society. 133 (4), 722-728.
- [40] Gal-Or L., Siberman I., Chaim R., (1991), “Electrolytic ZrO₂ coatings I. Electrochemical aspects”, 138 (7), 1939-1942.
- [41] Izaki M., Omi T., (1996), “Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction”, Applied Physics Letter, 68, 2439.
- [42] Peulon S., Lincot D., (1996), “Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films”, Advanced Materials, 8, 166.
- [43] Tena-Zaera R., Elias J., Levy-Clement C., Mora-Sero I., Luo Y., and Bisquert J., (2008), “Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays”, Physica Status. Solidi (a), 205 (10), 2345-2350.
- [44] Doodeve C. F. and Kitchener J. A., (1938), “The mechanism of photosensitisation by solids”, Transactions of the Faraday Society, 34, 902.
- [45] Kofstad P., (1967), “Note on the defect structure of rutile (TiO₂)”, Journal of the Less Common Metals, 13 (6), 635-638.
- [46] Kofstad P., (1962), “Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23 (11), 1579-1586.
- [47] Forland K. S., “The defect structure of rutile”, (1964), Acta Chemica Scandinavica, 18 (5), 1267-1275.
- [48] Moser J. B., Blumenthal R. N., Whitmore D.H., (1965), “Thermodynamic study of nonstoichiometric rutile (TiO_{2-x})”, Journal of American Ceramic Society, 48 (7), 384.
- [49] Cronmeyer S., (1959), “Infrared absorption of reduced rutile TiO₂ single crystal”, Physical Review, 113 (5), 1222-1228.
- [50] Rudolph J., (1959), “Über den Leitungsmechanismus Oxydischer Halbleiter bei Hohen Temperaturen”, Z. Naturforsch, 14a, 727-737.
- [51] Frova A., Boddy P. J., Chen Y. S., (1967), “Electro modulation of the optical constants of rutile in the ultraviolet”, Physical Review, 157 (3), 700.

- [52] Vos K., Krusemeyer H.J., (1974), “Low temperature electro reflectance of rutile”, *Solid State Communication*, 15, 949.
- [53] Pascual J., Camassel J., Mathieu H., (1978), “Fine structure in the intrinsic absorption edge of titanium dioxide”, *Physical Review B*, 18, 5606.
- [54] Kasuga T., Iramatsu M. H., Hoson A., Sekino T., Niihara K., (1999), “Titania nanotubes prepared by chemical processing”, *Advanced Materials*, 11, 1307–1311.
- [55] Dittrich T., (2000), “Porous TiO₂: Electron transport and application to dye sensitized injection solar cells”, *Phys Status Solidi (a)*, 182, 447–455.
- [56] Mohapatra S. K., Misra M., Mahajan V. K., Raja K. S., (2007), “A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sono electrochemical method and its application for photo electrochemical splitting of water”, *Journal of Catalyst*, 246, 362–369.
- [57] Mizushima C.K., Tanaka M., Iida S., (1972), “Energy levels of iron group impurities in TiO₂”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 32 (6), 1519.
- [58] Web 3 (2015), http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, (Erişim Tarihi:04/01/16).
- [59] Shockley W., Queisser H. J., (1961), “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics*, 32 (3), 510–519.
- [60] Web 4 (2014), http://investor.first solar.com/release_detail.cfm? releaseid = 864426 (Erişim Tarihi:04/01/16).
- [61] Yamaguchi M., Takamoto T., Araki K., Ekins-Daukes N., (2005), “Multi-junction III–V solar cells: current status and future potential”, *Solar Energy*, 79 (1), 78–85.
- [62] Ze’ev R. A. , Gharghi M., Niv A., Gladden C., Zhang X., (2012), “Theoretical efficiency of 3rd generation solar cells: Comparison between carrier multiplication and down-conversion”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 308–315.
- [63] Bundgaard E., Krebs F.C., (2007), “Low band gap polymers for organic photovoltaics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 954–985.
