



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

**TiO<sub>2</sub> KATKILI ORGANİK HİBRİT GÜNEŞ PİLLERİ**

**TEOMAN ÖZDAL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**  
**TEMMUZ-2011**

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TiO<sub>2</sub> KATKILI ORGANİK HİBRİT GÜNEŞ PİLLERİ**

TEOMAN ÖZDAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yrd.Doç.Dr. Yakup HAMEŞ danışmanlığında hazırlanan bu tez 26/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEŞ  
Jüri Başkanı

Yrd.Doç.Dr.Emin ÜNAL  
Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Serdar YILDIRIM  
Jüri Üyesi

Bu tez Enstitümüz Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

Prof.Dr. Hüseyin GÖZÜBENLİ  
Enstitü Müdürü

Bu tez, Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: BAP-1004Y010

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların, kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Enerji ve Uygarlık.....	1
1.2. Güneş Enerjisi .....	1
1.3. Güneş Pilleri.....	2
1.4. Güneş Pillerinde Verim.....	4
1.5. Güneş Pillerinin Kısa Tarihi .....	10
1.6. Si Güneş Pilleri .....	11
1.7. Metal Oksit Güneş Pilleri.....	13
1.8. Polimer Güneş Pilleri .....	15
1.9. Güncel Çalışma .....	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	21
3.1. Materyal .....	21
3.1.1. Titanyum .....	21
3.1.2. Titanyum Dioksit .....	23
3.1.3. P3HT .....	26
3.1.4. Indium Tin Oxide.....	28
3.2. Yöntem.....	29
3.2.1. Spin Coating Kaplama Metodu.....	29
3.2.2. Doctor Blade Kaplama Metodu .....	32
3.2.3. Drop Casting Kaplama Metodu .....	33
3.2.4. Alttaban Temizliği .....	33
3.2.5. TiO <sub>2</sub> Çözelti Hazırlama.....	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	40
4.1. Deney No 1 .....	40
4.2. Deney No 2 .....	48
4.3. Deney No 3 .....	49
4.4. Deney No 4 .....	51
4.5. Deney No 5 .....	53

4.6. Deney No 6 .....	54
4.7. Deney No 7 .....	55
4.8. Deney No 8 .....	57
4.9. Deney No 9 .....	60
4.10. Deney No 10 .....	61
4.11. Deney No 11 .....	62
4.12. Deney No 12 .....	63
4.13. Deney No 13 .....	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	66
KAYNAKLAR .....	70
TEŞEKKÜR .....	74
ÖZGEÇMİŞ .....	75

**ÖZET****TiO<sub>2</sub> KATKILI ORGANİK HİBRİT GÜNEŞ PİLLERİ**

Bu çalışmada, TiO<sub>2</sub> katkıli hibrit güneş pillerinin kolay ve ucuz bir şekilde üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, ölçülen verimlerin kıyaslanması yoluyla alternatif güneş pili araştırılması yapılmıştır. Ayrıca, cihazların literatürdeki yeri incelenmiş ve sonraki çalışmalara yönelik çıkarımlarda bulunulmuştur.

İnce film kaplama sırasında, kolay ve ucuz bir üretim tekniği olan spin coating, doctor blade ve drop casting metotları tercih edilmiştir. Yöntemler, hem basitliği hem de ucuzluğu açısından literatürde kendisini kanıtlamış üretim teknikleridir.

TiO<sub>2</sub> yarıiletken materyal, farklı çözeltilerle elde edilmiştir. Ayrıca, TiO<sub>2</sub> ile organik yarıiletken bileşenlerin oluşturduğu çeşitli güneş pili mimarileri incelenmiştir. Üretim işlemi sırasında, parametreler değiştirilerek cihaz mimarileri ve verimler araştırılmıştır. Son olarak, pilin ışık soğurma yeteneğini arttıran elektro aktif boya maddesi kullanılarak pil verimine katkısı incelenmiştir.

2011, 75 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** TiO<sub>2</sub>; hibrit; organik; güneş pili

**ABSTRACT****TiO<sub>2</sub> DOPED HYBRID ORGANIC SOLAR CELLS**

In this work, we aimed to easy and low cost production of TiO<sub>2</sub> doped hybrid solar cells. For this purpose, research has been done via comparison of efficiencies of the devices. Additionally, the devices has been examined in the literature and inferences were made for future studies.

During the thin-film coating process, as easy and low cost manufacturing techniques, spin coating, doctor blade and drop casting methods are preferred. The methods, in terms of simplicity and cheapness, have been proven themselves in the literature.

TiO<sub>2</sub> semiconductor material, has been obtained with different chemical solutions and techniques. Furthermore, various solar cell architectures which are formed by TiO<sub>2</sub> and organic semiconductor components, are investigated. During the manufacturing process, by changing various parameters, device architectures and efficiencies were investigated. Moreover, the efficiencies of the devices were re-examined by using electro-active dye which increases sensivity of the devices.

2011, 75 pages

**Key Words:** TiO<sub>2</sub>; hybrid; organic; solar cell

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
Ipil	Güneş Pili Çıkış Akımı
Ifv	Gelen Işık ve p-n Jonksiyon Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Fotoakım (Amper)
Io	Ters Doyma Akımı (Amper)
Vpil	Güneş Pili Çıkış Gerilimi (Volt)
Rs	Güneş Pili Eşdeğer Devre Seri Direnci ( $\Omega$ )
Rsh	Güneş Pili Eşdeğer Devre Paralel Direnci ( $\Omega$ )
Tpil	Güneş Pili Referans Çalışma Sıcaklığı ( $^{\circ}$ Kelvin)
NREL	National Renewable Energy Lab
AM1.5G	Air Mass 1.5 Global
ASTM	American Society For Testing And Materials
IEC	International Electrotechnical Commission
I-V	Akım-Gerilim
$V_{OC}$	Açık Devre Gerilimi
$I_{SC}$	Kısa Devre Akımı
$V_{MP}$	Maksimum Güç Değerindeki Gerilim
$I_{MP}$	Maksimum Güç Değerindeki Akım
$P_{MAX}$	Maksimum Güç Değeri
$P_T$	Teorik Güç
FF	Filling Factor
$\eta$	Güneş Pilinin Verimi
$P_{IN}$	Güneş Pili Üzerine Düşürülen Işığın Gücü
IPCE	Incident Photon To Charge Carrier Efficiency
Si	Silicium
Ge	Germanium
B	Boron
P	Phosphorus
TiO <sub>2</sub>	Titanium Dioxide, Titanium(IV) Oxide, Titania
BHJ	Bulk Heterojunction

P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
Al	Aluminium
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	X-Ray Diffraction
UV-vis	Ultraviolet-visible Spectroscopy
PIA	Photoinduced Absorption
AFM	Atomic Force Microscopy
PDI	N,N'-diphenyl glyoxaline-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid diacidamide
EQEs	External Quantum Efficiencies
TEM	Transmission Electron Microscopy
J-V	Akım Yoğunluğu-Gerilim
rr-	Regioregular
CV	Cyclic Voltammetry
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
IR spec	Infrared Spectroscopy
HCl	Hydrochloric Acid
Ti	Titanium
$\beta$ -Ti	Beta-Titanium
$\alpha$ -Ti	Alpha-Titanium
O	Oxygen
(Ti,Fe)FeO <sub>4</sub>	Titanomagnetite
FeTiO <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hemoilmenite
FeTiO <sub>3</sub>	Ilmenite
NL	National Lead (Industries)
ZnO	Zinc Oxide
ITO	Indium Tin Oxide
TCO	Transparent Conducting Oxide
PET	Polyethylene Terephthalate
OLED	Organic Light Emitting Diode
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Acetone



## VII

$C_6H_5Cl$	Chlorobenzene
$C_3H_8O$	2-Propanol
Ar	Argon
$HNO_3$	Nitric Acid
$Ti(iso-OC_3H_7)_4$	Titanium (IV) Isopropoxide
Ru-535, N3	Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)- ruthenium(II)
PVD	Physical Vapor Deposition
$PC_{61}BM$	Phenyl- $C_{61}$ -Butyric acid Methyl ester

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

Tablo 1. Güneş pillerinin tarihi gelişimi .....	10
Tablo 2. TiO <sub>2</sub> fiziksel özellikleri.....	24
Tablo 3. TiO <sub>2</sub> optik özellikleri .....	24
Tablo 4. Katı ITO fiziksel parametreleri.....	29
Tablo 5. Çalışılan pil yapıları ve elektriksel verileri.....	67

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Klasik p-n jonksiyon güneş pili yapısı.....	4
Şekil 2. Bir güneş pilinin elektriksel eşdeğer modeli.....	5
Şekil 3. Standart Güneş spektrumu .....	6
Şekil 4. Güneş pillerinde I-V karakterizasyon eğrisi .....	7
Şekil 5. Si kristali ile elde edilen saf p-tipi ve n-tipi yapılar.....	12
Şekil 6. Saf titanyum metalinin genel görünüşü .....	22
Şekil 7. TiO <sub>2</sub> kristal yapısı (a) anatase, (b) rutile ve (c) brookite .....	25
Şekil 8. TiO <sub>2</sub> (a) anatase (calcite ile birlikte), (b) rutile (ince taneli pyrophyllite üzerinde) ve (c) brookite (kristal matris üzerinde) kristallerinin genel görünüşü.....	25
Şekil 9. rr-P3HT kimyasal yapısı.....	27
Şekil 10. Spin Coating metodu ile kaplamaya ait sembolik gösterim.....	30
Şekil 11. Devir sayısı (a) ve çözelti yoğunluğunun (b) kaplama kalınlığı ile arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimi.....	30
Şekil 12. El yapımı Spin Coater cihazı. Şekilde kaplama haznesi, fan motoru, devir sayacı ve güç kaynağı görülmektedir .....	31
Şekil 13. Doctor blade metodu ve deneysel çalışmamızın şematik gösterimi .....	32
Şekil 14. Drop Casting metodu şematik gösterimi .....	33
Şekil 15. Hazırlanan TiO <sub>2</sub> çözeltinin buzlu su içerisinde karıştırılması işlemi.....	36
Şekil 16. Ethanol içerisinde çözülerek hazırlanan Ru-535 organik boya çözeltisi.....	39
Şekil 17. Üretilen TiO <sub>2</sub> ince filmler ve hot plate cihazı kullanılarak yapılan ön tavlama işlemi .....	40
Şekil 18. Tavlama Fırını.....	41
Şekil 19. Soldan sağa 350, 400, 450, 500 ve 550 °C'de 30 dakika tavlanan TiO <sub>2</sub> ince film kaplamalar .....	42
Şekil 20. 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO <sub>2</sub> ince film katmanların XRD eğrileri .....	43
Şekil 21. 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO <sub>2</sub> ince film katmanların UV-vis eğrileri.....	44
Şekil 22. 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO <sub>2</sub> ince film katmanların SEM görüntüleri .....	45

Şekil 23. P3HT ile kaplanan numunelerin tavllanması .....	46
Şekil 24. Üretilen Al/ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT/Al piller ve şematik gösterimi .....	46
Şekil 25. Vakumlu termal buharlaştırıcı cihazı ile Al kontak kaplama işlemi.....	47
Şekil 26. Üretilen pillerin elektriksel karakterizasyonunun yapıldığı ölçüm düzeneği ve Al/ITO/2×TiO <sub>2</sub> /P3HT/Al cihazın I-V karakteristik eğrisi .....	47
Şekil 27. Al/ITO/5×TiO <sub>2</sub> /P3HT/Al cihazın I-V karakterizasyonu .....	48
Şekil 28. 5×TiO <sub>2</sub> filmin SEM görüntüsü .....	49
Şekil 29. Al/ITO/1×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(rutile)/P3HT/Al cihazın şematik gösterimi ve I-V karakterizasyonu.....	50
Şekil 30. 1×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder filmin SEM görüntüsü .....	50
Şekil 31. Al/ITO/2×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(rutile)/P3HT/Al cihazın I-V karakterizasyonu	51
Şekil 32. BHJ yapılı pilin şematik gösterimi ve üretilen piller. Pillerin daha mat bir renkte olduğu açıkça görülmektedir. ....	52
Şekil 33. Al/ITO/2×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(rutile):P3HT/ITO/Al cihazın I-V karakterizasyonu.....	52
Şekil 34. Al/ITO/1×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT/ITO/Al cihazın I-V karakterizasyonu.....	53
Şekil 35. Ru-535 çözeltisi içerisine yatırılmış ve boya ile kaplanmış TiO <sub>2</sub> ince filmler	54
Şekil 36. ITO/1×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase)(Dye)/P3HT/Al cihazın I-V karakterizasyonu.....	55
Şekil 37. Ag/ITO/1×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag pilin I-V karakteristiği.....	56
Şekil 38. Ag/ITO/2×TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag pilin I-V karakteristiği.....	56
Şekil 39. Doctor Blade metoduyla kaplama işlemi; (a) kaplamadan önce 3M Scotch bant ile kaplanacak yüzeyin ve kaplama kalınlığının ayarlanması, (b) TiO <sub>2</sub> pastanın uygulanması, (c) kaplamanın yapılması ve (d) kaplanmış numune .....	58
Şekil 40. Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT/Ag (450 °C) cihazın I-V karakteristiği.....	58
Şekil 41. ITO/TiO <sub>2</sub> -paste katmanın yüzey ve Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT/Ag cihazın kesit SEM görüntüleri .....	59
Şekil 42. Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT/Ag (UV) cihazın I-V karakteristiği .....	59
Şekil 43. Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT(drop)/Ag (UV) pilin I-V katakterizasyonu .....	60

Şekil 44. Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ag cihazın I-V karakterizasyonu .....	61
Şekil 45. Sandviç yapılı pillerin şematik gösterimi ve üretilen piller .....	62
Şekil 46. CP/ITO/1×TiO <sub>2</sub> /P3HT//ITO/CP sandviç yapılı cihazın I-V karakterizasyonu	63
Şekil 47. CP/ITO/2×TiO <sub>2</sub> /P3HT//ITO/CP sandviç yapılı cihazın I-V karakterizasyonu	64
Şekil 48. CP/ITO/2×TiO <sub>2</sub> //P3HT/ITO/CP cihazın I-V karakterizasyonu.....	65

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Enerji ve Uygarlık

İnsanoğlu varoluşundan itibaren, ihtiyaçlarını gidermek için doğadan faydalanarak elde ettiği enerjiyi kullanmıştır. Kimi zaman güneş ışıklarının ısısından, kimi zaman da bir nehrin kuvvetli akışından ihtiyaçlarını karşılayıcı yönde faydalanmıştır. Ancak toplulukların büyüyerek gelişmesi sonucu, ihtiyaç duyulan enerji miktarının artması kaçınılmaz olmuştur. Özellikle 1800'lü yıllardaki bilimsel buluşlar teknolojinin hızla gelişmesini sağlamıştır. Teknolojinin yaygın kullanılmaya başlanması sebebiyle de, ihtiyaç duyulan enerji miktarının artışı hızlanmıştır.

Ülkemizde ve dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir bölümü, fosil yakıtlar olarak adlandırılan yer altı kaynaklarından ve nükleer enerjiden sağlanmaktadır. 1998 yılında yapılan araştırmalar sonucuna göre, dünyada kullanılan enerjinin yaklaşık % 90'ı fosil yakıtlardan elde edilmektedir (Bayram, 2001). Doğal olarak bu kaynaklar sınırsız değildir. Ayrıca bu kaynakların yoğun bir şekilde kullanılması sonucu, yeryüzünün ve atmosferin doğal dengesini bozan zehirli ve kirletici atıklar oluşmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar, sınırsız ve temiz enerji kaynakları üzerine araştırmalar yaparak yeni kaynaklar arayışına girmişlerdir.

### 1.2. Güneş Enerjisi

Sınırsız olarak kabul edebileceğimiz güneş enerjisi, doğadaki en büyük ve en temiz enerji kaynağıdır. Güneş ışınlarının yeryüzüne 1 yılda yaydığı enerjinin, dünyanın bir yıllık enerji ihtiyacının tam 1000 katı olduğu düşünülürse (Greenpeace, 2006), enerjinin büyüklüğü çok daha iyi anlaşılabilir. Güneş ışınlarının akla ilk gelen etkisi, beraberinde taşıdığı ısı enerjisidir ki bu enerjiden faydalanılarak kullanılan ısıtma sistemleri oldukça yaygındır. Özellikle, güneş enerjili su ısıtma sistemleri olarak ifade

edilen uygulamalar, konutlarda su ısıtma sistemlerinden kitlesel üretim yapan elektrik santrallerine kadar çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Güneş enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürmek yoluyla elektrik üretmek ise güneş pilleri ile mümkün olmaktadır. Buna rağmen, güneş pilleri henüz enerji ihtiyaç yüzdemizin çok küçük bir dilimini karşılayabilmektedir.

Ülkemiz, yenilenebilir enerji kaynağı olarak, güneş enerjisi bakımından oldukça zengindir. Özellikle Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerindeki güneş potansiyeli oldukça yüksektir. Bu yüksek potansiyelin değerlendirilmesi sonucu, hâlihazırdaki termik santrallerin kullanımının ve çevreye verdiği zararların önemli ölçüde azalması öngörülebilir. Ancak, ülkemizdeki yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı diğer gelişmiş dünya ülkelerine oranla oldukça azdır (Öztürel ve ark., 2001). Buna rağmen, son yıllarda akademik çevrelerce yayınlanan çalışmalar, yenilenebilir enerji kaynakları bakımından ülkemiz adına oldukça umut verici gelişmelerdir.

### 1.3. Güneş Pilleri

Güneş pilleri, güneş ışığının fotoaktif bir malzemeden elektron koparması yoluyla elektrik akımı üretimi esasına dayanmaktadır. Fotoaktif bir materyalden ışığın etkisiyle elektrik akımı üretilmesinin keşfi, 1839 yılına dayanmaktadır. Maddenin fotoelektrik etkisini keşfeden Fransız bilim adamı Edmond Becquerel'in, ışığın direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi fikrinin ilham kaynağı sayılması yanlış olmaz (Becquerel, 1839). Böylece, yeryüzüne oldukça büyük bir enerji taşıyan güneş ışınlarının, verimli bir şekilde kullanılarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi fikri, bilim adamları tarafından araştırılmaya başlanmıştır. Ne yazık ki ilk gelişmeler uzun bir aradan sonra ortaya çıkmıştır.

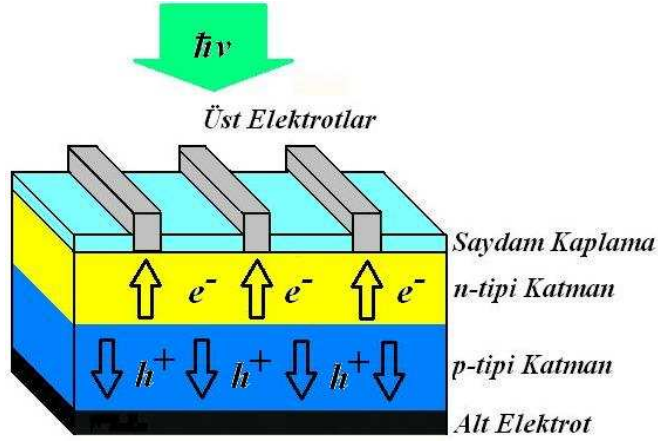
Güneş pili yapılarını kabaca metal-yarıiletken jonksiyon, yarıiletken-yarıiletken jonksiyon, elektrokimyasal jonksiyon ve organik jonksiyon tipi mimariler olarak sınıflandırabiliriz. Anlaşılacağı üzere, yukarıdaki bütün güneş pili yapılarında yüzeylerin birleşmesi sonucu oluşan bir jonksiyon yani arayüzey vardır. Metallerin yüzey morfolojileri yarıiletkenlere göre oldukça karardır. Ancak metal-metal

arayüzeylerde bir güneş pili için istenen jonksiyon yapıyı elde etmek şimdilik pratikten oldukça uzaktadır. Yarıiletkenlerin oluşturduğu jonksiyonlar en uygun özelliklere sahip olsa da, yarıiletkenlerin yüzey bölgeleri genellikle kararsızdır ve bu kararsızlık arayüzeylerde büyük sorunlar oluşturmaktadır. Yine de, güneş pili uygulamaları için en ideal yapılar yarıiletkenlerdir ve hâlihazırda bilimsel ve ticari anlamda en geçerli yapılardır.