- [64] Sima C., Grigoriu C., Toma O., Antohe S., (2015), “Study of dye sensitized solar cells based on ZnO photoelectrodes deposited by laser ablation and doctor blade methods”, *Thin Solid Films*, 597, 206–211.

- [65] Ripolles T. S., Nishinaka K, Ogomi Y., Miyata Y., Hayase S., (2016), “Efficiency enhancement by changing perovskite crystal phase and adding a charge extraction interlayer in organic amine free-perovskite solar cells based on cesium” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 144, 532–536.
- [66] Gisele A. Benatto R., Roth B., Corazza M., Søndergaard R. R., Gevorgyan S. A., Jorgensen M., Krebs F. C., (2016), “Roll-to-roll printed silver nanowires for increased stability of flexible ITO-free organic solar cell modules”, *Nanoscale*, 8, 318–326.
- [67] Richter C., Beu M., Schlettwein D., (2015), “Influence of counter-anions during electrochemical deposition of ZnO on the charge transport dynamics in dye-sensitized solar cells” *Physical Chemistry Chemical Physics*, , 17 (3), 1883-1890.
- [68] Hoppea H. and Sariciftci N. S., (2004), “Organic solar cells: An overview”, *Journal of. Materials Research*, 19 (7), 1924-1945
- [69] Goh C., Scully S. R., McGehee M. D., (2007), “Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells”, *Journal of. Applied Physics*, 101, 114503.
- [70] Lin Y.-Y., Chu T.-H., Li S.-S., Chuang C.-H., Chang C.-H., Su W.-F., Chang C.-P., Chu M.-W. and Chen C.-W., (2009), “Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/ TiO₂ Nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells” *Journal of. American Chemical Society*., 131 (10), 3644–3649.
- [71] Jenekhe S. A. and Yi S., (2000), “Efficient photovoltaic cells from semiconducting polymer heterojunctions”, *Applied Physics Letters*, 77, 2635.
- [72] Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C. J., (2002), “Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors”, *Applied Physics Letters*, 81, 3885.
- [73] Irwin M. D., Buchholz D. B., Hains A. W., Chang R. P. H., Marks T. J., (2008), “p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells” *PNAS*, 105 (8), 2783.
- [74] Yang Y. M., Chen W., Dou L., Chang W.-H., Duan H.-S., Bob B., Li G., Yang Y., (2015), “High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells” *Nature Photonics*, 9, 190–198.
- [75] Kawanoa K., Paciosc R., Poplavskyyc D., Nelsonc J. , Bradleyc D. D.C. , Durrant J. R., (2006), “Degradation of organic solar cells due to air exposure”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (20), 3520–3530.
- [76] Jorgensen M., Norrman K., Krebs F. C. (2008), “Stability/degradation of polymer solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (7), 686–714.

- [77] Lu L., Luo Z., Xu T., and Yu L., (2013) “Cooperative Plasmonic Effect of Ag and Au Nanoparticles on Enhancing Performance of Polymer Solar Cells”, *Nano Letters*, 13 (1), 59-64.
- [78] Watanabe A., Kasuya A., (2005), “Effect of atmospheres on the open-circuit photovoltage of nanoporous TiO₂/poly (3-hexylthiophene) heterojunction solar cell”, *Thin Solid Films* 483 (1-2), 358-366.
- [79] Hau K., Yip H. L., Baek N. S., Zou J., O'Malley K., Jen A. K. Y., (2008), “Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer”, *Applied Physics Letters*, 92, 253301.
- [80] Mor G. K., Shankar K., Paulose M., Varghese O. K., Grimes C. A., (2008), “Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells”, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (42), 5113.
- [81] 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 (8), 1227-1234.
- [82] Eranna G., Joshi B. C., Runthala D. P., Gupta R. P., (2004), “Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29 (3-4), 111–188.
- [83] Feng P., Wan Q., Wang T. H., (2005), “Contact-Controlled Sensing Properties of Flower like ZnO Nanostructures”, *Applied Physics Letters*, 87, (213111), 1-3.
- [84] C.Kligshirn, (1975), “The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation”, *Physica Status Solidi B*, 71 (2), 547-556.
- [85] Öztürk S., Kılınc N., Torun I., Kösemen A., Şahin Y., Öztürk Z. Z., (2014), “Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods: Effects of annealing, temperature and electrode structure”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (10), 5194-5201.
- [86] Jiao S. J., Zhang Z. Z., Lu Y. M., D Shen. Yao Z., B., Zhang J. Y., Li B. H., Zhao D. X., Fan X. W., and Tang Z. K., (2006), “ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates”, *Applied Physics Letters*, 88, 031911
- [87] Iwai S., Namba S., (1970), “ZnO Laser by electron beam Excitation”, *Applied Physics Letters*, 16, 354.
- [88] Keis K., Magnusson E., Lindstrom H., Lindquist S.E., Hagfeldt A., (2002), “A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 73 (1), 51–58.

- [89] Hu J. Q., Bando Y., Zhan J. H., Li Y. B., Sekiguchi T., (2003), "Two-dimensional micrometer-sized single-crystalline ZnO thin nanosheets", *Applied Physics Letters*, 83 (21), 4414.
- [90] Xing Y. J., Xi Z. H., Xue Z. Q., Zhang X. D., Song J. H., Wang R. M., Xu J., Song Y., Zhang S. L., Yu D. P., (2003), "Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth", *Applied Physics Letters*, 83 (9), 1689.
- [91] Chen S.W., Wu J.M., (2011), "Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method", *Acta Materialia*, 59 (2), 841–847.
- [92] Zhang J., Yu W., Zhang L., (2002), "Fabrication of semiconducting ZnO nanobelts using a halide source and their photoluminescence properties", *Physics Letters A*, 299 (2-3), 276–281.
- [93] Newton M. C., Warburton P. A., (2007), "ZnO tetrapod nanocrystals", *Materials Today*, 10 (5), 50–54.
- [94] Han Y-J., Kim J. M., Stucky G. D., (2000), "Preparation of Noble Metal Nanowires Using Hexagonal Mesoporous Silica SBA-15", *Chemistry of Materials*, 12 (8), 2068–2069.
- [95] Xia H. J., Wang Y., Kong F.H., Wang S.R., Zhu B.L., Guo X.Z., Zhang J., Wang Y.M., Wu S.H., (2008), "Au-doped WO₃-based sensor for NO₂ detection at low operating temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134 (1), 133–139.
- [96] Song X., Li L., (2009), "Characterization of electrospun ZnO-SnO₂ nano fibers for ethanol sensor", *Sensors and Actuators A: Physical*, 154 (1), 175–179.
- [97] Kao M.C., Chen H.Z., Young S.L., Lin C.C., Kung C.Y., (2012), "Structure and photovoltaic properties of ZnO nanowire for dye-sensitized solar cells", *Nanoscale Research Letter*, 7 (1), 260.
- [98] Wang L., Tsan D., Stoeber B., Walus K., (2012), "Substrate-free fabrication of self-supporting ZnO nanowire arrays", *Advanced Material*, 24 (29), 3999–4004.
- [99] Yang J. H., Qiu Y. F., Yang S. H., (2007), "Studies of electrochemical synthesis of ultrathin ZnO nanorod/nanobelt arrays on Zn substrates in alkaline solutions of amine-alcohol mixtures", *Crystal Growth Desing*, 7 (12), 2562–2567.
- [100] Kim J. H., Andeen D., Lange F. F., (2006), "Hydrothermal growth of periodic, single-crystal ZnO microrods and microtunnels", *Advanced Material*, 18 (18), 2453–2457.