Temelde, güneş pili cihazın yapısındaki fotoaktif malzemenin ışıkla uyarılması sonucu valans (valence) bandındaki bir elektrona enerji yüklenir. Bu enerji, güneş ışığındaki foton tarafından taşınan ve Max Planck tarafından  $E = h\nu$  şeklinde ifade edilen foton enerjisidir. Burada  $E$  enerji,  $h$  planck sabiti ( $\sim 6.626 \times 10^{-34}$  J.s) ve  $\nu$  ise ışığın frekansıdır. Valans bandındaki elektron, aldığı bu enerji sayesinde iletkenlik (conductive) bandına geçer. Burada, fotoaktif maddenin iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki yasak band adı verilen aralığın enerjisi, elektronun enerjisinden daha küçük olmalıdır. Aksi halde elektron bu aralığı aşamaz ve bir üst enerji seviyesindeki iletkenlik bandına geçemez. Yani elektron en az yasak band aralığı enerjisi kadar bir enerji ile uyarılmalıdır. Dolayısıyla, fotoaktif materyallerin yasak band aralığı enerjisi tipik olarak küçüktür ve ışık yoluyla uyarılan elektronları kolaylıkla iletkenlik bandına geçer. Uyarılarak valans bandından ayrılan elektron, ardında boşluk yükü adı verilen ve pozitif yük olarak ifade edilen elektron boşluğu bırakır. İletkenlik bandına geçen elektron ve ardında bıraktığı boşluk yükü, aynı anda güneş pili cihazın yapısından kaynaklanan kimyasal elektrik alanın da etkisiyle, atomdan atoma hareket ederek eksiton (exciton) dediğimiz yüksüz (nötr) uyarılmış yük çiftlerini oluştururlar. Burada elektron ile boşluk yükünün hareket yönleri zıttır. Çünkü elektron sürekli olarak bir üst enerji seviyesine doğru hareket ederken, boşluk yükü sürekli bir alt enerji seviyesine doğru hareket eder. Pil içerisindeki eksitonlar, Coulomb çekim yasası gereği sürekli olarak rekombinasyon (recombination) adı verilen tekrar birleşme yani nötrleşme eğilimindedirler. Ancak güneş pili cihazın kimyasal yapısı sonucu oluşan elektrik alanının etkisiyle, yükler ayrı ayrı dış devre kontaklarına taşınırlar. İşte bu rekombinasyonu azaltan ve elektron ile boşluk yükü akımlarını iyi bir şekilde ileten geleneksel güneş pili yapısı, p-n jonksiyon tipi güneş pili yapılardır. Eğer bu taşıyıcı yükler bir şekilde rekombinasyona uğrarsa, tekrar valans bandına dönen elektron fotondan aldığı enerjiyi fotoluminesans (photoluminescence, PL) adı verilen ışımaya



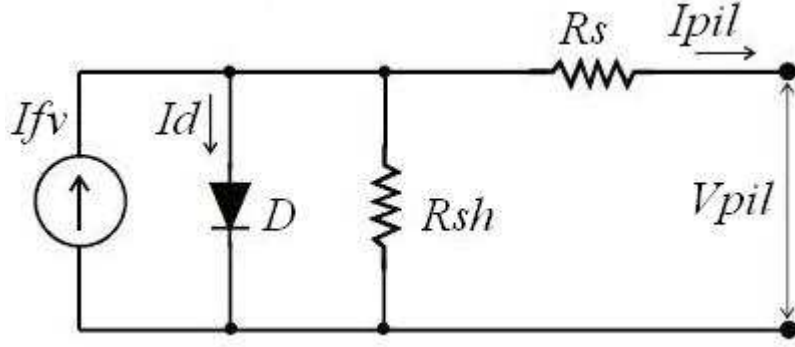
yoluyla geri verir. İyi bir fotoaktif p-tipi materyal ve aynı zamanda iyi bir boşluk yükü iletkeni ile, iyi bir n-tipi saydam ve elektron iletkeni materyal birleşerek p-n jonksiyonu oluşturur (Şekil 1.). Aslında bir ışık yayan diyot (light emitting diode, LED) ile güneş pili çalışma yönünden birbirinin tam tersidir. Güneş pili, ışığı elektrik akımına çevirirken LED, elektrik akımını ışığa çevirmektedir. Ancak her iki cihaz da temelde p-n jonksiyona sahiptir.



Şekil 1. Klasik p-n jonksiyon güneş pili yapısı

#### 1.4. Güneş Pillerinde Verim

Güneş pillerinde verim, gelen ışığa oranla cihaz içerisinde üretilen akımın ve uçları arasındaki gerilimin ölçülmesi yoluyla elde edilir. Ancak işlem bu kadar basit değildir. Gelen ışık miktarı, sıcaklık ve ortam gibi etkiler cihazın yapısına da bağlı olarak verimi önemli derece etkilemektedir. Altaş (1998), bir güneş pilinin elektriksel eşdeğer modelini ve hesaplamaları aşağıdaki gibi göstermiştir.



Şekil 2. Bir güneş pilinin elektriksel eşdeğer modeli

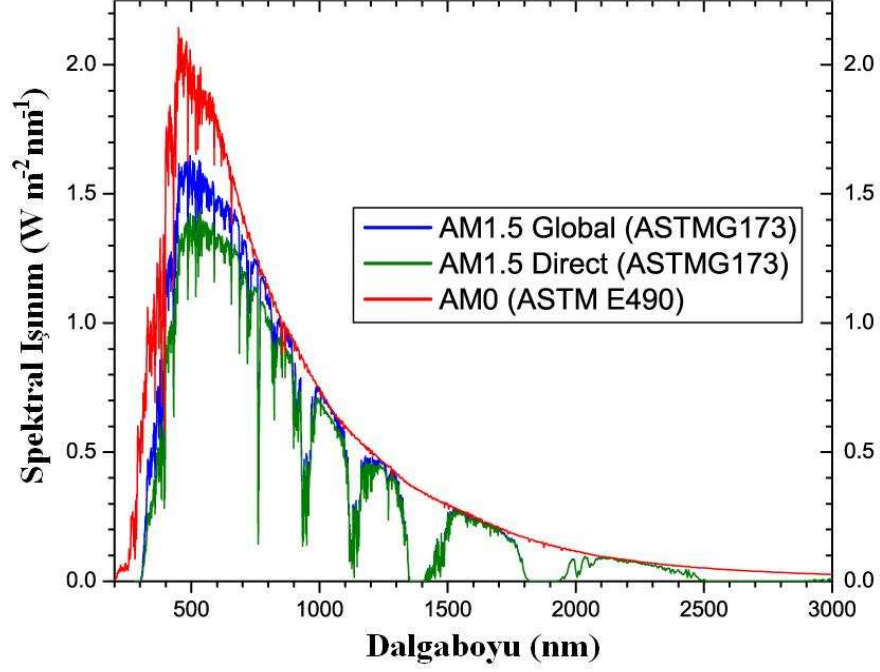
$$I_{PIL} = I_{FV} - I_O \left[ \exp \left( \frac{e}{kT_{PIL}} (V_{PIL} + R_S I_{PIL}) \right) - 1 \right] - \frac{V_{PIL} + R_S I_{PIL}}{R_{SH}}$$

Verilen denklemde:

- $I_{PIL}$  :Güneş pili çıkış akımı (A)
- $I_{FV}$  :Gelen ışık ve p-n jonksiyon sıcaklığın bir fonksiyonu fotoakım (A)
- $I_O$  :D diyotu ters doyma akımı (A)
- $V_{PIL}$  :Güneş pili çıkış gerilimi (V)
- $R_S$  :Eşdeğer devre seri direnci ( $\Omega$ )
- $R_{SH}$  :Eşdeğer devre paralel direnci ( $\Omega$ )
- $e$  :Elektron yükü ( $1.6021917 \times 10^{-19}$  C)
- $k$  :Boltzmann sabiti ( $1.380622 \times 10^{-23}$  J/°K)
- $T_{PIL}$  :Referans çalışma sıcaklığı (°K)

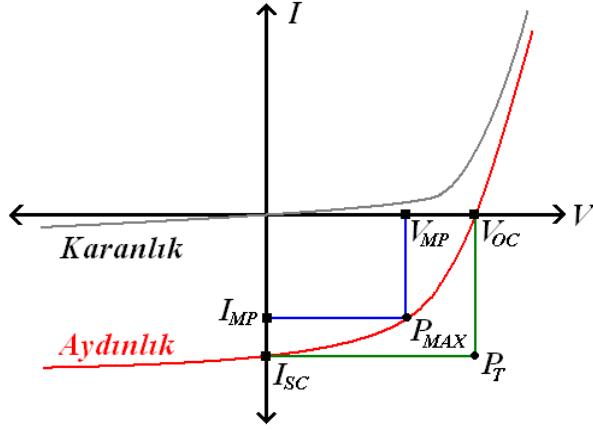
Güneş pillerinde verim hesaplanırken, cihazın standart güneş ışığı ile aydınlatılması ve bu ışığa oranla üretilen akım ile çıkış uçlarındaki gerilimin ölçülmesi işlemi gerçekleştirilir. Ayrıca güneş pilinin bulunduğu atmosferik şartlar da verimin ölçülmesinde önemlidir. Bu sebeple ortam sıcaklığı 25 °C olmalı ve doğal atmosferik şartlar sağlanmalıdır. Standart güneş ışığının elde edilmesi işleminde, National Renewable Energy Lab (NREL) tarafından belirlenen standartlara uygun ışık kaynağı ve filtreleme işlemi kullanılır. NREL tarafından belirlenen standartlara göre güneş ışığı, yeryüzüne düştüğü andaki enerjisi 1000 W/m<sup>2</sup> gücünde Air Mass 1.5 Global (AM1.5G) şeklinde ifade edilir. Atmosferin ve yeryüzünün soğurma ve yansıtma parametreleri ile

atmosferdeki gazların etkisi gibi parametrelerin hesaba dâhil edilmesiyle yeryüzüne düşen güneş ışığı spektrumu ve gücü belirlenmiştir (Şekil 3.).



Şekil 3. Standart Güneş spektrumu (American Society for Testing and Materials, ASTM) (NREL, 2010)

Dolayısıyla, kullanılacak güneş ışığı kaynağının belirlenen bu standartlara uygun bir sisteme sahip olması gerekmektedir (International electrotechnical commission, IEC, 2006). Güneş simülatörleri, güneş ışığına en yakın spektrumda ışık yayan ampul kullanarak bu ışığın AM1.5 filtresi ile filtrelenmesi yoluyla  $100 \text{ mW/cm}^2$  gücünde ışık verirler. Piller test edilirken, yukarıda belirtilen standartlara uygun şekilde filtrelenmiş güneş simülatörleri ile aydınlatılırlar. Bir sonraki adım, güneş pilinin aydınlıkta ve karanlıkta ölçülmesiyle elde edilen akım ve gerilim eğrilerinin yorumlanması işlemidir.



Şekil 4. Güneş pillerinde I-V karakterizasyon eğrisi

Güneş pillerinin verimi hesaplanırken, elde edilen akım-gerilim (I-V) eğrilerinin ve bu eğrilerin aydınlık-karanlık ölçümlerindeki durumları Şekil 4.'de gösterilmiştir. Pilin karanlık I-V eğrisi, klasik diyot I-V eğrisi ile aynıdır.  $1 \text{ cm}^2$  yüzey alanlı bir güneş pili yüzeyinin, aydınlıkta yani  $100 \text{ mW/cm}^2$  gücünde bir ışık kaynağı ile aydınlatıldığında ölçülen I-V eğrisi, verimi hesaplamalarda kullanacağımız eğridir. Şekilde  $V_{OC}$ , açık devre gerilimi,  $I_{SC}$ , kısa devre akımı,  $V_{MP}$  ve  $I_{MP}$ , sırasıyla maksimum gerilim ve akım noktaları,  $P_{MAX}$ , maksimum güç noktası ve  $P_T$  ise teorik güç olarak ifade edilir. Grafikten de görüldüğü gibi,  $V_{OC}$  açık devre gerilimi ve  $I_{SC}$  kısa devre akımı, güneş pilinin en yüksek akım ve gerilim değerleridir. I-V eksenlerinin oluşturduğu düzlemin 4. bölgesi, cihazın pil olarak çalıştığı yani aydınlık I-V eğrisinin hesaplamada yorumlandığı bölgedir.  $V_{OC}$  ve  $I_{SC}$  değerleri, teoride pilden elde edilebilecek  $P_T$  maksimum gücünün hesaplanmasında kullanılır.

$$P_T = I_{SC}V_{OC}$$

Güneş pili bir yüke bağlıyken alınabilecek  $I_{MP}$  maksimum akımı ile  $V_{MP}$  maksimum gerilimi, aydınlık eğrisi içerisine çizilebilecek en büyük dikdörtgenin, I-V eksenleri üzerindeki kenar uzunluklarıdır. Bu noktalardan alınan değerler, pil ışık altında bir yüke bağlı iken alınabilecek  $P_{MAX}$  maksimum çıkış gücünün hesaplanmasında kullanılır:

$$P_{MAX} = I_{MP}V_{MP}$$

Bu dikdörtgen ile aydınlık eğrisi arasında kalan alan, daha önce bahsedilen  $R_S$  ve  $R_{SH}$  dirençlerinin etkisiyle aydınlık eğrisinde oluşan yatay ve dikey eğimler sebebiyledir. Yani aydınlık eğrisinin tam bir dikdörtgen şeklini alması, ideal bir güneş pili mimarisi anlamına gelir ki henüz pratikten uzaktır. Maksimum güç  $P_{MAX}$  ile pilden teoride alınabilecek en yüksek güç  $P_T$ , pil mimarisinin ve materyallerinin veriminin hesaplanması için kullanılır. Yani  $V_{MP}$  ve  $I_{MP}$  değerlerinin  $V_{OC}$  ve  $I_{SC}$  değerlerine yakın olması, o güneş pili içerisindeki materyallerin ne kadar verimli kullanılabildiğini ve morfolojinin ne kadar doğru olduğunu göstermektedir. Kısaca, kullanılan materyallerden ışık yoluyla elde edilen  $I_{FV}$  akımının tamamının,  $R_S$  ve  $R_{SH}$  dirençlerinin etkisiyle azalmadan dış devreye alınabilmesi, o pilin gerçekte ne kadar verimli olduğunu göstermektedir. Burada  $R_S$ , seri yüzey direnci olarak ifade edilir ve foton yoluyla üretilen akıma karşı omik bir direnç olarak ortaya çıkar. Bir pilde verime direkt olarak azaltıcı yönde etki eder.  $R_S$  direncinin sıfıra oldukça yakın olması istenen bir durumdur ancak henüz pratikten uzaktır. Eşdeğer devrede  $R_{SH}$ , pilin verimine etkisi  $R_S$  direncine göre ihmal edilebilir bir değerde olan, katmanlar arası paralel dirençtir ve sızıntı akımlarının modellenmesi amacıyla devrede gösterilmiştir.  $R_{SH}$  direncinin çok büyük olması, sızıntı akımlarının çok küçük (ihmal edilebilir derecede küçük) olması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak verime büyük etkisi olan  $R_S$  direncinin azaltılması sonucu  $I_{FV}$  ile  $I_{PIL}$  akımları mümkün olduğunca birbirine yakın olmaktadır.

Bu bilgiler ışığında, bir pilin kalitesi yani doğru materyalleri kullanmanın ve en uygun morfolojinin oluşturulmasının ölçümü, dolum faktörü (filling factor,  $FF$ ) ile hesaplanır.

$$FF = \frac{I_{MP} V_{MP}}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_{MAX}}{P_T}$$

Görüldüğü gibi dolum faktörü  $FF$ ,  $P_{MAX}$  ile  $P_T$ 'nin birbirine oranıdır. Bu oranın 1 olması sadece teoride mümkün görülebilmektedir. Bu sebeple 0.8 (genellikle yüzde olarak ifade edilir, % 80) ve üstü değerlerdeki  $FF$  iyi bir değer olarak kabul edilebilir.

Güneş pilinin verimi  $\eta$  sembolüyle gösterilir ve güneş piline uygulanan güneş ışığının gücü ile pilin çıkış gücünün birbirine oranı şeklinde ifade edilir. Verimin hesabı için güneş pili üzerine düşürülen ışığın gücü  $P_{IN}$  bilinmelidir. Gelen ışık ve standardı, daha önce de bahsedildiği gibi solar simülatörler sayesinde üretilip, AM1.5G filtre ile

süzülerek elde edilmektedir. Güneş ışığına en yakın gerçekçilikte üretilerek pile uygulanan bu deneysel ışığın gücü  $P_{IN}$ ,  $100 \text{ mW/cm}^2$  olarak alınabilir. Dolayısıyla verim;

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{I_{MP} V_{MP}}{P_{IN}}$$

şeklinde hesaplanabilir.

Sonuç olarak güneş pilinin verimi iki önemli sürece bağlıdır. Birincisi, gelen ışığa oranla uyarılan elektronların sayısının yani üretilen akımın yüksek olması, ikincisi ise üretilen bu akımın hiçbir engel ile karşılaşmadan dış devreye alınabilmesidir. Ancak uyarılan elektronların ne kadarının dış devreye alındığını ölçebilmenin yolu farklıdır. Bunun için daha önce bahsettiğimiz uyarılmış elektronlardan faydalanarak ölçüm yapılmaktadır. Uyarılmış elektronların rekombinasyon sonucu üzerindeki enerjisi PL yoluyla verdiğini açıklamıştık. İşte bu elektronların yaydığı ışınların ölçülmesiyle güneş pili içerisinde ne kadar elektronun uyarıldığı hesaplanabilir ve böylece uyarılan elektronlara oranla dış devreye alınan elektronların oranı bize “gelen ışığa oranla üretilen akım” (Incident Photon to Charge Carrier Efficiency, IPCE) verimini verir. IPCE verimini ölçmek için önce güneş piline tek bir dalgaboyunda (monochromatic) ışık gönderilir. Daha sonra bu ışık kesildiğinde pilin yaydığı PL ölçülür ve ölçülen PL ile gönderilen ışığın gücünün oranı bize o dalgaboyuna ait IPCE verimini verir. Bu işlem güneş spektrumu boyunca bütün dalgaboylarında tekrarlanır. Bu yöntemle güneş pilinin ya da kullanılan materyalin ışığın hangi dalgaboyunda ne kadar soğurma yapabildiği, yani hangi dalgaboyunda daha verimli olduğu ve etkin soğurma spektrumu ölçülebilir. IPCE verimini ölçmenin bir diğer yolu da güneş pilini kısadevre ederek gönderilen ışığa oranla kısadevre akımının ölçülmesiyle yapılabilir. Ancak bu yöntem, cihazın yapısındaki dirençler sebebiyle diğeri kadar sağlıklı olmamaktadır.

### 1.5. Güneş Pillerinin Kısa Tarihi

Güneş pillerinin kısa tarihine bakıldığında Wengenmayr (2008), 1883 yılında ilki yapılan selenyum yapıli foto hücre (fotosel) ile başlayan güneş pili gelişmelerinin, ancak 1950'li yıllarda silicium (Si) yapıli fakat yüksek maliyetli üretim teknikleri ile hatırı sayılır bir gelişme gösterdiğini belirtmiştir. 1990'lı yıllara gelindiğinde, daha farklı materyaller ile üretilen yüksek verimli güneş pilleri olmasına rağmen, Si materyali ile üretilen güneş pilleri hala baskınlığını sürdürmektedir.