- [101] Ahmed F., Kumar S., Arshi N., Anwar M. S., Heo S. N., Koo B. H., (2012), “Direct relationship between lattice volume, bandgap, morphology and magnetization of transition metals (Cr, Mn and Fe)-doped ZnO nanostructures”, *Acta Materialia* 60 (13-14), 5190–5196.
- [102] Nunesa P., Fortunato E., Tonello P., Fernandes F. B., Vilarinho P., Martins R., (2002), “Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films”, *Vacuum* 64 (3-4), 281–285.
- [103] Xu Z., Zheng Q. R., Su G., (2012), “Charged States and Band-Gap Narrowing in Codoped ZnO Nanowires for Enhanced Photoelectrochemical Responses”, *Physical Review B*, 85 (7), 075402.
- [104] Yin W. J., Chen S., Yang J. H., Gong X.-G., Yan Y. and Wei S. H., (2010), “Effective Band Gap Narrowing of Anatase TiO₂ By Strain Along a Soft Crystal Direction”, *Applied Physics Letters*, 96, 22190.
- [105] Tang G., Liu H. and Zhang W., (2013), “The Variation of Optical Band Gap for ZnO:In Films Prepared by Sol-Gel Technique”, *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 348601, 4 pages.
- [106] Wei S., Yu Y., Zhou M., (2010), “CO gas sensing of Pd-doped ZnO nano fibers synthesized by electrospinning method”, *Materials Letters* 64 (21), 2284–2286.
- [107] Gu H., WanZ. g and Hu Y., (2012), “Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures”, *Sensors*, 12 (5), 5517-5550.
- [108] Do A. T. T., Giang H. T., Do T. T., Phamand N. Q., Ho G. T., (2014), “Effects of palladium on the optical and hydrogen sensing”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 1261–1267.
- [109] Guo M., Yang C. Y., Zhang M., Zhang Y. J., Ma T., Wang X. D., Wang X. D., (2008), “Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays”, *Electrochimica Acta*, 53 (14), 4633–4641.
- [110] Peulon S., Lincot D., (1998), “Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions”, *Journal of Electrochemical Society*, 145 (3), 864-874.
- [111] Yilmaz C., Unal U., (2013), “Electrochemical deposition of Mn:ZnO films under hydrothermal conditions”, *Journal of Electrochemical Society*, 160 (4), 163-167.
- [112] Kim K. J., Park Y. R., (2002), “The red shift is proportional to x. Jsd is obtained by extrapolation to x = 1”, *Applied Physics Letters*, 81, 1420.

- [113] Shinde V. R., Gujar T. P., Lokhande C. D., Mane R. S., Han S. H., (2006), "Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study", *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2-3), 326–330.
- [114] Militello M. C., Simko S. J., "Elemental palladium by XPS", (1994), *Surface Science Spectra*, 3, 387-394.
- [115] Jenks C. J., Chang S. L., Anderegg J. W., Thiel P. A., Lynch D. W., (1996), "Photoelectron spectra of an Al₇₀Pd₂₁Mn₉ quasicrystal and the cubic alloy Al₆₀Pd₂₅Mn₁₅", *Physical Review B*, 54 (9), 6301-6306.
- [116] Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S., (1997), "The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS)", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9 (19), 3987.
- [117] Peuckert M., (1985), "XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides", *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (12), 2481-2486.
- [118] Militello M. C., Simko S. J., "Palladium oxide (PdO) by XPS", (1994), *Surface Science Spectra*, 3, 395-401.
- [119] Shafeev G. A., Themlin J. M., Bellard L., Marine W., Cros A., (1996), "Enhanced adherence of area-selective electroless metal plating on insulators", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14, 319-326.
- [120] Kim K. S., Gossmann A., Winograd N., (1974), "X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode", *Analytical Chemistry*, 46 (2), 197-200.
- [121] Tura J. M., Regull P., L Victori., Castellar M .D., (1988), "XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods", *Surface and Interface Analysis*, 11 (8), 447-449.
- [122] Lu W., Gao S., Wang J., (2008), "One-Pot Synthesis of Ag/ZnO Self-Assembled 3D Hollow Microspheres with Enhanced Photocatalytic Performance", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (43), 16792-16800.
- [123] Jing L., Xu Z., Shang J., Sun X., Cai W., Guo H., (2002), "The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles", *Materials Science and Engineering: A*, 332 (1-2), 356-361.
- [124] Schön G., (1973), "Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2 (1), 75-86.

- [125] Coppa B. J., Davis R. F., Nemanich R. J., (2003), “Gold Schottky contacts on oxygen plasma-treated, n-type ZnO(0001)”, *Applied Physics Letters*, 82, 400-402.
- [126] Deng Z., Chen M., Gu G., Wu L., (2008), “A Facile Method to Fabricate ZnO Hollow Spheres and Their Photocatalytic Property”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (1), 16-2.
- [127] Chang Y., Xu J., Zhang Y., Ma S., Xin L., Zhu L., Xu C., (2009), “Optical Properties and Photocatalytic Performances of Pd Modified ZnO Samples”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (43), 18761-18767.
- [128] Boisen A., Dohn S., Keller S. S., Schmid Tenje S., M., (2011), “Cantilever-like micromechanical sensors”, *Reports on Progress in Physics*, 74 (3), 036101.
- [129] Buchapudi K. R., Huang X., Yang X., Ji H. F., Thundat T., (2011), “Microcantilever biosensors for chemicals and bioorganisms”, *Analyst*, 136 (8), 1539–1556.
- [130] Fritz J., (2008), “Cantilever biosensors”, *Analyst* 133 (7), 855–863.
- [131] Lavrik N. V., Sepaniak M. J., Datskos P. G., “Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors”, *Review of Scientific Instruments*, 75, 2229–2253.
- [132] Tamayo J., Kosaka P. M., Ruz J. J., San Paulo A., Calleja M., (2013), “Biosensors based on nanomechanical systems”, *Chemical Society Reviews*, 42 (3), 1287–1311..
- [133] Waggoner P. S., Craighead H. G., (2007), “Micro- and nanomechanical sensors for environmental, chemical, and biological detection”, *Lab Chip* 7 (10), 1238–1255.
- [134] Ziegler C., (2004), “Cantilever-based biosensors”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379 (7), 946–959.
- [135] Fadel L., Lochon F., Dufour I., François O., (2004), “Chemical sensing: millimeter size resonant microcantilever performance”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14 (9), 23.
- [136] Hagleitner C., Hierlemann A., Lange D., Kummer A., Kerness N., Brand O., Baltes H., (2001), “Smart single-chip gas sensor microsystem”, *Nature*, 414, 293–296.

- [137] Lang H. P., Berger R., Battiston F., Ramseyer J. P., Meyer E., Andreoli C., Brugger J., Vettiger P., Despont M., Mezzacasa T., Scandella L., Güntherodt H. J., Gerber C., Gimzewski J. K., (1998), “A chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors”, *Applied Physics A*, 66, 61–64.
- [138] Lange D., Hagleitner C., Hierlemann A., Brand O., Baltes H., (2002), “Complementary metal oxide semiconductor cantilever arrays on a single chip: masssensitive detection of volatile organic compounds”, *Analytical Chemistry*, 74 (13), 3084–3095.
- [139] Urbiztondo M. A., Pellejero I., Villarroya M., Sesé J., Pina M. P., Dufour I., Santamaría J., (2009), “Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137 (2), 608–616.
- [140] Vancura C., Rüegg M., Li Y., Hagleitner C., Hierlemann A., (2005), “Magnetically actuated complementary metal oxide semiconductor resonant cantilever gas sensor systems”, *Analytical Chemistry*, 77 (9), 2690–2699.
- [141] Zhou J., Li P., Zhang S., Huang Y., Yang P., Bao M., Ruan G., (2003), “Self-excited piezoelectric microcantilever for gas detection”, *Microelectronic Engineering*, 69 (1), 37–46.