Tablo 1. Güneş pillerinin tarihi gelişimi

Yıl	Güneş Pili Tipi	Verim	Üretici
1883	Selenyum (fotosel)	~ % 1	Charles Fritts
1953/4	Monokristal silikon	% 4.5-6	Bell Labs, USA
1957	Monokristal silikon	% 8	Hoffmann Electronics, USA
1958	Monokristal silikon	% 9	Hoffmann Electronics, USA
1959	Monokristal silikon	% 10	Hoffmann Electronics, USA
1960	Monokristal silikon	% 14	Hoffmann Electronics, USA
1976	Amorf silikon	% 1.1	RCA Laboratories, USA
1985	Monokristal silikon	% 20	University of New South Wales, Australia
1994	Yoğunlaştırıcıli Gallium indium phosphide/gallium arsenide	~ % 30	NREL, USA
1996	Fotoelektrokimyasal, Gratzel	% 11.2	ETH Lausanne, Switzerland
2003	CIS ince film	% 19.2	NREL, USA
2004	Multikristal silikon	% 20.3	Fraunhofer ISE, Freiburg, Germany
2005	Yoğunlaştırıcıli aluminium gallium indium phosphide/gallium indium arsenide/germanium	% 39	Boeing Spectrolab, USA

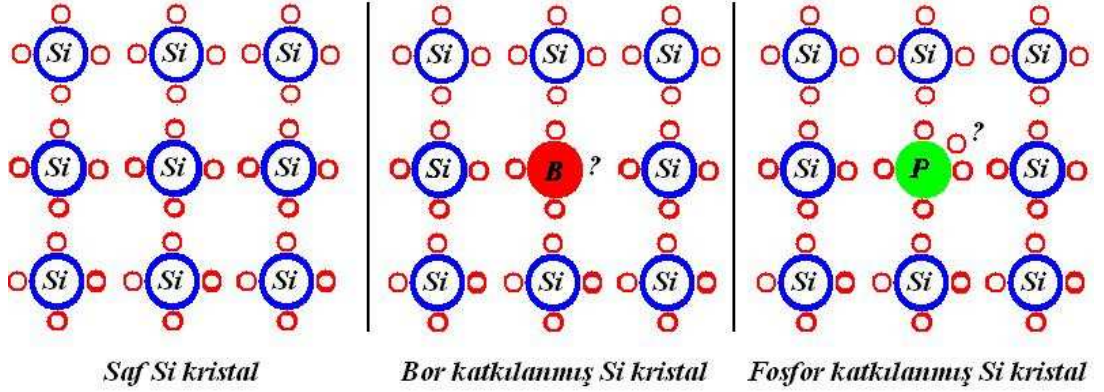
Şu an bilinen en yüksek verimli güneş pili dünya rekoru, Delaware Üniversitesi araştırmacıları tarafından üretilen % 42.8 verimli güneş pildir. Pilin yapısında bulunan optik yoğunlaştırıcılar, gelen ışığı yüksek, orta ve düşük enerjili paketler halinde ayırarak, bütün spektrumu kapsayacak şekilde, çeşitli optik hassasiyetteki materyallerden oluşan pil yüzeyine direkt olarak yönlendirmektedir (University of

Delaware, 2007). Bu da göstermektedir ki yoğunlaştırıcı kullanılarak soğurulan güneş ışığı spektrumunun arttırılması, güneş pillerinin verimini oldukça etkilemektedir.

### 1.6. Si Güneş Pilleri

Günümüzde yaygın olarak kullanılan güneş pili teknolojisi Si kristal yapılı güneş pilleridir. Si yapılı güneş pillerinin verimlerinin henüz % 15-20 civarında (Eglash, 2009) ve üretiminin pahalı olmasına rağmen, Si minerallerinin doğada bol ve ucuz olması önemli bir tercih sebebidir. Ayrıca Si güneş pillerinin kararlılığının ve dayanıklılığının yüksek olması ki bu pillerin kullanım ömürlerinin yüksek olması anlamına gelir, hâlihazırdaki en önemli üstünlükleridir. Bunun yanında, araştırmacıların yoğun çalışmaları sonucu çok daha yüksek verimli iyileştirilmiş morfolojili alternatifleri üretilerek, enerji krizinin çözülmesi yönünde önemli gelişmeler öngörülmektedir. Si yapılı güneş pilleri amorf (amorphous), çoklu kristal (polycrystalline) ve tek kristal (single crystal) yapılı olarak üç ana grupta toplanabilir. Si mineralinin farklı elektron dizilimli atomlarla depolanması, yani saf Si kristallerinin arasına n ve p-tipi yarıiletken katmanları oluşturacak şekilde farklı elektron dizilimli atomların eklenmesi ile, p ve n tipi güneş pili katmanları elde edilir. Bilindiği gibi Si IV grubu bir elementtir yani son yörüngesinde 4 elektron bulunur. Her Si kristal birimi birbiri ile düzenli bağlar kuran Si atomlarından oluşarak mükemmel bir dizilim içermektedir. Bu kristal birim hücrelerinin merkezine yerleştirilen III grubu ya da V grubu atomlar sayesinde bir elektron ya da bir boşluk yükü boşta kalır. Eklenen yani katılan maddenin özelliğine göre kristal yapı p-tipi ya da n-tipi olarak özellik gösterir (Şekil 5.).





Şekil 5. Si kristali ile elde edilen saf p-tipi ve n-tipi yapılar

Şekilde, saf Si kristallerinin birbiri ile son yörüngelerindeki 4 elektron sayesinde düzenli kovalent bağ yaptığı görülmektedir. Ancak bu kristal hücreye yerleştirilen Bor (Boron, B) atomunun son yörüngesindeki 3 elektron nedeniyle, bir boşluk yükü ortaya çıkar ve nötr kristal yapı pozitif yüklü olur. Yine nötr Si kristal hücreye yerleştirilen Fosfor (Phosphorus, P) atomu sayesinde, bu defa 5 elektronlu P atomunun bir elektronu boşta kalmaktadır. Böylece bir elektronun negatif yüklü olması sebebiyle güneş pilinde negatif yüklü katman elde edilir. Bu iki katmanın temas yani jonksiyon bölgesinde, elektron alışverişi sebebiyle nötr bir bölge oluşur. Bu bölgeye düşen güneş ışığı sayesinde, buradaki elektron-boşluk yükü çiftleri uyarılarak parçacık hareketi başlar. Daha önce de bahsedilen bu parçacık hareketi, elektronların ve boşluk yüklerinin uygun elektriksel alan sebebiyle başarıyla dış devre kontaklarına alınmasıyla son bulur.

İdealde tek kristalli yapılar daha kararlı ve verimli yapılardır ancak üretim aşaması oldukça zahmetlidir. Si güneş pilinin tek kristalli yapıda üretimi için oldukça yüksek sıcaklıklara ve maliyeti yüksek teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, teorik olarak hesaplanan maksimum verimlerinin (% 29) limiti ise tatmin edici bir seviyede değildir (Green, 2008). Bu sebeple, Si yapılu güneş pillerinin alternatifi olarak birçok materyal, çok daha ekonomik üretim teknikleriyle güneş pili olarak denenmekte ve neredeyse Si güneş pillerine yakın verimler elde edilmektedir. Si yapılu güneş pillerinin hâlihazırdaki en önemli alternatifleri, doğal yarıiletken olan metal oksit materyallerdir. Ayrıca son yıllarda yarıiletken özelliği ile literatüre giren polimerler, önemli birçok avantajları da beraberinde getirerek araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

## 1.7. Metal Oksit Güneş Pilleri

Metal oksit yarıiletken materyaller, iyi yarıiletkenlik ve fotoaktiflik özellikleri sebebiyle güneş pili uygulamalarında oldukça ilgi çekmiştir. Üretilmeleri Si yapılı yarıiletken materyallere göre çok daha kolay ve ekonomik olan metal oksitler, ilk olarak 1920'li yıllarda Grondahl (1926) tarafından, bakır oksidin yarıiletken özelliğinin araştırılması ile literatüre girmiş, daha sonraları ise fotoaktif özelliğinin araştırılması yani fotovoltaik etkisinin incelenmesi ise, 1940 yılına kadar Lange (1939) ile Mott ve Gurney (1941) tarafından yapılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda çeşitli metal oksit materyallerin fotoaktif özellikleri incelenmiş ancak, Si ve Germanium (Ge) materyallere kıyasla verimlerinin çok düşük olması ve Si'un özellikle elektronik yarıiletken alanında sağladığı avantajlar sebebiyle geri planda kalmıştır. Ancak bu bekleyiş uzun sürmemiş, Si ve Ge materyalinin bahsedilen zorluklarından dolayı daha ucuz, kolay üretilebilir ve en önemlisi doğal yarıiletken özelliğinde olan oksit yapılar üzerine yoğun araştırmalar tekrardan başlamıştır. Metal oksit yarıiletkenlerin ince film şeklinde ve düşük maliyetli üretilebilme gibi avantajları sebebiyle, Si yapılı güneş pili morfolojilerinin önüne geçmesi kaçınılmaz olmuştur.

Yukarıda bahsi geçen ince film yapılar, kalınlığı 1  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük olan kaplamalar şeklinde kabaca tanımlanabilir. İnce filmlerin bir yüzey üzerine kaplanması işlemi oldukça iyi çalışılmış bir bilimsel altyapı gerektirmektedir. İnce filmler, kaplanacak maddenin atom, molekül ya da iyon şeklinde tek tek kaplanması ile elde edilir. Böylece atomik boyutta kalınlığı olan (nm, Angstrom-Å) filmler elde edilerek çok geniş uygulama alanı bulabilen kaplamalar elde edilebilmektedir. Ancak kalın filmler, çok kalın bir şekilde üretilen filmlerin inceltilmesi veya defalarca tekrarlanan ince film kaplama işlemi yoluyla elde edilir. Doğal olarak filmin yüzey morfolojisini ve kalınlığını kontrol etmek çok daha zor olmaktadır. İlk olarak, saf metal ya da alaşımlarının, fiziksel veya kimyasal buharlaştırma yöntemleriyle bir yüzeye kaplanması sonucu elde edilen ince film kaplamalar, oksidasyon gibi işlemlerden geçirilip oksit formunda elde edilmiştir. Büyük yankı uyandıran bu bilimsel gelişmeler, elektroaktif ve fotoaktif metal oksitlerin keşfiyle yoğun bir şekilde araştırılmaya

başlanmıştır. Üretilen metal oksit yarıiletkenler, Si'un yarıiletken formunda kullanılmasıyla ilgisini yitirmiştir.

Son yüzyılın ikinci yarısında yoğun bir şekilde üretimi ve uygulamaları yapılan metal oksit ince film teknolojisi sayesinde, son 20 yılda elektronik uygulamalarında büyük bir sıçrayış gerçekleşmiş ve artık elektronik cihazlar gittikçe küçülmüştür. Özellikle dijital elektronik ve opto-elektronik uygulamalara katkısı sayesinde, birçok cihaz çok daha kolay ve hayal bile edemediğimiz boyutta üretilebilir hale gelmiştir. Buna ek olarak, günümüz alternatif enerji kaynakları olan güneş pili ve hidrojen yakıt pili uygulamalarındaki yeri göz önüne alınırsa, metal oksit ince film teknolojisinin daha uzun süre araştırılması ve geliştirilmesi kaçınılmazdır. Metal oksit yarıiletken ince filmler, morfolojilerinin iyileştirilmesi sonucu verimlerinin artması ve yeni uygulama alanları bulabilmesi sebebiyle birçok bilim dalında önemli bir araştırma konusu olmaya devam edecektir.

Çalışmamızda kullandığımız metal oksit yarıiletken titanyum dioksit (titanium dioxide, titanium(IV) oxide, titania,  $TiO_2$ ) literatürde bol çalışılmış bir materyaldir. Yapılan çalışmalarda ayrıca, ışığın soğurulma miktarını artıran ve aynı zamanda elektron iletkenliği de sağlayan boya maddesi kullanmak, verimi artırıcı bir uygulama olarak  $TiO_2$  katkılı güneş pillerinde tercih edilmektedir. Boya ile hassaslaştırılmış  $TiO_2$  piller üzerinde yapılan çalışmalar sonucu verimlerinin % 10 değerine çıkabileceğinin görülmesi üzerine oldukça ilgi çekmiştir (O'Regan ve Gratzel, 1991). Yakın zamanda yapılan çalışmalar verimi % 3.2 değerine çıkaracak şekilde bu piller içerisindeki sıvı elektrolit çözelti yerine elastomerik polimerler veya iyonik redoks çifti ile doldurulmuş jel yapı koyulabileceğini göstermiştir (Cao ve ark., 1995; Matsumoto, 1996).  $TiO_2$  katkılı piller içerisindeki sıvı elektrolit yerine katı yapılar kullanmak uygulama açısından avantajlar sağlayacağı için, ışığı soğurmayı artıran ve boşluk yükü iletimi fonksiyonlarını da beraberinde getiren boya maddesi ile birlikte p-tipi konjuge polimer kullanmak oldukça ilgi çeken bir uygulamadır (Kubo ve ark., 1998; Bach ve ark., 1998; Nogueira ve ark., 1999; 2001).

## 1.8. Polimer Güneş Pilleri

Polimer yapılu organik yarıiletkenler, yarıiletkenler dünyasında oldukça yeni ve umut verici materyallerdir. Plastik materyalin bükülebilirlik, kolay şekillendirilebilme, geniş yüzeyli ve ucuz üretilbilme gibi bütün avantajlarını da beraberinde getirerek, yarıiletken elektroniğinde yeni bir çağır sayılabilecek bir gelişmeye sebep olmuştur. Polimer bir yarıiletkenden elektron koparmak ve bu elektronu akım olarak dış devre kontağından almak, klasik p-n tipi güneş pillerine oranla çok daha kolaydır. Çünkü klasik p-n tipi bir güneş pilinde pozitif (+) yük şeklinde adlandırılan boşluk yükü ile negatif (-) yük şeklinde adlandırılan elektronların, p-n jonksiyon bölgesinde ayrışması gerekmektedir. Ancak bir fotoaktif polimerde elektron, gelen fotonun etkisiyle kolayca kopmakta ve ara yüzeye taşınmasına gerek kalmadan elektron ilgisi daha yüksek bir başka materyal ile kolayca toplanabilmektedir. Bu özelliği sayesinde yarıiletken polimerler, p-n tipi bir yapıdan çok daha avantajlı olan ve toplam materyal hacmi içerisinde moleküler boyutta ve oldukça fazla p-n eklem oluşturan bulk heterojunction (BHJ) yapılar oluşturabilmektedir. Sonuç olarak, hasat edilebilen elektronların sayısı ve ışığa hassasiyet, klasik p-n tipi yapılara oranla çok daha verimli olmaktadır. Organik materyaller çözülebilir yapıda oldukları için, istenilen yüzeylere screen printing, doctor blade, inkjet printing ve spray deposition yöntemlerini kullanarak kaplamak mümkündür (Mayer ve ark., 2007). Böylece, organik polimerlerle üretilen bir güneş pili, inorganik alternatiflerine göre daha geniş ve eğimli yüzeylere çok daha kolay bir şekilde kaplanabilmekte ve ayrıca basit yöntemlerle düşük sıcaklıklarda işlenerek maliyetini önemli bir ölçüde düşürerek verimin daha da artmasına sebep olmaktadır.

Geleneksel inorganik ince filmler ile organik ince filmlerin bir birleşimi olan hibrit güneş pillerinde kullanılan inorganik yarıiletken materyallerin nanokristal olarak bilinen nano boyutlu kümeleri, 1990 yılından beri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu araştırmalara hız veren önemli bir özellik ise materyallerin boyutlarına göre özelliklerinin değişiklik göstermesidir. Örneğin, manyetik ve yarıiletken nanokristal boyutlarına bağlı olarak değişen özellikler göstermektedir (Empodocles ve Bawendi, 1997; Sun ve ark., 2000; Huang ve ark., 2001). İnorganik yarıiletken nanopartiküllerin yarıiletken polimer karışımların içerisine yerleştirilmesi sonucu elde edilen cihaz

mimarileri, birçok sebepten dolayı umut vericidir. Öyle ki, fotovoltaik uygulamalarda kullanılan klasik inorganik yarıiletken nanomateriyaller, diğer organik nanomateriyallerden daha büyük soğurma katsayısına ve fotoiletkenliğe sahiptirler. Ayrıca bu nanokristal yarıiletkenlerin n- veya p-tipi katkılanma seviyesi sentez yoluyla kolaylıkla çeşitlenebilmektedir (Arıcı ve ark., 2003).

### 1.9. Güncel Çalışma

Tez çalışmasında  $TiO_2$  yarıiletken metal oksit ince film ve  $TiO_2$  nanopartiküller kullanılmıştır.  $TiO_2$  yapı, çözeltili yöntem ile ince film halinde kaplanmış ve ayrıca  $TiO_2$  nanopartiküllerinin organik yarıiletken materyal içerisinde BHJ yapı oluşturacak şekilde karıştırılmasıyla uygulanmıştır.  $TiO_2$  ile birlikte elektron verici (donör) olarak organik yarıiletken poly(3-hexylthiophene) (P3HT) materyali kullanılmış, çeşitli morfolojilerde güneş pilleri üretilerek incelenmiştir. Ayrıca pilin güneş ışığına olan hassasiyetini artırıcı organik boya katkısı da yapılarak verimler kıyaslanmıştır. Pilin üretimi spin coating, doctor blade ve drop casting metotları ile gerçekleştirilmiştir. Böylece hem üretim maliyeti düşürülmüş hem de üretimde basitlik sağlanmıştır. Son olarak pilin dış devre kontakları, Aluminium (Al) metalinin vakumlu termal yolla buharlaştırılmasıyla (Vacuum Thermal Evaporation) ve iletken pasta materyaller ile elde edilmiştir. Üretilen pilin I-V eğrileri, yüzeylerin Scanning Electron Microscope (SEM) görüntüleri,  $TiO_2$  filmlerin Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-vis) soğurma eğrileri ve kristal yapıların X-Ray Diffraction (XRD) eğrileri elde edilerek incelenmiştir. Sonuçlar literatür ile kıyaslanarak değerlendirilmiş ve sonraki araştırmalar için öngörülerde bulunulmuştur.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde TiO<sub>2</sub> katkılı organik güneş pili çalışmalarının ilklerinden biri van Hal (1999) ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmada TiO<sub>2</sub> katman elektron ilgisi yüksek bir yarıiletken olarak kullanılmıştır. TiO<sub>2</sub> nano partikül toz bir pasta kıvamına getirilerek doctor blading yöntemiyle kaplanmış ve elde edilen ince film P3HT çözeltiye batırılarak dip coating metoduyla kaplanmıştır. Elde edilen cihazın UV-vis, Photoinduced Absorption (PIA) spectra ve Photoinduced ESR spectra analizleri yapılarak karakterizasyonu yapılmış ve P3HT ile TiO<sub>2</sub> katman arasındaki elektron alışverişi incelenmiştir.

Kroeze (2003) ve arkadaşları, saf Ti metalinin Electron Beam Evaporation (E-beam Evaporation) metodu ile ince film şeklinde kaplanması ve hemen ardından doğal atmosfer altında yüksek sıcaklıkta tavllanmasıyla TiO<sub>2</sub> katman elde etmişlerdir. Ardından, P3HT çözelti spin coating metoduyla TiO<sub>2</sub> katman üzerine ince film şeklinde kaplanmıştır. Üretilen pilin verimli elektron üretiminin gerçekleştiği spektrum, pil içerisinde üretilen eksitonların hareket mesafesi ve bu eksitonların elektron ve boşluk yükü şeklinde ayrışma verimleri ölçülmüştür.