- [142] Urbiztondo M. A., Peralta A., Pellejero I., Sesé J., Pina M. P., Dufour I., Santamaría J., (2012), “Detection of organic vapours with Si cantilevers coated with inorganic (zeolites) or organic (polymer) layers”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171–172, 822–831.
- [143] Spitzer D., Cottineau T., Piazzon N., Josset S., Schnell F., Pronkin S.N., Savinova E.R., Keller V., (2012), “Bio-Inspired nanostructured sensor for the detection of ultralow concentrations of explosives”, *Angewandte Chemie*, 51 (22), 5334–5338.
- [144] Cottineau T., Pronkin S. N., Acosta M., Mény C., Spitzer D., Keller V., (2013), “Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection”, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 182, 489–497.
- [145] Shiraishi N., Ikehara T., Dao D.V., Sugiyama S., Ando Y., (2013), “Fabrication and testing of polymer cantilevers for VOC sensors”, *Sensors and Actuators A: Physical*, 202, 233–239.
- [146] Ekinci K. L., Yang Y. T., Roukes M. L., (2004), “Ultimate limits to inertial mass sensing based upon nanoelectromechanical systems”, *Journal of Applied Physics*, 95, 2682–2689.
- [147] Burg T. P., Godin M., Knudsen S. M., Shen W., Carlson G., Foster J. S., Babcock K., Manalis S. R., (2007), “Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid”, *Nature*, 446, 1066–1069.

- [148] Ilic B., Yang Y., Aubin K., Reichenbach R., Krylov S., Craighead H. G., (2005), "Enumeration of DNA molecules bound to a nanomechanical oscillator", *Nano Letters*, 5 (5), 925–929.
- [149] Naik A. K., Hanay M. S., Hiebert W. K., Feng X. L., Roukes M. L., (2009), "Towards singlemolecule nanomechanical mass spectrometry", *Nature Nanotechnology*, 4, 445–450.
- [150] Lu Y. R., Peng S. M., Luo D., Lal A., (2011), "Low-concentration mechanical biosensor based on a photonic crystal nanowire array", *Nature. Communication*, 2, 1-6.
- [151] Ruan W., Li Y., Tan Z., Liu L., Jiang K., Wang Z., (2013), "In situ synthesized carbon nanotube networks on amicrocantilever for sensitive detection of explosive vapors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 141–148.
- [152] She G., Zhang X., Shi W., Fan X., Chang J. C., (2007), "Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates", *Electrochemistry Communications*, 9 (12), 2784–2788.
- [153] She G. W., Zhang X. H., Shi W.-S., Fan X., Chang J. C., Lee C. S., Lee S. T., Liu C. H., (2008), "Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates", *Applied Physics Letter*, 92, 053111–053113.
- [154] Vayssieres L., Keis K., Hagfeldt A., Lindquist S. E., (2001), "Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes", *Chemistry of Materials*, 13 (12), 4395–4398.
- [155] Gan X., X. Li, Gao X., Yu W., (2009), "Investigation on chemical etching process of ZnO nanorods toward nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (1-2), 397–401.
- [156] Vayssieres L., (2003), "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions", *Advanced Matererials*, 15 (5), 464–466.
- [157] Andersen T. R., Dam H. F., Hosel M., Helgesen M., Carle J. E., Larsen-Olsen T. T., Gevorgyan S. A., Andreasen J. W., Adams J., Li N., Machui F., Spyropoulos G. D., Ameri T., Lemaitre N., Legros M., Scheel A., Gaiser D., Kreul K., Berny S., Lozman O. R., Nordman S., Valimaki M., Vilkmann M., Sondergaard R. R., Jørgensen M., C. Brabec J., Krebs F. C. (2014), "Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules" *Energy Environmental Science*, 7 (9), 2925–2933.