Kim (2003) ve arkadaşları, pasta şeklinde elde ettikleri TiO<sub>2</sub> materyali bu defa spin coating metoduyla ince film şeklinde kaplamış ardından P3HT çözeltisi ile dip coating metoduyla kaplayarak pil elde etmiştir. Üretilen pilin I-V ve UV/vis spectra grafikleri elde edilerek P3HT moleküler yoğunluğu ölçülmüş ve pil karakterizasyonu sırasında verime etkileri incelenmiştir.

Kwong (2004) ve arkadaşları, TiO<sub>2</sub> nano toz (nanopowder) materyalin P3HT çözelti içerisinde homojen bir şekilde karıştırılarak spin coating metoduyla kaplanmasıyla güneş pili aktif katmanı elde etmişlerdir. Ayrıca P3HT çözelti içerisindeki TiO<sub>2</sub> nanopowder miktarının pil verimine etkisini de incelemişlerdir. Klasik üzümlü kek modeli de denen bu yapıda TiO<sub>2</sub> nanopowder partikülleri P3HT çözelti içerisinde elektron alıcı noktalar olarak çalışmakta ve cihaz içerisindeki kimyasal elektrik alanın etkisiyle elektronlar bir TiO<sub>2</sub> toz partikülünden diğerine elektrik alan yönünde taşınarak kontağa iletilmektedir. Ürettikleri pilin I-V eğrisini, Atomic Force

Microscopy (AFM) görüntülerini elde ederek nanopowder konsantrasyonunun verime ve cihaz morfolojisine etkilerini incelemişlerdir.

Liu (2005) ve arkadaşları, çözelti formunda elde ettikleri  $TiO_2$  yarıiletken katmanı spin cast yöntemiyle kaplamış ve üzerine P3HT organik katmanı yine çözelti formunda elde ederek spin cast yöntemiyle kaplamıştır. Kaplanan P3HT organik katmanın kalınlığa bağlı elektron üretimi karakterizasyonu, P3HT organik katmanın luminescence özelliğinin standart bir kalınlıktaki önceden kaplanmış P3HT organik katmanınki ile karşılaştırılması yolu ile yapılmıştır. Böylece fotouyartım yoluyla üretilen eksitonların hareket mesafeleri ve iletim ömürleri ölçülebilmştir.

Watanabe ve Kasuya (2005), çözelti formunda elde ettikleri  $TiO_2$  yarıiletken katmanı spin coating yöntemiyle kaplamıştır. Ardından pürüzlü bir yüzey oluşturması sebebiyle  $TiO_2$  pasta elde edip doctor blading metoduyla ikinci bir katman olarak kaplanmıştır. Son olarak P3HT çözelti formunda elde edilerek spin coating yöntemiyle kaplanarak pil üretimi tamamlanmıştır. Üretilen pilin I-V karakteristiği spektral analiz yöntemiyle yapılmıştır. Pilin ölçümleri vakum altında ve atmosfer koşullarında yapılarak kıyaslamalar ölçüm sonuçlarına göre yapılmıştır.

Wang ve Wang (2007), çözelti formunda  $TiO_2$  ince film katman kaplamış ve üzerine kaplanacak olan P3HT organik ince film katmanı, perylene türevi çözülebilir bir boya olan N,N'-diphenyl glyoxaline-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid diacidamide (PDI) ile hassaslaştırarak ürettikleri pilin karakterizasyonunu yapmıştır. Üretilen pilin I-V ve UV/vis spectra grafikleri, PL ölçümleri elde edilerek boya ile hassaslaştırmanın pil üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Al-Dmour (2007) ve arkadaşları, çözelti formunda elde ettikleri  $TiO_2$  ince film katmanı ilk uygulamada spray pyrolysis metoduyla kaplamışlardır. Ardından elde ettikleri ince  $TiO_2$  üzerine bu defa pasta formunda elde ettikleri  $TiO_2$  pastayı doctor blading metoduyla kaplamışlardır. Elde edilen  $TiO_2$  ince film katmanı Ruthenium 535 ( $RuL_2(NCS)_2 \cdot 2 TBA$ ) boya ile hassaslaştırarak ışığa duyarlılığı artırmışlardır. Çözelti formunda elde ettikleri P3HT organik ince film katmanı  $TiO_2$  ince filmin üzerine damlatıp biraz bekledikten sonra düşük devirli spin coating ile kaplama işlemini tamamlamıştır. Üretilen pilin I-V eğrisi elde edilerek external quantum efficiencies (EQEs) ölçümleri yapılmış ve pil karakterize edilmiştir.

Güneş (2008) ve arkadaşları, çok küçük nanometrik boyutlardaki  $TiO_2$  partikülleri, çözelti yoluyla yüzey morfolojisi kontrol edilerek düzgün yüzeyli  $TiO_2$  kristaller haline getirmişlerdir. Elde edilen  $TiO_2$  nanopowder yarıiletken materyal çözelti formunda elde edilen P3HT ile karıştırılarak BHJ yapı elde edilmiştir. Bu karışımdaki  $TiO_2$  toz oranının değiştirilmesiyle elde edilen farklı çözeltiler spin cast yöntemiyle kaplanmıştır. Üretilen pillerin I-V, Optik Soğurma (Optical Absorption) ve IPCE karakterizasyonu yapılarak incelenmiştir.

Bouclé (2008) ve arkadaşları, çözelti formundan elde ettikleri  $TiO_2$  nanopartikül ve  $TiO_2$  nano çubuk (nanorod) kristalleri, çözelti formunda elde ettikleri P3HT organik yarıiletken çözelti içerisine farklı oranlarda ekleyerek karışımlar elde etmişlerdir. Bu karışımları spin coating metoduyla kaplayarak elde edilen pillerin akım yoğunluğu-gerilim (J-V) ölçümleri, PL ölçümleri ve Transmission electron microscopy (TEM) analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Jiang (2009) ve arkadaşları, çözelti formunda elde ettikleri  $TiO_2$  ince film katmanı spin coating metoduyla kaplamışlardır. Ardından  $TiO_2$  nanopowder yarıiletken materyali spin coating ile kaplanabilecek bir kıvamda ikinci katman olarak kaplamışlardır. Ruthenium boya, cis-Ru(dhtbpy)(dcbpy)(NCS)<sub>2</sub>[dhtbpy=4,4'-di(hexyl thienylvinyl)-2,2'-bipyridyl; dcbpy=4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridyl] (HRS-1) ile hassaslaştırılan  $TiO_2$  ince film katmanının üzerine çözelti formunda elde edilen P3HT organik yarıiletken katman kaplanmıştır. Üretilen pillerin I-V, Optik Soğurma ve IPCE karakterizasyonu yapılarak incelenmiştir.

Lu ve Yang (2009) ,  $TiO_2$  nanopowder materyali çözelti işlem yoluyla nano boyutlu tüpler (nanotube) halinde elde etmişlerdir. Çözelti formunda elde edilen P3HT organik yarıiletken rastgele bağlı (regiorandom) ve düzenli bağlı (regioregular, rr-) olmak üzere iki çeşittir. Elde edilen iki çeşit P3HT ile  $TiO_2$  nanotube karıştırılarak iki farklı BHJ yapı elde edilmiştir. Daha sonra, P3HT organik materyallerin  $TiO_2$  nanotüplerin içerisine girmesini sağlayacak işlemler uygulanmıştır. Sonuç olarak iki farklı P3HT materyalden oluşan havuz içerisinde  $TiO_2$  nanotube kristallerden oluşan iki farklı BHJ yapı elde edilmiştir. Elde edilen karışımların TEM, Cyclic Voltammetry (CV), XRD, Infrared spec. (IR spectroscopy), PL, Optik Soğurma ve X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analizleri yapılarak üretilen pillerin karakterizasyonu yapılmıştır.



Gratzel (Millennium Technology Prize, 2010), TiO<sub>2</sub> kristallerinin boya ile hassaslaştırılarak elektron iletkenliğinin artırıldığı ve sıvı elektrot ile jonksiyon oluşturarak elektron-boşluk yükü iletkenliğinin sağlandığı saydam güneş pili yapısı ile 2010 milenyum teknoloji ödülünü kazanmıştır. Kullandığı sıvı elektrot iodide ve triiodide iyonları içermektedir ki redox prosesinin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Böylece güneş pilinin saydam olarak üretilebilmesini ve pencere vb uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılabilmesini sağlamaktadır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Titanyum

Titanyum yaklaşık 200 yıl önce, Creed (Cornwall, UK) piskoposu ve amatör bir kimyacı olan Rev. William Gregor (1761-1817) tarafından 1791 yılında bulunmuştur. Gregor, Mannacan bölgesindeki Helford nehri alüvyon kumlarında bulunan mineralleri incelediğinde, yoğun ve siyah bir minerali bir mıknatıs ile ayırarak adına *mannacanite* (diğer adıyla ilmenit, *ilmenite*) demiştir. İlmenit kristallerini, içerisindeki demiri ayırmak için kaynar haldeki konsantre hidroklorik asit (hydrochloric acid, HCl) içerisinde çözdüğünde, geride artık çözülmeyen bir toz elde etmiştir ki bu ilk saf olmayan TiO<sub>2</sub> materyalidir. Bu gelişmeden bağımsız olarak 1795 yılında Berlin’de, bir Alman kimyacı olan Martin Heinrich Klaproth, Macar rutilinden (Hungarian rutil) hazırlanmış aynı oksit materyali keşfetmiş ve adını, mitolojik yeryüzü tanrısının en güçlü oğullarından Titan’a ithaf en titanium koymuştur. Titanyum metali saf bir şekilde olmasa da, ilk olarak 1825 yılında İsviçre Stockholm’de Jöns Jacob Berzelius tarafından ve daha sonra 1887 yılında Nilson ve Petterson tarafından yalıtılmıştır. Titanyum metalinin saf formu büyük miktarlarda olacak şekilde ancak 1910 yılında Mathew A. Hunter tarafından General Electric (GE) tarafından üretilmiştir (Hunter, 1910; François, 2008’den). Titanyum metalinin saf formda üretimi daha sonraki gelişmeler sayesinde çeşitlenmiş ve birçok uygulamada kullanılması ilk olarak uçak sektörüyle başlamıştır. Bununla birlikte uzay endüstrisinde jet motorlarında ve uçak gövdelerinde gelişen teknolojiye paralel olarak titanyum ve alaşımları büyük oranda kullanılıyorken, su arıtmada ve klor (chlorine) üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca kimyasal üretim cihazlarında, protez yapımında ve yapay kalp uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Titanyumun kimyasal sembolü Ti, atom numarası 22 ve izafi atom ağırlığı 47.867'dir. Mendeleev'in periyodik cetvelinde alt grup IVB(4) içerisinde ilk metalik elementtir. Titanyum sert, parlak, gümüş gri renğinde ve hafif bir metaldir. Yoğunluğu  $4540 \text{ kg.m}^{-3}$  değerinde demir ile alüminyum arasındadır ve bu sağlamlık-yoğunluk oranı metale  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar dayanabilme özelliği vermektedir. Titanyum metalinin iki allotropu vardır. Birinci allotrop Alpha-titanium ( $\alpha$ -Ti), düşük sıcaklık hegzagonal sıkı paket (hexagonal close-packed, hcp) kristal kafes yapılıdır. Metal,  $882 \text{ }^\circ\text{C}$  geçiş sıcaklık noktasına ulaştığında, kristal yapısı yavaşça değişerek ikinci allotrop Beta-titanium ( $\beta$ -Ti) yüksek sıcaklık gövde merkezli kübik (body-centered cubic) formuna değişir.

Titanyumun yeryüzünde bulunma oranı  $5.65 \text{ g/kg}$  yoğunluğundadır yani titanyum elementi en çok bulunan element olarak 9. ve en çok bulunan metal element olarak 7. sıradadır. Demirden 5 kat daha az ancak bakırdan 100 kat daha fazla bulunmaktadır ve en önemli yapısal metaller arasında tonaj bakımından 5. sıradadır. Titanyum ayrıca deniz suyunda, kömür külünde, bitkilerde ve insan vücudunda bulunmaktadır. Titanyum, oksijen (oxygen, O) ile güçlü kimyasal tepkimeye girme eğiliminden dolayı, doğada asla saf element olarak bulunmaz. Oksijenle bağ yaparak oluşturduğu başlıca mineraller rutile ( $\text{TiO}_2$ , tetragonal), brookite ( $\text{TiO}_2$ , orthorhombic) ve anatase ( $\text{TiO}_2$ , tetragonal) şeklinde oksitler ve ferrous iron (demir oksit, iron oxide) ile oluşturduğu kombinasyonlar ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ , tetragonal), hemoilmenite ( $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ve titanomagnetite [ $(\text{Ti,Fe})\text{FeO}_4$ , cubic] şeklinde yapılarıdır. Titanyum elementi,  $1668 \text{ }^\circ\text{C}$  erime noktasıyla ısıya dayanıklı metal ailesinin ilk üyesidir.



Şekil 6. Saf titanyum metalinin genel görünüşü (Anonymous, 2010)

### 3.1.2. Titanyum Dioksit

TiO<sub>2</sub> materyalinin ilk ticari üretimi 1916 yılında National Lead Industries (NL) tarafından gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak ilmenit kullanılmış ve elde edilen beyaz pigment öncelikle boyalarda kullanılmıştır. Orijinal üretim süreci sülfürik asit kullanarak anatase formunda elde edilmesidir ki bu çığır açan bir üretim işlemi olmuştur. Daha sonraları ise rutile yapı, pigmentler, boyalar, kaplamalar ve plastikler içerisindeki anatase ile yer değiştirmiştir. Önceki beyaz pigmentlere (örneğin lithopone, Zinc Oxide-ZnO) kıyasla yüksek kırılma indisi, zehirsiz oluşu, daha kararlı oluşu ve iyileştirilmiş dayanıklılığı sayesinde yüksek matlığı garantilemektedir (François, 2008).

TiO<sub>2</sub> çeşitli kristal formlarda bulunabilmektedir ancak bunlardan en önemlileri anatase, rutile ve brookite formlarıdır. TiO<sub>2</sub> doğada saf olarak bulunmadığı için yukarıda da bahsedildiği gibi ilmenit veya leucocene filizlerinden elde edilir. TiO<sub>2</sub>'nin bu her üç formu da doğada mineral olarak bulunabilmektedir ancak sadece rutile ve anatase formları düşük sıcaklıktaki işlemlerle saf olarak elde edilebilmektedir (Yanqing ve ark., 2001; Park ve ark., 2008'den). Fotokataliz (Photocatalysis), ışık ile bazı reaksiyonların oluşmasını sağlayan maddedir. Tıpkı fotosentezdeki klorofil maddesi gibidir. Işığa maruz kaldığında fotosentez prosesinde olduğu gibi gün boyu aktiftir. Bilinen en güçlü ve ucuz fotokataliz TiO<sub>2</sub>'dir. Titanyum dioksitin yarıiletken bir metal oksit olması bu fonksiyonu sağlar. Fotokatalitik prosesler ışığın yarı iletken nano parçacıklar tarafından absorbe edilmesi ile başlar. Daha önce de açıklandığı gibi yarı iletkenler, bir enerji aralığı tarafından ayrılan ve valans ve iletkenlik bandı adı verilen iki enerji bandından oluşurlar. Foton enerjisine maruz kalan kristal, eğer aldığı enerji kendi enerji aralığının üzerinde ise enerjisini valans bandındaki bir elektrona verir ve elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Sonuçta elektron boşluk çiftleri oluşur. Valans ve iletkenlik bandına yerleşen boşluk yükü-elektron çiftleri güç kaynağı olur. Titanyum dioksitte iyonlar Ti<sup>3+</sup> ve O<sup>1-</sup> şeklindedir. Enerji aralığının büyüklüğü ve pozisyonlar fotokatalitik reaksiyonları etkiler. Yarı iletkenin içinde de elektron ve boşluk yükleri oluşmaktadır. Ancak gerekli olan elektrik alanını bulamazlar. Titanyum dioksit, ultraviyole ışığına (dalga boyu,  $\lambda < 388$  nm) maruz kaldığı zaman, elektron ve boşluk yükü çiftlerini oluştururlar. Bu oluşum 2.8–3.2 elektron-Volt (eV) gibi bir enerji

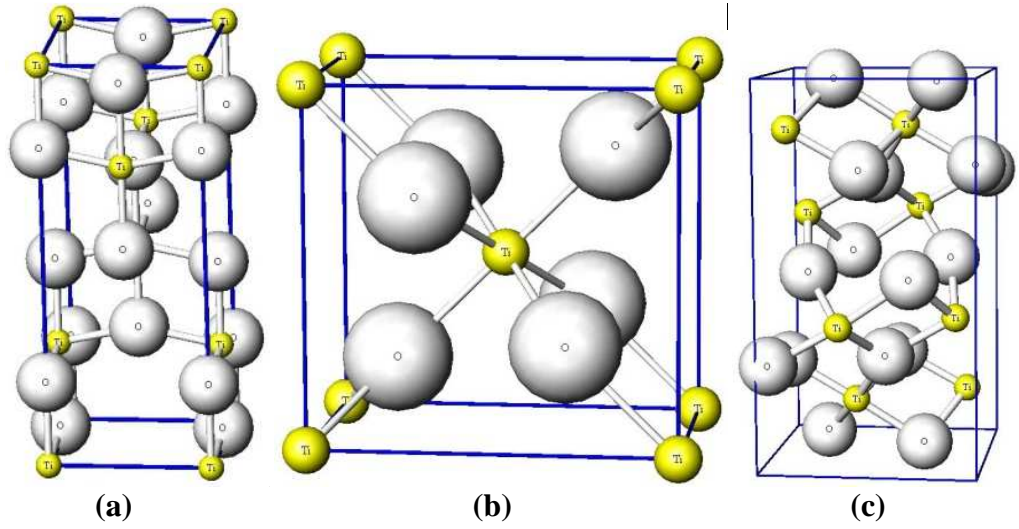
aralığı oluşturur (Çeliker, 2010). Bu özellikleri sebebiyle TiO<sub>2</sub>, bir güneş pili içerisinde aynı zamanda ışığa hassasiyeti artırıcı bir görev yapar. Ayrıca, TiO<sub>2</sub> yapılı güneş pillerinde çeşitli renkte boyalar kullanarak yapılan hassaslaştırma işlemi sırasında renkli ve saydam güneş pilleri de üretmek mümkündür ki bu uygulama görsellik bakımından güneş piline dekoratif özellikler de sağlar. Ancak TiO<sub>2</sub>'nin zayıf mekanik dayanıklılığı ve neme karşı hassasiyeti sebebiyle, optoelektronik uygulama alanları sınırlanmıştır. Genel boya ve gıda sanayisinde fotokatalizör ve gittikçe artan güneş pili teknolojilerinde yarıiletken olarak kullanılan TiO<sub>2</sub>'in, elektriksel cevaplarının ölçülmesi yoluyla sensör olarak kullanılabilmesi de mümkündür.