- [158] Winkler T., Schmidt H., Flügge H., Nikolayzik F., Baumann I., Schmale S., Weimann T., Hinze P., Johannes H.-H., Rabe T., Hamwi S., Riedl T., Kowalsky W. (2011), “Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes” *Organic Electronics*, 12 (10), 1612–1618.
- [159] Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F., A. Heeger J. (1995), “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions” *Science*, 270 (5243), 1789-1791.
- [160] Liang Y., Xu Z., Xia J., Tsai S. T., Wu Y., Li G., Ray C., Yu L. (2010), “For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%”, *Advanced Materials*, 22 (20), 135–138.
- [161] Su Y. W., Lan S. C., Wei K. H. (2012), “Organic photovoltaics” *Materials Today*, 15 (12), 554.
- [162] Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. (2003), “Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells” *Journal of Applied Physics*, 93, 3693.
- [163] Jong M. P., Jzendoorn L. J., Voigt M. J. A., (2000), “Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylene dioxy thiophene) / poly(styrene sulfonate) in polymer light-emitting diodes”, *Applied Physics Letter*, 77, 2255.
- [164] Girtan M., Rusu M. (2010), “Role of ITO and PEDOT:PSS in stability/degradation of polymer:fullerene bulk heterojunctions solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (3), 446–450.
- [165] Norrman K., Larsen N.B., Krebs F.C., (2006), “Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (17), 2793–2814.
- [166] Li G., Chu C. W., Shrotriya V., Huang J., Yang Y., (2006), “Efficient inverted polymer solar cells”, *Applied Physics Letter*, 88, 253503.
- [167] Kuwabara T., Nakayama T., Uozumi K., Yamaguchi T., Takahashi K. (2008), “Highly durable inverted-type organic solar cell using amorphous titanium oxide as electron collection electrode inserted between ITO and organic layer”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (11), 1476–1482.
- [168] Norrman K., Madsen M. V., Gevorgyan S. A., Krebs F. C. (2010), “Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell”, *Journal of American Chemical Society*, 132 (47), 16883–16892.

- [169] Yu B. Y., Tsai A., S Tsai. P., Wong K. T., Yang Y., Chu C.W., Shyue J. J. (2008), “Efficient inverted solar cells using TiO₂ nanotube arrays”, *Nanotechnology*, 19 (25), 255202.
- [170] Liao H. H., Chen L. M., Xu Z., Li G., Yang Y. (2008), “Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs₂CO₃ interlayer”, *Applied Physics Letters*, 92, 173303.
- [171] Cheng Y. J., Cao F. Y., Lin W. C., Chen C. H., Hsieh C. H. (2011), “Self-Assembled and Cross-Linked Fullerene Interlayer on Titanium Oxide for Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells”, *Chemistry of Materials*, 23 (6), 1512–1518.
- [172] Lin Y. H., Yang P. C., Huang J. S., Huang G. D., Wang I. J., Wu W. H. , Lin M. Y., Su W. F., Lin C. F. (2011), “High-efficiency inverted polymer solar cells with solution-processed metal oxides”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (8), 2511–2515.
- [173] Wong K. H., Mason C. W., Devaraj S., Ouyang J., Balaya P. (2014), “Low Temperature Aqueous Electrodeposited TiO_x Thin Films as Electron Extraction Layer for Efficient Inverted Organic Solar Cells”, *Applied Material Interfaces*, 6 (4), 2679–2685.
- [174] Kim R., Cho S., Park W. G., Cho D. Y., Oh S.-J., Martin R. S., Berthet P., Park J. G., Yu J. (2014), “Charge and magnetic states of rutile TiO₂ doped with Cr ions”, *Journal of Physics: Condensed. Matter*, 26 (14), 146003.
- [175] Yuan B., Wang Y., Bian H., Shen T., Wu Y., Chen Z. (2013), “Nitrogen doped TiO₂ nanotube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications”, *Applied Surface Science*, 280, 523–529.