Tablo 2. TiO<sub>2</sub> fiziksel özellikleri (The A to Z of Materials, 2010)

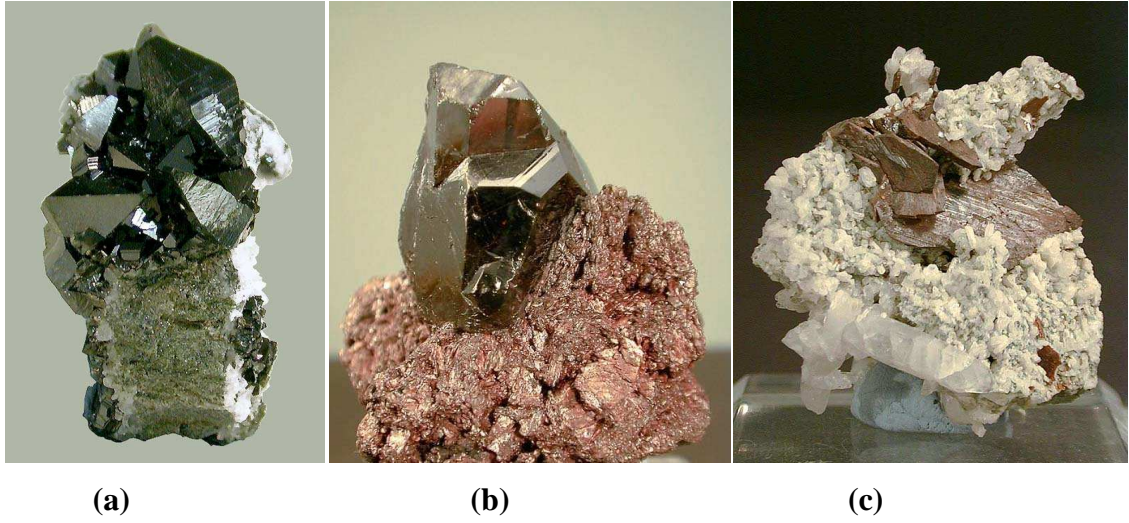
Yoğunluk	4 g.cm <sup>-3</sup>	Mikrosertlik (HV0.5)	880
Porozite	% 0	Direnç (25 °C)	10 <sup>12</sup> ohm.cm
Kırılma Katsayısı	140 MPa	Direnç (700 °C)	2.5×10 <sup>4</sup> ohm.cm
Basınç Mukavemeti	680 MPa	Dielektrik Sabiti (1 MHz)	85
Poisson Oranı	0.27	Güç Kaybı Katsayısı (1 MHz)	5×10 <sup>-4</sup>
Kırılma Tokluğu	3.2 MPa.m <sup>-1/2</sup>	Dielektrik Dayanımı	4 kV.mm <sup>-1</sup>
Kayma Katsayısı	90 GPa	Isıl Genleşme (RT-1000 °C)	9×10 <sup>-6</sup>
Esneklik Katsayısı	230 GPa	Isıl Geçirgenlik (RT-25 °C)	11.7 W.m.K <sup>-1</sup>

Tablo 3. TiO<sub>2</sub> optik özellikleri

Faz	Kırılma İndisi	Yoğunluk (g.cm-3)	Kristal yapı
Anatase	2.49	3.84	Tetragonal
Rutile	2.903	4.26	Tetragonal



Şekil 7.  $\text{TiO}_2$  kristal yapısı (a) anatase, (b) rutile ve (c) brookite (OHBA's Laboratory HP, 2010)



Şekil 8.  $\text{TiO}_2$  (a) anatase (calcite ile birlikte), (b) rutile (ince taneli pyrophyllite üzerinde) ve (c) brookite (kristal matris üzerinde) kristallerinin genel görünüşü (Fabre Minerals, 2010)

Güneş pili uygulamalarında  $\text{TiO}_2$  anatase fazı kullanılmaktadır. Rutile fazın kırılma indisi yüksek ve üretimi daha ucuz olmasına rağmen, anatase fazın fotoiletkenliği daha yüksektir. Rutile faz, yüksek kırılma indisi sebebiyle ışığı soğurmada daha etkindir ve daha çok uyarılmış elektron üretebilir. Ancak uyarılmış elektronların hasadının düşük olması kristal yapı ve yapıyı oluşturan partiküller arası

boşluk sebebiyle olabilir. Bir diğer faz brookite ise çok yüksek sıcaklıklarda elde edildiği için güneş pili uygulamalarında uygun görülmemektedir. Hem anatase hem de rutile formdaki  $TiO_2$  beyaz renkli toz halindedir. Ayrıca her iki  $TiO_2$  fazın çözelti işlemler ile laboratuvar şartlarında elde edilmesi mümkündür. İster hazır toz halinde isterse de çözelti işlemlerle elde edilmiş olsun, her iki faz yapı da alternatif güneş pili uygulamaları için henüz araştırmacıların üzerinde çalıştığı önemli materyallerdir.

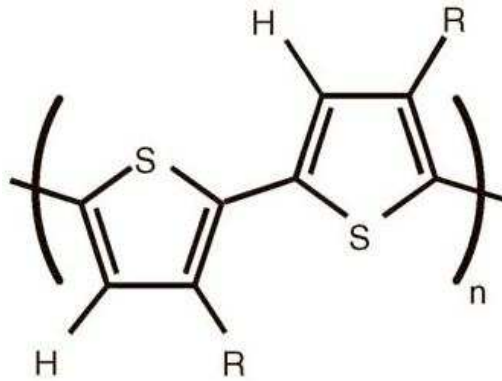
Yapılan çalışmalarda  $TiO_2$  anatase kristali çözelti işlem yoluyla elde edilmiştir. Ayrıca, anatase ve rutile faz  $TiO_2$  nanopowder formu satın alınarak film katman ve BHJ yapı halinde kullanılmıştır. Her iki şekilde de üretilen piller içerisindeki  $TiO_2$  kristal katman, uygun çözelti ve ısı işlemler sonucunda bir güneş pili için uygun kristal yapı olan anatase formunda elde edilmiştir.

### 3.1.3. P3HT

Yarıiletken polimer P3HT p-tipi özellikli organik bir materyaldir. P3HT yüksek derecede kristalleşebilmektedir. Kristalleşme, p-n jonksiyonu ya da BHJ yapı şeklinde  $TiO_2$  kristalleri ile elektron-boşluk yükü alışverişini kolaylaştıracak kristal yüzey uyumu açısından oldukça önemlidir. P3HT moleküllerinin düzenli bir şekilde baş-kuyruk diziliminde bağ yaparak oluşturduğu düzenli zincir polimerizasyonu, yani regioregular (rr-P3HT) şeklinde adlandırılan formu ideal bir boşluk yükü iletkenidir. Bu durumda boşluk yükü mobilitesi  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  değerine kadar yükselir (Kim ve ark., 2005). P3HT organik yarıiletkeninin ışığa hassasiyeti de bir güneş pili uygulaması için oldukça ideale yakındır. Ölçülen soğurma aralığı kırmızı bölgeden  $650 \text{ nm}$ ' ye kadar uzanabilmektedir (Rashmi, 2007). P3HT organik yarıiletkeni kararlı bir kristal yapı özelliği gösterir. Moleküler yapı, makromolekül adı verilen zincir moleküllerin yönelimi ve özellikle bu zincir moleküllerin oluşturduğu örgü P3HT'nin kristal yapısını belirler (Yang ve ark., 2005). Bu sayede, ışığa karşı kararlılığı yüksek bir materyal olarak, zamanla verimliliği diğer organik yarıiletkenlere göre daha az değişmektedir. Ayrıca normal atmosferik şartlara dayanıklılığı diğer organik yarıiletken polimerlere göre çok daha yüksek olan P3HT, geniş yüzeylerde üretilme ve bükülebilme özellikleri

ile inorganik yarıiletkenlere göre oldukça üstündür. Dolayısıyla, basit yöntemlerle ince film halinde üretilebilme avantajıyla birlikte, yüzeylere kolay uygulanabilirlik yönünden oldukça idealdir. Rahatlıkla oda şartlarında saklanabilen P3HT organik yarıiletkenin, zincir şeklindeki makromoleküler yapısı sebebiyle molekül ağırlığı büyük ve boşluk yükü iletkenliği iyi derecededir. Klorlu çözücülerde yüksek oranlarda çözülerek ıslak kaplama yöntemleri ile geniş yüzeylere kolaylıkla uygulanabilen P3HT ile yakın geçmişte yapılan çalışmalarda verimlerinin yaklaşık % 3 (Chirvase ve ark., 2003; Brabec, 2004) civarında olduğu görülmüştür.

Çalışmada kullanılan P3HT organik materyali iki şekilde temin edilmiştir. Birincisi, satın alınan monomerlerin uygun kimyasal işlemler yolu ile polimerizasyonu şeklinde üretilmiştir. P3HT, bir başka laboratuvarında uzman akademisyenler tarafından sentezlenmiş, sentez işlemine dâhil olunmamıştır. Bu metotla elde edilen P3HT ile üretilen pilin veriminin çok düşük olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin P3HT polimerinin regiorandom yapıda olmasından kaynaklanabilir. İkincisi, P3HT organik yarıiletkenin ticari yoldan (rr-P3HT, Sigma Aldrich) temin edilmesiyle deneylerde kullanılmış ve araştırmalar bu numune ile üretilen piller üzerine yapılmıştır.



Şekil 9. rr-P3HT kimyasal yapısı



### 3.1.4. Indium Tin Oxide

Indium tin oxide (ITO), kalay (Tin, Sn) katkılanmış indiyum oksit, transparan ve iletken oksit (transparent conducting oxide, TCO) materyal olarak güneş pili uygulamalarında oldukça fazla kullanılan bir kaplamadır. Işığı geçiren bir tabaka olduğu için güneş pili için kullanılan ışık geçiren alt tabaka (Cam, Polyethylene terephthalate (PET) gibi) üzerine kaplanarak aynı zamanda elektriksel yönden oldukça iletken bir yüzey elde edilmiş olunur. Yüzey direnci  $100 \Omega/\square$  ile  $10 \Omega/\square$  arasında değişen değerlerde olan ticari ITO kaplı cam ve PET altlıklar, günümüzde yoğun olarak çalışılan organik led (organic led, OLED) ve güneş pili uygulamalarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak ITO yüzeyinin atmosfer ile çok çabuk tepkimeye girmesi ki bu da filmin yüzeye yakın bölgesinin kimyasal olarak kararsız olmasından kaynaklanmaktadır, henüz elektriksel iletkenliği ve üzerine kaplanan materyal ile oluşturacağı bağları etkilemektedir. Yakın geçmişte, ITO üzerine yapılan organik kaplamalar yoluyla bu olumsuz etkilerin bir nebze de olsa azaltıldığı çalışmalar yapılmıştır (Armstrong, 2003). ITO katmanının ışık geçirgenliği yoğun olarak görünür bölgededir ancak yüzey direncinin küçülmesiyle bu geçirgenliğin yüzdesi 80 civarına düşmektedir. Kısaca iletkenliği sağlayan taşıyıcı yüklerin (serbest elektronlar ve oksijen boşlukları) yoğunluğunun fazla olması, ışığın soğurulmasına sebep olmaktadır. Bu ters orantılı iyileştirmeler için, idealde geçirgenliğin % 80-90 arasında tutulmasıyla yüzey direnci  $10-100 \Omega/\square$  arasında değişmektedir. Kaplama parametrelerine bağlı olarak (E-beam Deposition) uzun dalgaboylarında metaller gibi davranmaktadır.  $1 \mu\text{m}$ 'den büyük dalga boylarında yansıtıcı özellik göstermektedir. IR geçirgenliği ise yüzey direncine yani serbest elektron yoğunluğu ve oksijen boşluklarına bağlı olmaktadır. Genellikle  $30 \Omega/\square$ 'den küçük yüzey direncinde % 80 değerinden büyük IR geçirgenliği gözlenmiştir. ITO'nun kırılma indisi kaplama parametrelerine bağlı olmamakla birlikte az da olsa etkilenmektedir ve görünür bölgede 1.95 değerindedir (Cerac, 2010).

Tablo 4. Katı ITO fiziksel parametreleri

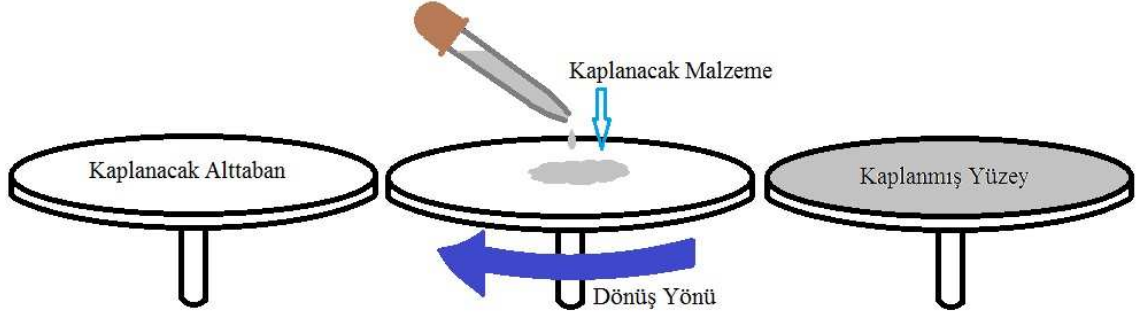
Moleküler Ağırlığı	Bileşenlerin oranına bağlı
Erime Noktası	~ 1900 °C
Rengi	Oksidasyona bağlı olarak açık yeşil, griye çalan
Kristal Yoğunluğu	~ 7.14 g/cc

### 3.2. Yöntem

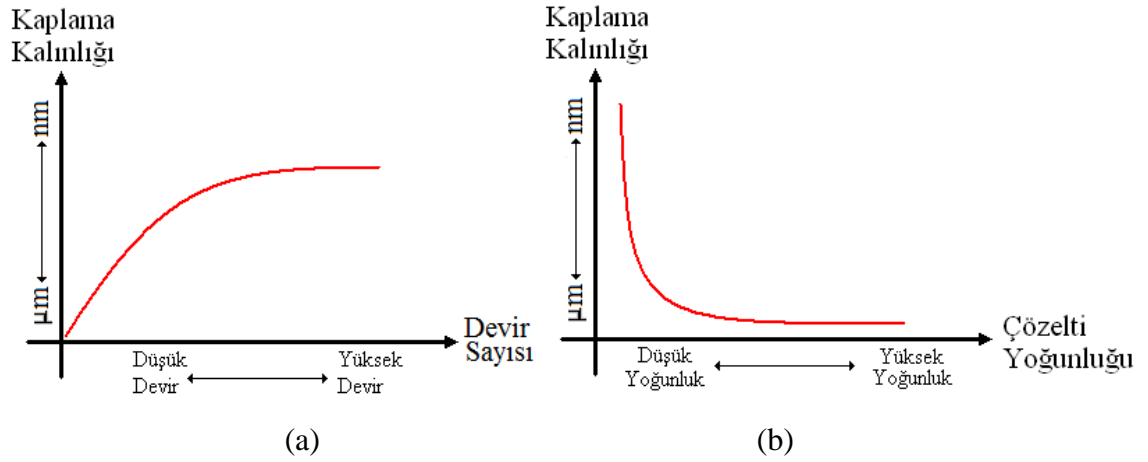
#### 3.2.1. Spin Coating Kaplama Metodu

Bilinen en ekonomik ve basit ince film kaplama tekniklerinden biridir. Bu metot, esasında sol-gel metoduyla hazırlanan çözelti işlemler için geliştirilmiştir. Kaplanması istenen malzemeye ait çözeltinin kaplanacak alttaban üzerine damlatılması sonrasında, alttabanın döndürülmesi ile çözeltinin alttaban yüzeyine santrifüj etkisiyle yayılması sağlanır (Şekil 10.). Yayılan çözeltinin oluşturduğu kaplamanın kalınlığını iki ana etken belirler. Birincisi çözeltinin yoğunluğu, ikincisi ise alttabanın dönme hızıdır. Alttabanın dönme süresi belirli bir hıza kadar kalınlığı belirlemede etkili olsa da uzun sürelerde etkili değildir. Çok yüksek hızlarda kaplamanın kalınlığı moleküler boyutlara inmektedir. Bizim çalışmamızda referans alınan kaplama hızı, TiO<sub>2</sub> için 2000 d/dk (Hassan ve ark., 2003) ve P3HT için önce 1500 d/dk ve sonra kurutma işlemi için 2000 d/dk şeklindedir (Zafer ve ark., 2005). Kaplama süresi ise her iki kaplama için de 60 saniye tutulmuştur. Kaplama sırasında gözlemlediğimiz üzere, TiO<sub>2</sub> kaplama için çözelti ortalama 10-15 saniye sonra yüzeye tam olarak yayılmakta ve 20-30 saniye sonunda hemen kurumaktadır. Bu durumun, laboratuvar atmosfer şartlarında gerçekleştirilen kaplamalarda, ITO yüzeyindeki çözeltinin hava ile teması sonucu olduğu düşünülmektedir. Kaplama süresi olan 60 saniye sonunda ince film tamamen kurumuş ve sert yapılı TiO<sub>2</sub> katman elde edilmiştir. Benzer şekilde P3HT kaplamada da ortalama ilk 20 saniye sonra P3HT yüzeye ince film olarak kaplanmış ve yine laboratuvar atmosfer şartlarında hemen kuruyarak renk değiştirmiştir. Toplamda

gerçekleşen 60 saniyelik kaplama süresi sonunda P3HT iyice kuru bir kaplama olarak elde edilmiştir. Kaplamalarda elde edilen  $\text{TiO}_2$  kalınlığı;  $1 \times \text{TiO}_2$  için  $\sim 80$  nm,  $2 \times \text{TiO}_2$  için  $\sim 200$  nm (Hassan ve ark., 2003) şeklinde ve P3HT ince film kalınlığı  $\sim 100$  nm (Kim ve ark., 2009) olarak elde edilmiştir.



Şekil 10. Spin Coating metodu ile kaplamaya ait sembolik gösterim

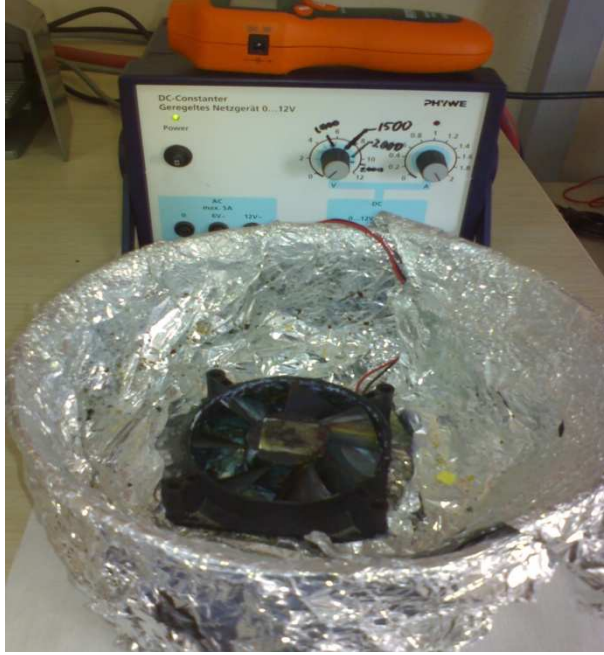


Şekil 11. Devir sayısı (a) ve çözelti yoğunluğunun (b) kaplama kalınlığı ile arasındaki ilişkinin grafiksel gösterimi

Grafikten de görüldüğü gibi devir sayısına bağlı olarak kaplama kalınlığı  $\mu\text{m}$  seviyesinden nm seviyesine hızla inmekte ancak bir süre sonra santrifüj etkinin belirli bir seviyeyi aşamaması ve çözeltiliye bağlı olarak kaplamanın kuruması sebebiyle incelleme hızı aniden azalarak neredeyse sabit kalmaktadır. Yine grafikten görüldüğü gibi düşük miktarda önbileşik içeren çözeltinin kalınlığı nm seviyesinde iken miktar arttıkça

kaplama kalınlığı  $\mu\text{m}$  seviyelerine çıkmaktadır. Bu durum, çalışmamızda elde ettiğimiz  $\text{TiO}_2$  ve P3HT polimerik çözeltilerinin tanecik boyutları ile doğrudan ilişkilidir.