- [176] Alparslan Z., Kösemen A., Ornek O., , Yerli Y., San S. E. (2011), “TiO₂-Based Organic Hybrid Solar Cells with Mn⁺² Doping”, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2011, Article ID 734618, 8 pages.
- [177] Xu M. F., Zhu X. Z., Shi X. B., Liang J., Jin Y., Wang Z. K., Liao L. S. (2013), “Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption in Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells with Metal Nanoparticle-Doped Solution-Processable TiO₂ Layer”, *Applied Matererials and Interfaces*, 5 (8), 2935–2942.
- [178] Thambidurai M., Kim J. Y., Song H. J., Ko Y., Muthukumarasamy N., Velauthapillai D., Bergmann V. W., Weberd S. A. L., Lee C., (2014), “Enhanced power conversion efficiency of inverted organic solar cells by using solution processed Sn-doped TiO₂ as an electron transport layer”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (29), 11426–11431.

- [179] Liu C., Chen H., Zhao D., Shen L., He Y., Guo W., Chen W., (2014), “The action mechanism of $\text{TiO}_2:\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ cathode buffer layer in highly efficient inverted organic solar cells”, *Applied Physics Letter*, 105, 053301
- [180] Wang M. C., Lin H. J., Yang T. S., (2009), “Characteristics and optical properties of iron ion (Fe^{3+})-doped titanium oxide thin films prepared by a sol–gel spin coating”, *Journal of Alloys and Compounds* 473 (1-2), 394–400
- [181] Lin C.Y.W., Channei D., Koshy P., Nakaruk A., Sorrell C.C., (2012), “Effect of Fe doping on TiO_2 films prepared by spin coating”, *Ceramics International*, 38 (5), 3943–3946.
- [182] Wang C-T., Siao H-L., Chiu Y-C., (2013), “Iron-doped titania thin films with enhanced photovoltaic efficiency: Effects of iron concentration and rectifying layer”, *Surface & Coatings Technology* 232, 658–665.
- [183] Ballyyz A. R., Korobeinikovax E. N., Schmidy P. E., L’evyy F. and Bussyk F., (1998), “Structural and electrical properties of Fe-doped TiO_2 thin films”, *Journal of Physics D: Applied. Physics*, 31 (10), 1149–1154.
- [184] Burstein E., (1954), “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb” *Physical Review*, 93 (3), 632.
- [185] Sayle D. C., Catlow C. R. A., Perrin M.-A. and Nortier P., (1995), “Computer simulation study of the defect chemistry of rutile TiO_2 ”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 (6), 799.
- [186] Ranjitha A., Muthukumarasamy N., Thambidurai M., Velauthapillai D., Kumar A. M., Gasem Z. M., (2014), “Inverted organic solar cells based on Cd-doped TiO_2 as an electron extraction layer”, *Superlattices and Microstructures*, 74, 114–122.
- [187] Thambidurai M., Kim J. Y., Ko Y., Song H.-J., Shin H., Song J., Lee Y., Muthukumarasamy N., Velauthapillaic D., Lee C., (2014), “High-efficiency inverted organic solar cells with polyethylene oxide-modified Zn-doped TiO_2 as an interfacial electron transport layer”, *Nanoscale*, 6 (15), 8585.

ÖZGEÇMİŞ

Arif KÖSEMEN 27.11.1981 yılında Kocaeli ilinin İzmit ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Kocaeli’nde tamamladı.2001 yılında girdiği Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden 2006 yılında lisans derecesiyle mezun oldu. 2007–2008 Eğitim-Öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında yüksek lisans programına başladı. 2010 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak aynı yıl içinde doktora eğitimine aynı kurumda devam etti. 2011 yılında Muş Alparslan Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Doktora eğitimi için Gebze Teknik Üniversitesinde görevlendirildi. Lisansüstü eğitim hayatı boyunca TÜBİTAK tarafından desteklenen çeşitli projelerde görev aldı ve halen Gebze Teknik Üniversitesi’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