Deneysel çalışmalarımızda spin coating cihazı olarak bir kap içerisine yerleştirilmiş 12 V ile çalışan bilgisayar soğutucu fanı ve besleme kaynağı olarak ayarlı gerilim kaynağı kullanıldı (Şekil 12.). Kaplama hızını belirlemek için ise dijital takometre cihazı kullanılarak uygulanan gerilim-devir sayısı kalibrasyonu yapıldı.



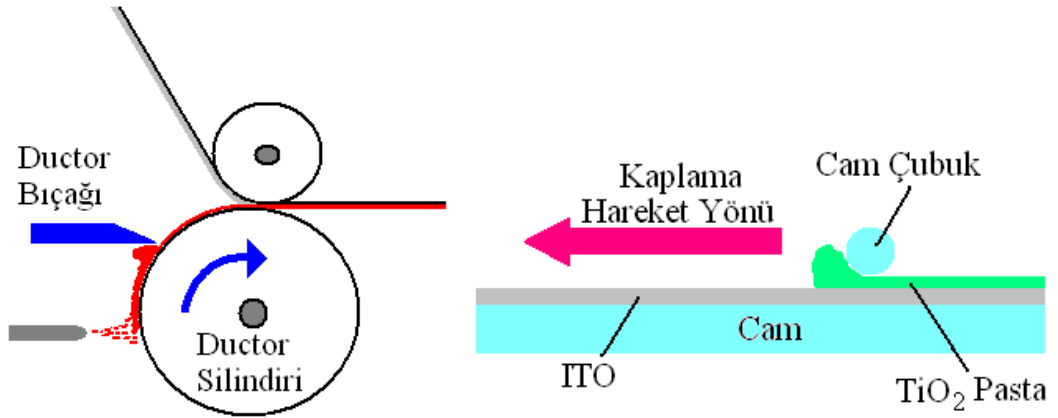
Şekil 12. El yapımı Spin Coater cihazı. Şekilde kaplama haznesi, fan motoru, devir sayacı ve güç kaynağı görülmektedir

Kullanılan cihazın üzerine yerleştirilen alttaban (ITO/Cam) çift yönlü bant kullanılarak sabitlendi. Kaplamanın ardından cam yüzeyinde kalan yapıştırıcı artığı ve kimyasal kirlilikler Ethanol [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ], Acetone [ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ], 2-propanol [ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ] ve chlorobenzene [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ] ile temizlenip camın optik iletkenliğini azaltıcı etkilerden sakınıldı.

### 3.2.2. Doctor Blade Kaplama Metodu

Bu metod basit bir şekilde ifade edilmek istenirse, kaplama malzemesinin kaplanacak yüzeye geniş ağızlı bir bıçak (palet) ile yayılması işlemidir. Doctor kelimesinin, Ductor adı verilen kaplama silindirinden zamanla değişerek geldiği düşünülmektedir. Ductor blade (ductor bıçağı), birçok seri kaplama uygulamasında kullanılan kaplama silindirinin üzerindeki kaplama malzemesinin sıyırılmasında kullanılır. Bu bıçak, aynı zamanda pürüzsüz düz ya da silindirik yüzeylere sıyrarak kaplama işlemi için de kullanılır. Ductor bıçağı metal, plastik ya da sertleştirilmiş kauçuk olabilmektedir. Ayrıca bıçağın silme ağzı oldukça pürüzsüz ve geniş olmalıdır. Uygulamalarda en çok kumaş ve kâğıt kaplama sanayinde kullanılır.

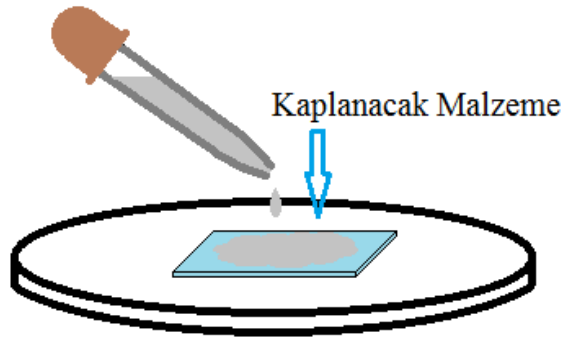
Bizim çalışmamızda ductor bıçağı yerine cam çubuk kullanıldı. Cam çubuğun boyca eşit kalınlıkta ve pürüzsüz yüzeyli olması önemli olduğu için cam pipet tercih edildi. Cam pipet kullanılmadan önce acetone ve ethanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra uygulamalarda kullanıldı.



Şekil 13. Doctor blade metodu ve deneysel çalışmamızın şematik gösterimi

### 3.2.3. Drop Casting Kaplama Metodu

Çalışmalarımızda kullandığımız bir diğer kaplama metodu da Drop Casting kaplama metodudur. Bu metotta, kaplanacak malzemenin kaplanacak yüzeye basitçe damlatılarak kaplanması esastır (Şekil 14.). Spin coating metodunda olduğu gibi, çözeltinin yoğunluğu kaplanan filmin kalınlığını etkilemektedir. Ancak aynı çözelti ile yapılan kaplamalardan, spin coating ile yapılan kaplama drop casting metoduyla yapılan kaplamaya oranla çok daha ince olmaktadır. Sonuç olarak, çözelti formda elde edilen malzemelerin yoğunluğu değiştirilerek film kalınlığı  $\mu\text{m}$  seviyesinden  $\text{nm}$  seviyesine değişebilmektedir. Çalışmamızda, spin coating metodunda kullanılan P3HT çözeltisi, yoğunluğu aynı kalmak koşuluyla drop casting metodunda da kullanılmış ve dolayısı ile daha kalın P3HT film katmanları elde edilmiştir.



Şekil 14. Drop Casting metodu şematik gösterimi

### 3.2.4. Alttaban Temizliği

Temizlik sırasında eldiven kullanılarak alttaban üzerinde yağ ve benzeri kirlilik oluşturacak kalıntıların kalması engellenmiş ve asla bez vb malzemeler kullanılmamıştır. ITO/Cam malzemenin ilk temizliğinde, kimyasal atık bırakmayan yani suda tam anlamıyla çözülebilen bir temizleyici kullanılmıştır. Aksi halde, iyice durulama yapılmasına rağmen kurutulmuş ITO/Cam yüzey üzerinde kimyasalların bıraktığı lekeler kalacaktır. Piyasada bu ilk temizlik işleminde kullanılacak özel

temizleyiciler olmasına rağmen bazı sıradan temizlik ürünleri de etkili sonuç verebilmektedir. Ancak asitli ve sert partiküller içeren aşındırıcı temizleyiciler kesinlikle kullanılmamalıdır. Camlar istenen ölçülerde kesildikten sonra Cif marka sprey ile iyice yıkanmıştır.

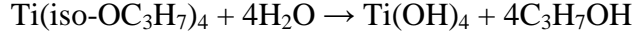
Temizlik işlemi sırasında;

- Temizlik sırasında (pudralı vb olmayan) temiz bir eldiven kullanıldı,
- ITO/Cam malzeme, kalıntı bırakmayan Cif ile yıkanıp su ile durulandı,
- Saf su ile sulandırılmış temizleyici içerisinde en az 10 dakika boyunca ultrasonik titreştiricide titreştirildi,
- Saf su ile durulanıp yine saf su içerisinde en az 10 dakika boyunca titreştirildi,
- Acetone içerisinde en az 10 dakika boyunca titreştirildi,
- Ethanol içerisinde en az 10 dakika boyunca titreştirildi,
- Saf su ile durulanıp yine saf su içerisinde en az 10 dakika boyunca titreştirildi,
- Nötr bir gaz olan basınçlı Argon (Ar) ile ITO/Cam yüzeydeki su kovularak kurutuldu,
- 100-150 °C sıcaklıkta en az 10 dakika boyunca tavlandı,
- Ar ile tekrar işleme tutularak yüzeydeki muhtemel kalıntılar kovuldu,
- Temizliği yapılan ITO/Cam malzeme, ITO yüzeyi yukarıda kalacak şekilde kapağı kapalı temiz bir cam saklama kabında muhafaza edildi.

### 3.2.5. TiO<sub>2</sub> Çözelti Hazırlama

1. Kullanılan ilk çözelti, çözücü olarak 2-propanol ve TiO<sub>2</sub> önbileşiği titanium (IV) isopropoxide [Ti(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca katalizör olarak sulu Nitrik asit (Nitric acid, HNO<sub>3</sub>) çözeltisi kullanılmıştır (Zafer ve ark., 2005). HNO<sub>3</sub> kullanılarak, çözeltinin içerisindeki çözünen maddenin düzgün bir şekilde dağılması yani çökme ya da öbikleşmenin olması engellenmiştir (Addamo ve ark., 2004). Ayrıca yüksek oranda kararlı bir çözelti elde edilmiş, yaklaşık 10 gün sonrasında

bile çözeltilinin jelleşmeden kalması sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda HNO<sub>3</sub> eklentisinin artmasıyla elde edilen TiO<sub>2</sub> filmin anatase fazının yanı sıra rutile fazının da oluştuğu görülmüştür (Jin ve ark.,2010). Çözeltiye eklenen saf su ile de hidroliz olayı aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;



Öncelikle çözelti hazırlama işlemi sırasında, bütün kimyasalların soğuk olması ve kullanılan önbileşik titanium (IV) isopropoxide'in hava ile teması mümkün olduğunca engellenmiş olmalıdır. Sıcaklığın artmasıyla hazırlanan önbileşik çözeltilinin elde edilecek TiO<sub>2</sub> ince film kalitesi düşmektedir (Srikanth ve ark., 2001). Ayrıca, çözeltilinin hazırlanması sırasında ve daha sonra çözünmenin hızlandırılması amacıyla, çözelti sürekli olarak hızlı bir şekilde karıştırılmalıdır.

Çözelti, manyetik balık ve manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 1000 d/dk hızında karıştırıldı. Çözücü olarak kullanılan 2-propanol'un ve önbileşik titanium (IV) isopropoxide'in buzdolabında soğutulmasının ardından, karışım kabı buzlu su dolu bir behere daldırılarak içerisine 2-propanol eklendi. Çözücü 2-propanol içerisine, hacimce en fazla % 10 olacak şekilde damla damla titanium (IV) isopropoxide eklendi. Önbileşik/çözücü oranı arttığında, TiO<sub>2</sub>'nin hidrolizinin kontrol edilemez bir hızda arttığı yani jelleşmenin (çözelti içerisindeki taneciklerde polimerleşme benzeri büyüme) çok hızlı gerçekleştiği gözlemlendi. Bu sırada çözünmenin arttırılması için karıştırma işlemi hızlı bir şekilde devam ettirildi. Karışım hazırlandıktan sonra çözelti, yaklaşık 10-15 dakika ağzı kapalı bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra sulu HNO<sub>3</sub> çözeltisi karışıma eklendi. HNO<sub>3</sub> eklenmesi işlemi sırasında, çözelti çok hızlı bir şekilde karıştırılıyorken, çözeltilinin saydamlığı çok dikkatli bir şekilde gözlemlendi. Ekleme işlemi, µl hacimli pipet kullanılarak, çok uzun sürecek şekilde (yaklaşık 15 dakika) damla damla yapıldı. Çözeltilinin saydamlığının değişiminin gözlenmesi için, her damlanın ardından yaklaşık 1-2 dakika beklendi. Çözeltilinin saydamlığının azalmaya başladığı andan itibaren ekleme işlemi durduruldu ve çözelti yine soğutulmuş bir şekilde 2-3 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Sonuç olarak her seferinde çok hafif matlığı olan, çoğunlukla saydam bir çözelti elde edildi (Şekil 15.).





Şekil 15. Hazırlanan  $\text{TiO}_2$  çözeltinin buzlu su içerisinde karıştırılması işlemi

2.  $\text{TiO}_2$  katmanın yüzey pürüzlülüğünün, dolayısıyla P3HT ile temas yüzeyinin artırılması için, ince film üzerine rutile  $\text{TiO}_2$  toz (0.3-1  $\mu\text{m}$ , Atlantic Equipment) partiküllerin ekilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ürettiğimiz çözelti hazırlanırken,  $\text{TiO}_2$  partiküllerin büyüklüğü de göz önüne alınarak en uygun yarısaydam çözelti, 40 mg  $\text{TiO}_2$  toz kimyasalın 1 ml 2-propanol içerisinde çözülmesi ile elde edilmiştir. Karışım 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile oda ısısında karıştırıldıktan hemen sonra uygulama için kullanılmıştır.

3. Üretilen pillerin aktif katmanı olarak kullanılan P3HT çözeltisi için chlorobenzene organik çözücüsü kullanıldı. Toz halinde satın alınan P3HT (Sigma Aldrich), ağırlıkça 1:100 olacak şekilde chlorobenzene içerisinde çözüldü (Zafer ve ark., 2005). Çözelti kabının hava almaması için ağzı sıkı kapalı bir deney tüpü kullanıldı. Ayrıca deney tüpünün ışıktan korunması için etrafı Al folyo ile sarıldı. Elde

edilen çözelti 12 saat boyunca 50 °C sıcaklıkta, manyetik çekirdek ve manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı.

4.  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıkların aktif katman içerisindeki etkisinin incelenmesi için, P3HT çözeltisinin içerisine  $\text{TiO}_2$  toz materyal eklenmesi ile üzümlü kek modeli şeklinde adlandırılan homojen  $\text{TiO}_2$ :P3HT karışım üretilmiştir. 2 numaralı çözelti üretim çalışmasında kullandığımız rutile  $\text{TiO}_2$  toz, P3HT ile ağırlıkça aynı olacak şekilde ( $\text{TiO}_2$ :P3HT:chlorobenzene sırasıyla 1:1:100) önceden hazırlanan P3HT çözeltisine eklenerek 2 saat boyunca oda ısısında karıştırıldı. Elde edilen karışım, 10 dakika boyunca ultrasonik titreştiricide titreştirilip tekrar 10 dakika karıştırıldı. Çözeltinin ışıktan ve havadan etkilenmemesi için, ağzı kapalı deney tüpünde etrafı Al folyo ile sarılarak muhafaza edildi.

5. Bir önceki çözeltinin aynısı bu defa anatase  $\text{TiO}_2$  toz (Sigma Aldrich, - 325 Mesh, < 44  $\mu\text{m}$ ) kullanılarak hazırlandı. Yine P3HT ile ağırlıkça aynı olacak şekilde ( $\text{TiO}_2$ :P3HT:chlorobenzene sırasıyla 1:1:100) önceden hazırlanan P3HT çözeltisine eklenerek 2 saat boyunca oda ısısında karıştırıldı. Elde edilen karışım, 10 dakika boyunca ultrasonik titreştiricide titreştirilip tekrar 10 dakika karıştırıldı. Çözeltinin ışıktan ve havadan etkilenmemesi için, ağzı kapalı deney tüpünde etrafı Al folyo ile sarılarak muhafaza edildi.

6.  $\text{TiO}_2$  ince film katman için kullanılan ikinci çözelti, çözücü olarak ethanol ve yine  $\text{TiO}_2$  önbileşiği titanium (IV) isopropoxide kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltinin katalizörü ise sulu HCl çözeltisi olarak kullanılmıştır (Lakshmi ve ark., 1997). Yine çözelti hazırlama işlemi sırasında, bütün kimyasalların soğuk olması ve kullanılan önbileşik titanium (IV) isopropoxide'in hava ile teması mümkün olduğunca engellenmiş olmalıdır. Ayrıca, çözeltinin hazırlanması sırasında ve daha sonra çözünmenin hızlandırılması amacıyla, çözelti hızlı bir şekilde karıştırılmalıdır.

Çözelti, manyetik balık ve manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 1000 d/dk hızında karıştırıldı. Çözücü olarak kullanılan etanol'un ve önbileşik titanium (IV) isopropoxide'in buzdolabında soğutulmasının ardından, karışım kabı buzlu su dolu bir behere daldırılarak içerisine etanol eklendi. Çözücü etanol içerisine, hacimce en fazla % 20 olacak şekilde damla damla titanium (IV) isopropoxide eklendi. Bu sırada çözünmenin artması için karıştırma işlemi hızlı bir şekilde devam ettirildi. Karışım hazırlandıktan sonra çözelti, yaklaşık 10-15 dakika ağzı kapalı bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra sulu HCl çözeltisi karışıma eklendi. HCl eklenmesi işlemi sırasında, çözelti çok hızlı bir şekilde karıştırılıyorken, çözeltinin saydamlığı çok dikkatli bir şekilde gözlemlendi. Ekleme işlemi,  $\mu$ l hacimli pipet kullanılarak, çok uzun sürecek şekilde (yaklaşık 15 dakika) damla damla yapıldı. Çözeltinin saydamlığının değişiminin gözlenmesi için, her damlanın ardından yaklaşık 1-2 dakika beklendi. Çözeltinin saydamlığının azalmaya başladığı andan itibaren ekleme işlemi durduruldu ve çözelti yine soğutulmuş bir şekilde 2-3 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Sonuç olarak yine her seferinde çok hafif matlığı olan, çoğunlukla saydam bir çözelti elde edildi.

**7.** Bir diğer deneysel çalışma olan doctor blade metodu için, 2 gr anatase toz  $\text{TiO}_2$  kimyasal, 10 ml etanol içerisine karıştırıldı (O'Regan ve ark., 2002). Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra ultrasonik titreştiricide 10 dakika titreştirildi ve tekrar 10 dakika karıştırıldıktan sonra kaplama işlemine geçildi.

**8.**  $\text{TiO}_2$  ince film katmanların ışığa olan hassasiyetlerinin artırılması için literatürde kullanılan cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) (Ru-535, N3) (Solaronix) organik boya kullanılmıştır (Zafer ve ark., 2005).

Çözücü etanol kullanılarak 0,3 mM Ru-535 hazırlandı. Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcı ile ağzı kapalı deney tüpü içerisinde 2 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra 10 dakika ultrasonik titreştiricide titreştirilerek ardından yine 10 dakika boyunca karıştırıldı ve bir petri kabına boşaltıldı (Şekil 16.). Etanol uçucu

olduğundan,  $TiO_2$  ince filmlerin hassaslaştırılması süresince petri kabının ağzı hava sızdırmaz bir şekilde kapatıldı.



Şekil 16. Ethanol içerisinde çözülerek hazırlanan Ru-535 organik boya çözeltisi

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Deney No 1

Bu çalışmada, n-TiO<sub>2</sub>/p-P3HT bilayer yapılı p-n kavşak güneş pil morfolojisi için, n-tipi TiO<sub>2</sub> ince film üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Deneyin ilk aşaması, spin coating yöntemiyle TiO<sub>2</sub> ince film üretimi şeklindedir. Sonraki aşama, üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin fiziksel karakterizasyonlarının yapılması yani p-n yapılı bir güneş pili için uygun n-tipi yarıiletken saydam katman olup olmadıklarının araştırılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, p-n yapılı pil üretilip karakterize edilerek literatür ile kıyaslanmıştır.

Bir numaralı çözelti hazırlama yöntemi ile elde ettiğimiz çözelti, ITO/Cam üzerine spin coating metoduyla 60 saniye boyunca 2000 d/dk hızda kaplandı. Kaplanan ince filmler içerisindeki kimyasalların uçurulması amacıyla numuneler, 15 dakika boyunca 120 °C'de hot plate kullanılarak ön tavlama işlemine tabi tutuldu (Şekil 17.).



Şekil 17. Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmler ve hot plate cihazı kullanılarak yapılan ön tavlama işlemi

Bir kat TiO<sub>2</sub> katmanın ITO yüzeyine homojen kaplanmaması ihtimaline karşılık, yukarıda anlatılan işlemler iki defa uygulanarak bir başka ITO/Cam altlık üzerine iki kat TiO<sub>2</sub> kaplandı. Bu işlemler laboratuvar çevre koşullarında gerçekleştirildi ve kararsız yapıdaki TiO<sub>2</sub> kristallerinin hava ile teması engellenemedi. Daha sonra numunelerin atmosferdeki nemden etkilenmesini önlemek amacıyla, soğumasına izin verilmeden tavlama fırınına yerleştirildi (Şekil 18.). Tavlama sıcaklığına basamak basamak çıkılarak ayrı ayrı hazırlanan numuneler 350, 400, 450, 500 ve 550 °C’de 30 dakika kadar tavlandı (Şekil 19.). Böylece en uygun tavlama sıcaklığının araştırılması yapıldı. Tavlamanın ardından fırın açılmadan numunenin kendiliğinden soğuması sağlandı. Böylece, ince film katmanlarda ani soğumayla oluşabilecek dislokasyonlar engellenmiş oldu. TiO<sub>2</sub> kaplı numuneler toplamda 24 saat boyunca fırından çıkarılmadan aging yapıldı. Böylece ITO yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub> kristal katmanların yapısının optimizasyonu amaçlandı. Daha sonra numuneler fırından çıkarılmadan hemen önce, 100 °C sıcaklığa kadar tekrar ısıtılıp soğumadan çıkarılarak bir sonraki aşamaya geçildi.

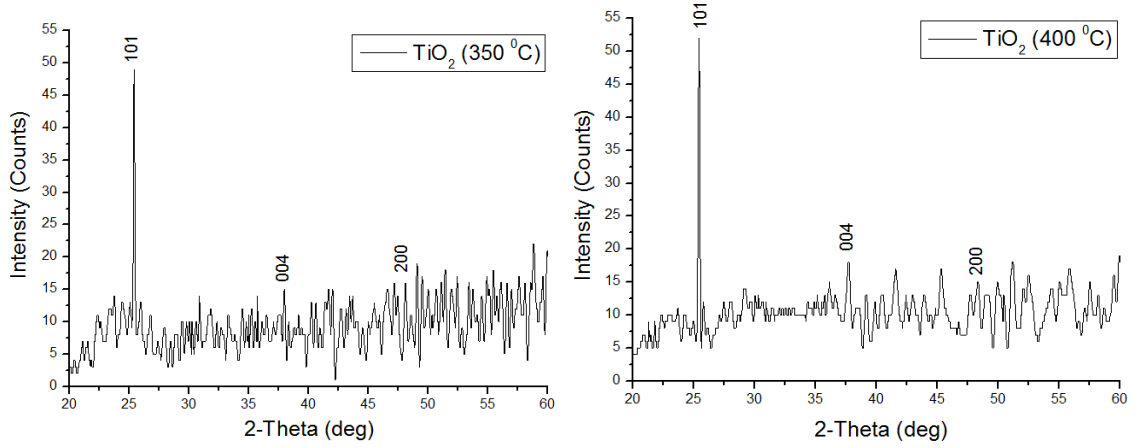


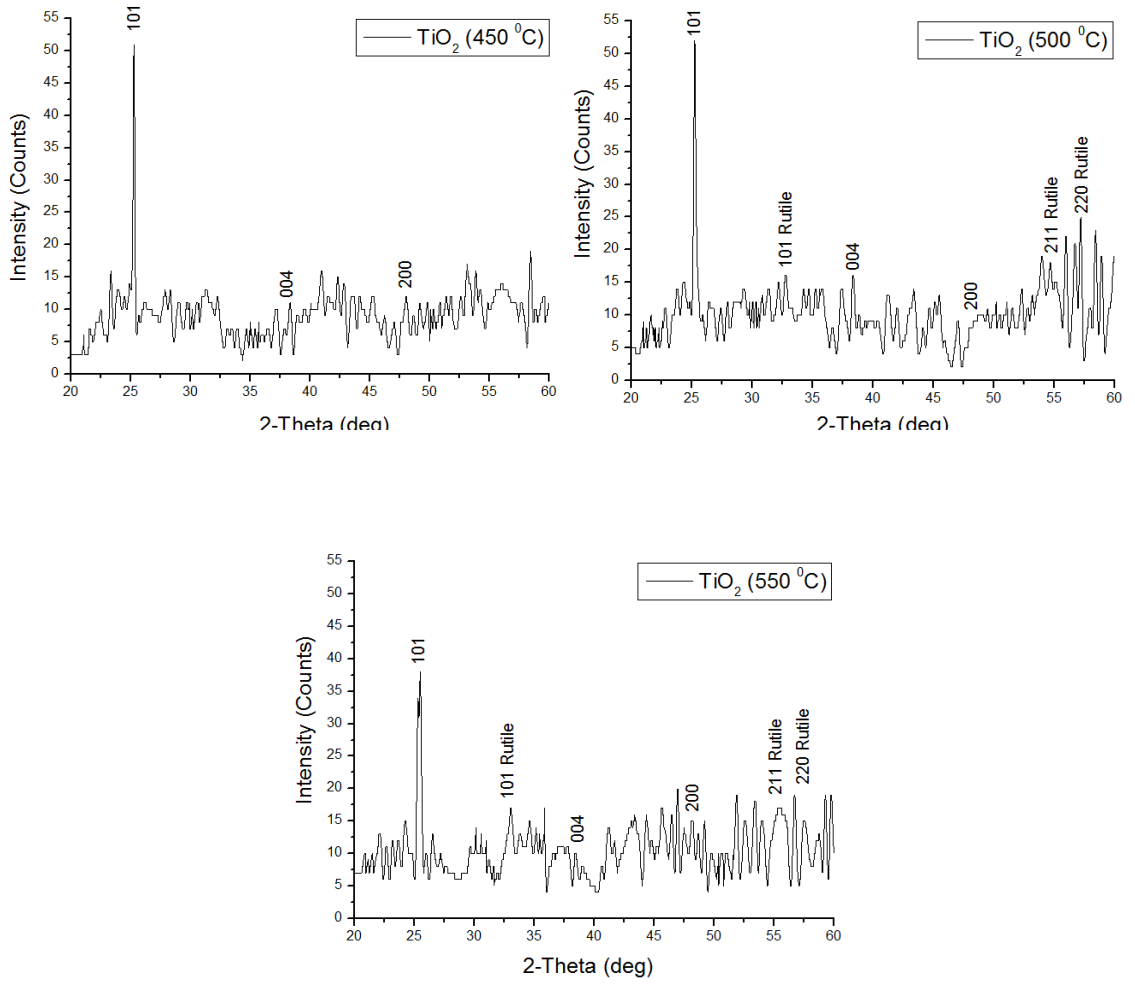
Şekil 18. Tavlama Fırını



Şekil 19. Soldan sağa 350, 400, 450, 500 ve 550 °C’de 30 dakika tavlanan TiO<sub>2</sub> ince film kaplamalar

Numunelerin renklerinden de anlaşılacağı gibi tavlama sıcaklığı arttıkça saydamlaşmakta ve renkleri beyazlaşmaktadır. Bu durum, tavlama sıcaklığına bağlı olarak ITO yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub> kristal yapıların iyileşmesi olarak yorumlanabilir. Ancak numunelerin XRD eğrileri alınarak (Şekil 20.) sıcaklığa bağlı olarak TiO<sub>2</sub> kristal yapıları ayrıca incelenmiştir.

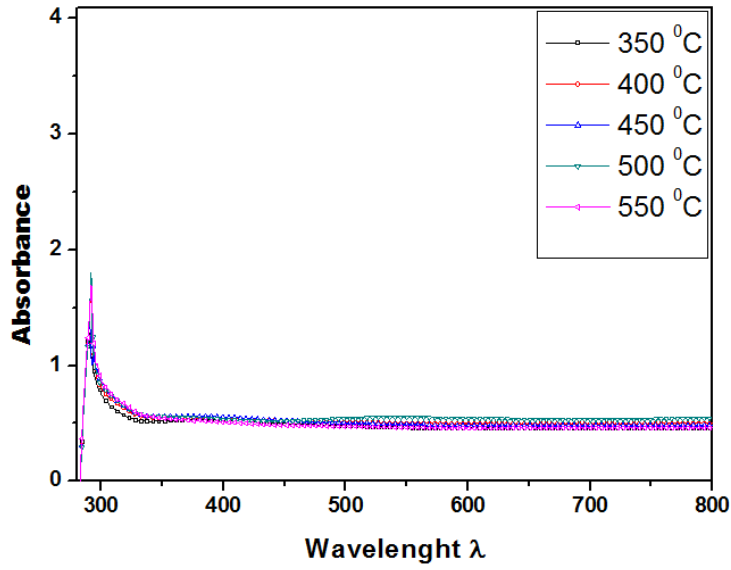




Şekil 20. 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO<sub>2</sub> ince film katmanların XRD eğrileri

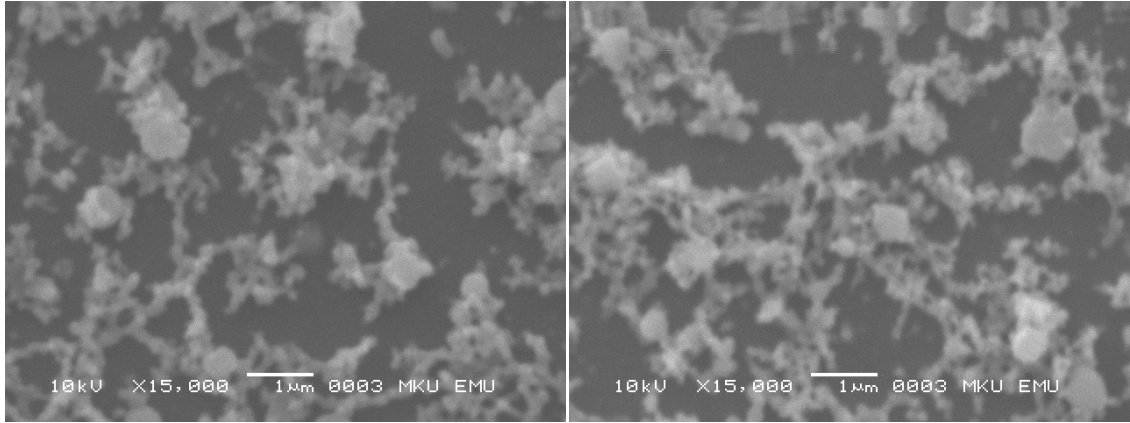
XRD grafiklerinden görüldüğü üzere, [101] yönelimli anatase piki, 350 °C'de tavlanan numune için biraz düşük ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan numune için en düşük değerdedir. 400, 450 ve 500 °C sıcaklıkta tavlanan numuneler için en yüksek değerinde iken 550 °C sıcaklıkta bariz bir şekilde düşmektedir. Ayrıca 500 ve 550 °C sıcaklıkta rutile fazların oluşmaya başladığı grafiklerden açıkça görülmektedir. Sonuç olarak ürettiğimiz TiO<sub>2</sub> ince filmler anatase formda [101] yönelimli kristal yoğunluğu göstermektedir ve en uygun tavlama sıcaklığı 450 °C olarak elde edilmiştir. Ancak yine de filmlerin UV-vis ölçümlerine göre kesin sıcaklık için karar verilmiştir (Şekil 21.).





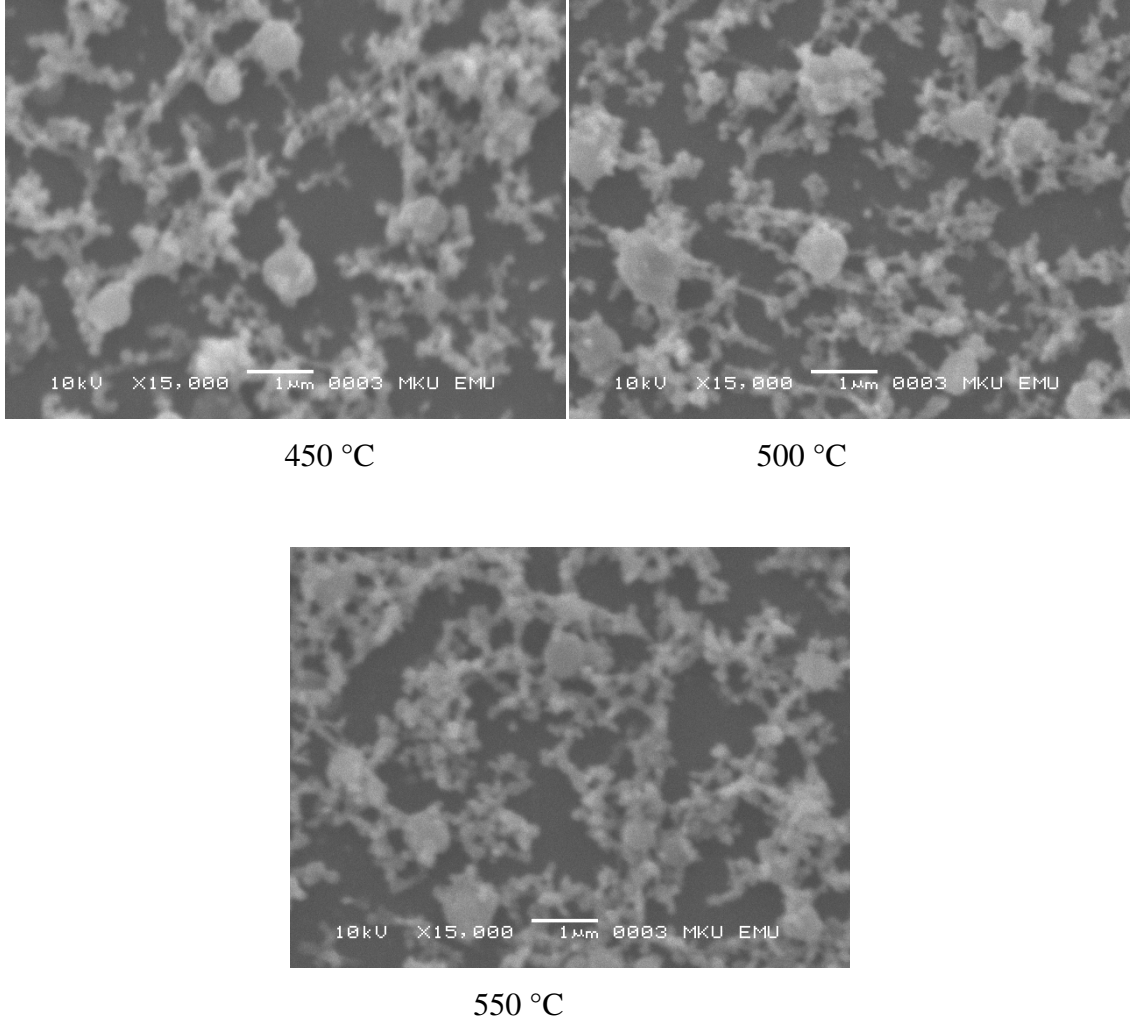
Şekil 21. 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO<sub>2</sub> ince film katmanların UV-vis eğrileri

UV-vis grafiğinden de görüldüğü gibi, TiO<sub>2</sub> ince filmler ışığın 350 nm dalgaboyu değerine kadar kısmen soğurgan, daha yüksek değerlerde ideal bir geçirgen özellik göstermektedir. Bu da TiO<sub>2</sub> ince film katmanı ideal bir pencere yarıiletken materyal yapmaktadır. Ayrıca yine 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO<sub>2</sub> ince film katmanların SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir (Şekil 22.).



350 °C

400 °C



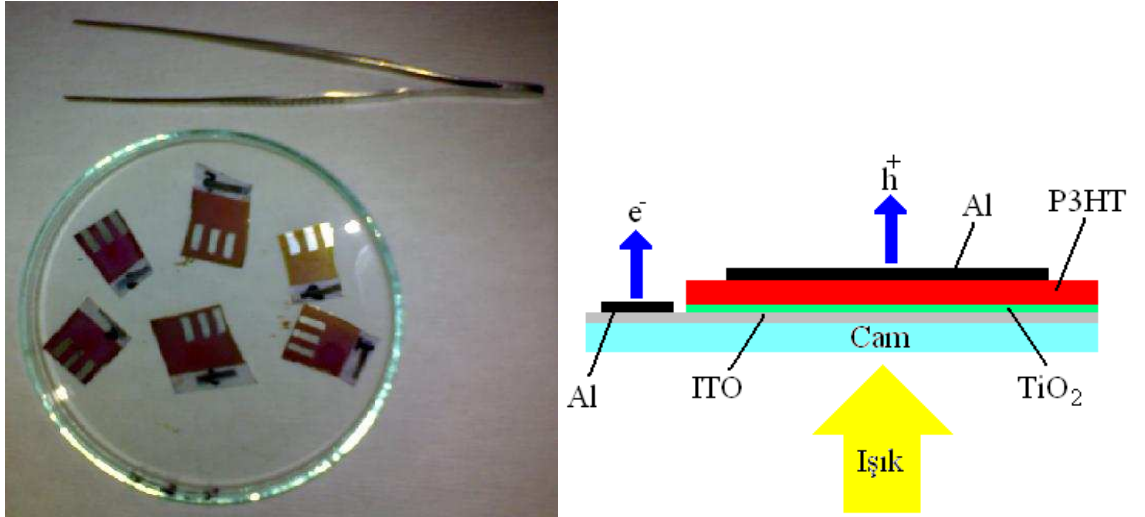
Şekil 22. 350, 400, 450, 500 ve 550 °C sıcaklıkta tavlanan TiO<sub>2</sub> ince film katmanların SEM görüntüleri

Yukarıdaki deney sonuçlarına göre en uygun tavlama sıcaklığı 450 °C olarak belirlenmiştir. 450 °C'de tavlanan ITO/1×TiO<sub>2</sub> ve ITO/2×TiO<sub>2</sub> numuneler üzerine, P3HT çözeltisi spin coating metoduyla toplamda 60 saniye olacak şekilde önce 40 saniye 1500 d/dk hızında kaplandı ve sonra 20 saniye 2000 d/dk hızında kurutuldu. Bu işlem de laboratuvar çevre şartlarında gerçekleşti ve TiO<sub>2</sub> ve P3HT filmlerin hava ile teması engellenemedi. Kaplamanın hemen ardından elde edilen ITO/1×TiO<sub>2</sub>/P3HT ve ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT numuneler 120 °C sıcaklıkta, laboratuvar çevre şartlarında 90 dakika boyunca tavlansın ve P3HT'nin çözücüsünün uçması ve TiO<sub>2</sub> ile oluşan temas yüzeyinin artması sağlandı (Şekil 23.).



Şekil 23. P3HT ile kaplanan numunelerin tavlanması

Elde edilen ITO/1×TiO<sub>2</sub>/P3HT ve ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT numuneler yavaş yavaş atmosferik sıcaklığa soğutuldu ve üzeri kapatılarak ortalama 10 saat boyunca aging yapıldı. Böylece TiO<sub>2</sub> ile P3HT arasındaki jonksiyonun optimizasyonu amaçlandı. Daha sonra numunelerin elektriksel karakterizasyonu için, üst ve alt dış devre kontaktarı kaplandı (Şekil 24.). Saf Al metalinin fiziksel buharlaştırma metoduyla (Physical Vapor Deposition, PVD) kaplanması işlemi, vakumlu termal buharlaştırıcı cihazıyla gerçekleştirildi (Şekil 25.).

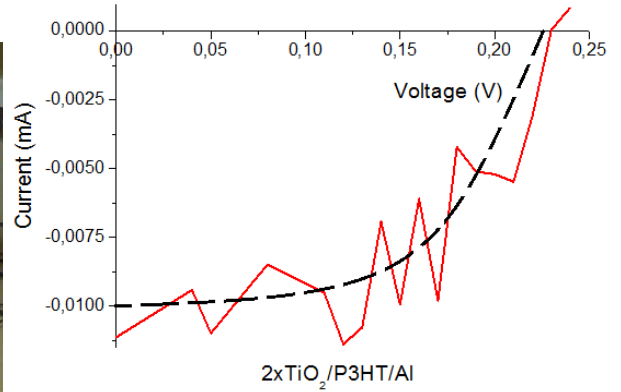
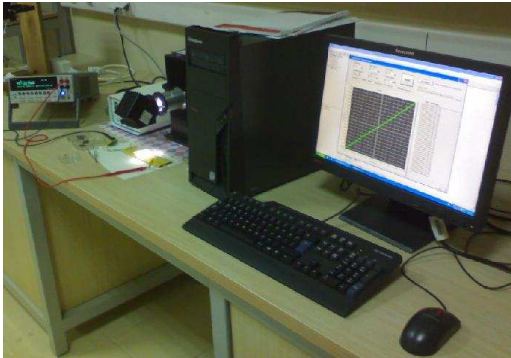


Şekil 24. Üretilen Al/ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/Al piller ve şematik gösterimi



Şekil 25. Vakumlu termal buharlaştırıcı cihazı ile Al kontak kaplama işlemi

Kaplanan Al metalinin kalınlığı yaklaşık 100 nm olarak ayarlandı. Elde edilen Al/ITO/1×TiO<sub>2</sub>/P3HT/Al ve Al/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT/Al cihazların I-V karakterizasyon işlemi bekletilmeden gerçekleştirildi (Şekil 26.).



Şekil 26. Üretilen pillerin elektriksel karakterizasyonunun yapıldığı ölçüm düzeneği ve Al/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT/Al cihazın I-V karakteristik eğrisi

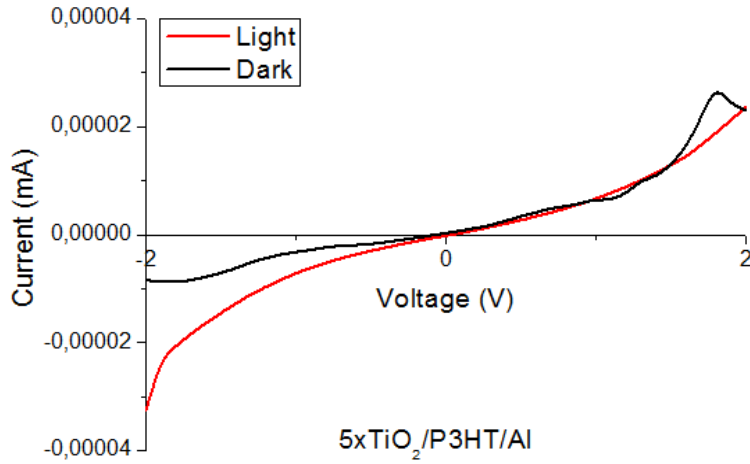
Yapılan I-V karakterizasyon sonucunda sadece Al/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT/Al cihazın çalıştığı görüldü. Saydam TiO<sub>2</sub> ince film morfolojisinden kaynaklandığını düşündüğümüz kararsız iletkenlik sonucu, akım eğrisinde gürültü görülmüştür. Pil yüzeyindeki 36 mm<sup>2</sup> aktif alandan alınan I<sub>SC</sub> yaklaşık 10 µA ve V<sub>OC</sub> yaklaşık 225 mV

değerindedir. Pilin FF değeri ~ % 50 olarak hesaplanmış ve verimi % 0.1 değerinin altındadır. Bu değerler, p-n şeklinde üretilen bilayer yapılı  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  pil için literatür ile uyuşmakta (Zafer ve ark., 2005) ve hatta üretim aşamasındaki iyileştirmeler ile verimin artması muhtemeldir.

#### 4.2. Deney No 2

Bu çalışmada, yine spin coating yöntemiyle üretilen  $\text{TiO}_2$  ince film katmanının kalınlığının artırılması sonucu pil verimine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Üretilen  $\text{TiO}_2$  filmin elektriksel ve fiziksel karakterizasyonu yapılarak incelenmiştir.

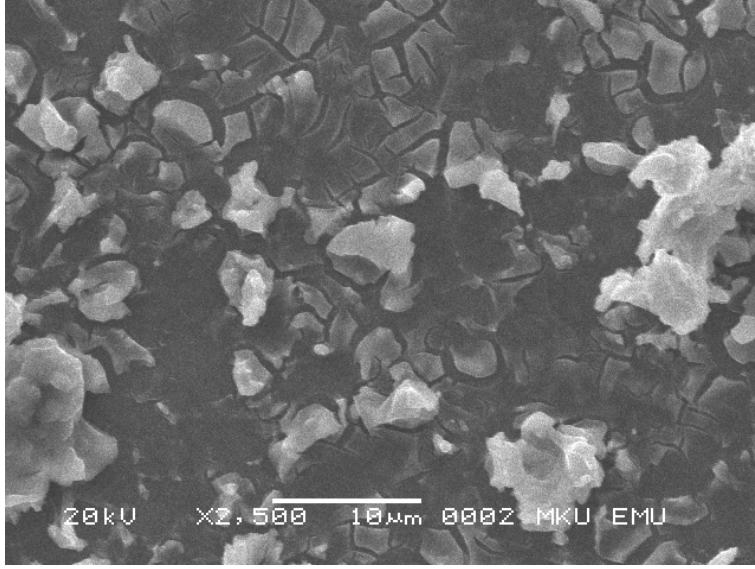
Deney No 1'deki gibi elde edilen iki kat  $\text{TiO}_2$  kaplı bir başka numunenin üzerine 3 kat daha  $\text{TiO}_2$  kaplandı. Yine her bir  $\text{TiO}_2$  katman kaplandıktan hemen sonra ön tavlama işlemi gerçekleştirildi. P3HT kaplama ve Al kontak alma işlemi yine aynı şekilde uygulandıktan sonra  $\text{Al}/\text{ITO}/5\times\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Al}$  cihazın I-V karakterizasyonu yapıldı (Şekil 27.). Böylece 5 kat  $\text{TiO}_2$ 'nin pil verimine etkisi incelendi.



Şekil 27.  $\text{Al}/\text{ITO}/5\times\text{TiO}_2/\text{P3HT}/\text{Al}$  cihazın I-V karakterizasyonu

Grafikten de görüldüğü gibi, pilin aydınlık ve karanlık eğrileri sadece grafiğin negatif bölgesinde biraz farklı olmakla birlikte p-n jonksiyon yapı ideal değildir. Çok

kalın TiO<sub>2</sub> katmanının ışık geçirgenliğinin ve akım taşıma kapasitesinin çok azaldığı düşünülmektedir.

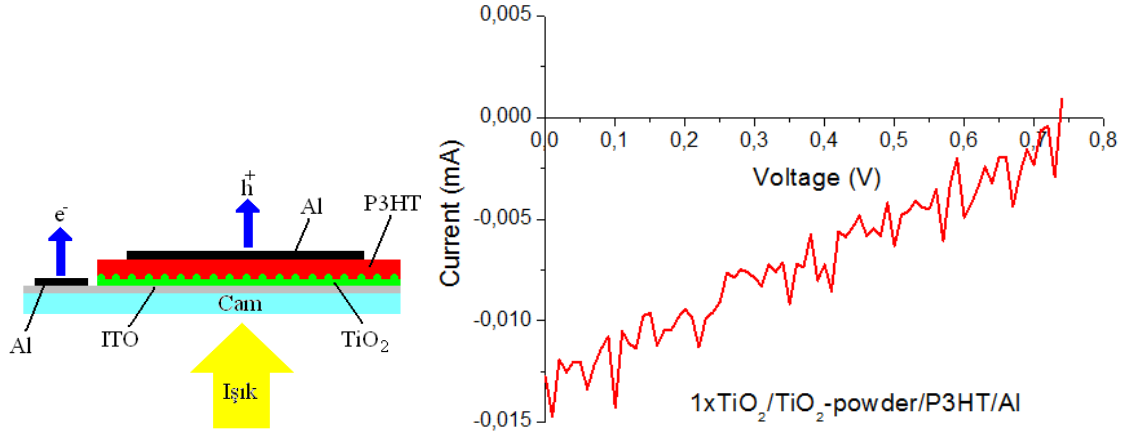


Şekil 28. 5×TiO<sub>2</sub> filmin SEM görüntüsü

### 4.3. Deney No 3

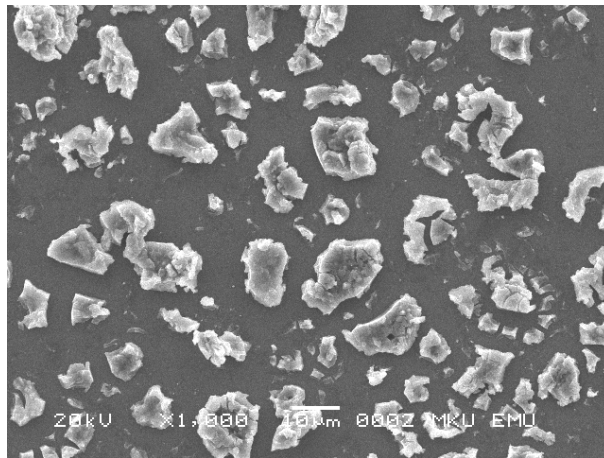
Bu deneyde, üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artırılması ve dolayısıyla p-n jonksiyonlu TiO<sub>2</sub>/P3HT güneş pilinde TiO<sub>2</sub> ile P3HT temas yüzeyinin artırılması amaçlanmıştır. Üretilen pilin elektriksel ve fiziksel karakterizasyonu yapılarak incelenmiştir.

Deney No 1'deki gibi elde edilen bir ve iki kat TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerin üzerine, 2 numaralı yöntemle hazırlanan çözelti, aynı parametrelerde spin coating yöntemiyle kaplandı. Yine bir önceki deneyde olduğu gibi P3HT kaplama ve Al kontak alma işleminden sonra elde edilen Al/ITO/1×TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile)/P3HT/Al ve Al/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile)/P3HT/Al cihazların I-V karakterizasyonu yapılarak verimleri incelendi (Şekil 29. ve Şekil 31.).

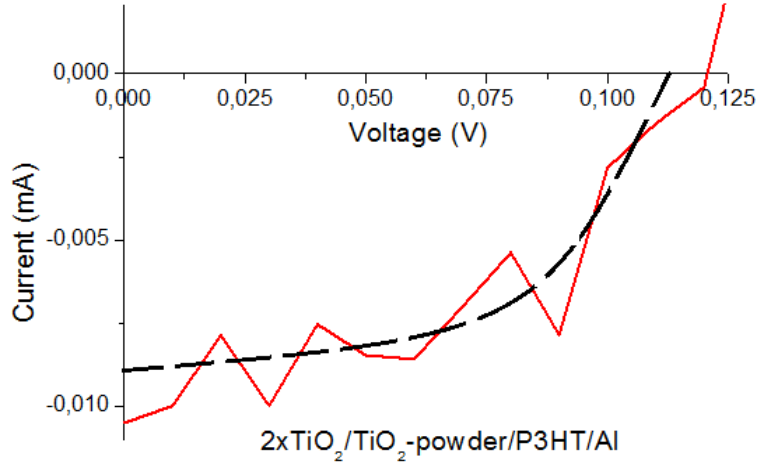


Şekil 29. Al/ITO/1xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile)/P3HT/Al cihazın şematik gösterimi ve I-V karakterizasyonu

Grafikten de görüldüğü gibi pilin geriliminde bariz bir artış sağlanmış ancak akımda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Yine de bu akım daha önce de bahsedildiği gibi p-n yapılı TiO<sub>2</sub>/P3HT pil için oldukça iyidir. Gerilimdeki önemli artış, TiO<sub>2</sub> ince film yüzeyinde oluşan büyük TiO<sub>2</sub> partikülleri sebebiyle (Şekil 30.) TiO<sub>2</sub>-P3HT jonksiyonunun iyileşmesine bağlanabilir. Ayrıca, pil akımının hala kararsız yapılı olduğu açıkça görülmektedir. Pilin I<sub>SC</sub> ve V<sub>OC</sub> değerleri sırasıyla yaklaşık 12,5 µA ve 750 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 25 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0,1 değerinden düşüktür. Ancak açıkça görülmektedir ki P3HT ile TiO<sub>2</sub> jonksiyonunun artırılması ile gerilimde bariz bir artış sağlanmıştır.



Şekil 30. 1xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder filmin SEM görüntüsü



Şekil 31. Al/ITO/2xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile)/P3HT/Al cihazın I-V karakterizasyonu

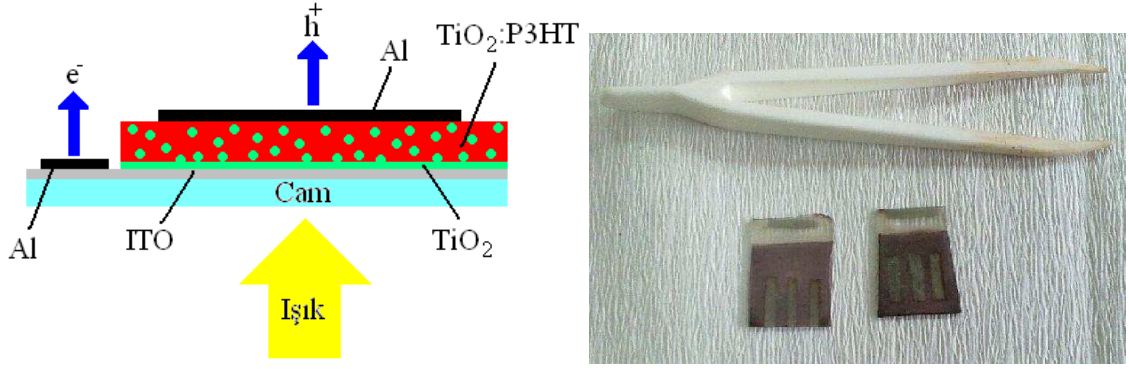
Grafikten de görüldüğü gibi iki kat TiO<sub>2</sub> ile elde edilen aynı yapıya sahip pilin gerilimi tekrar düşmüş ancak akımda önemli bir değişim gözlenmemiştir. Pilin I<sub>SC</sub> ve V<sub>OC</sub> değerleri sırasıyla yaklaşık 8.5 µA ve 115 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 50 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. FF değerindeki bu artış, daha kalın ince film TiO<sub>2</sub> katmanına yorumlanabilir.

#### 4.4. Deney No 4

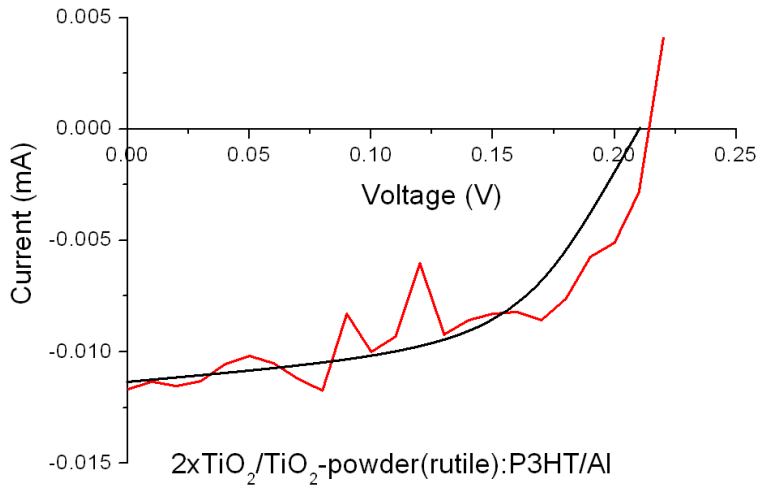
Bu çalışmada, TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin organik yarıiletken içerisine ekilmesi yoluyla üretilen TiO<sub>2</sub>-powder:P3HT morfolojili BHJ yapıya sahip pil üretimi gerçekleştirilerek elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. Kullanılan TiO<sub>2</sub> powder materyal olarak, literatürde çok az denenmiş rutile faz TiO<sub>2</sub> nanopartiküller kullanılmıştır.

Deney No 1 tekrarlanarak iki ayrı ITO/1xTiO<sub>2</sub> ve ITO/2xTiO<sub>2</sub> yapıya sahip numuneler üretilmiştir. Her iki numunenin üzerine, 4 numaralı yöntemle hazırlanan BHJ çözelti spin coating yöntemiyle kaplandı. Üretilen numunelerin Al kontak alma işleminin ardından elde edilen Al/ITO/1xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile):P3HT/ITO/Al ve Al/ITO/2xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile):P3HT/ITO/Al cihazlarının (Şekil 32.) I-V karakterizasyonu yapılarak verimleri incelendi (Şekil 33.).





Şekil 32. BHJ yapılı pilin şematik gösterimi ve üretilen piller. Pillerin daha mat bir renkte olduğu açıkça görülmektedir.



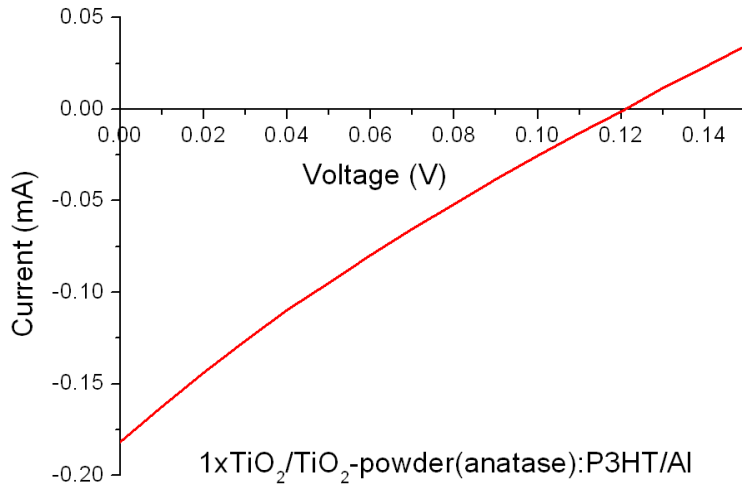
Şekil 33. Al/ITO/2xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(rutile):P3HT/ITO/Al cihazın I-V karakterizasyonu

Üretilen pillerden sadece 2 kat TiO<sub>2</sub> kaplı numune güneş pili olarak çalıştı. Grafikten de görüldüğü gibi pilin I<sub>SC</sub> ve V<sub>OC</sub> değerleri sırasıyla yaklaşık 11  $\mu$ A ve 210 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 45 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. Gerilimin literatüre göre çok düşük olmamasına karşın akım önemli derecede düşüktür. Bunun sebebinin, P3HT aktif katman içerisinde oluşan TiO<sub>2</sub> kristal öbeklerin yapılarının çok büyük olması sebebiyle, ince film TiO<sub>2</sub> katmana iletilen elektronlara tuzak oluşturmaları şeklinde düşünülebilir. Karışımdaki TiO<sub>2</sub> nanopartikül oranının azaltılması ya da artırılması sonucu daha iyi akım elde edilememiştir. Ancak kullanılan TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin boyutu küçültülürse akımda önemli bir artış sağlanacağı düşünülmektedir.

#### 4.5. Deney No 5

Bu çalışmada, bir başka BHJ yapılı  $\text{TiO}_2$ -powder:P3HT pil üretimi bu defa  $\text{TiO}_2$ 'in anatase formu nanopartiküller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen pilin elektriksel karakterizasyonu yapılarak verimi incelenmiştir.

6 numaralı çözelti kullanılarak Deney No 1'deki yöntemle ITO/ $1 \times \text{TiO}_2$  yapılı numune üretildi. Numunenin üzerine, 5 numaralı yöntemle hazırlanan BHJ çözelti spin coating metoduyla kaplandı. Üretilen numunelerin Al kontak alma işleminin ardından elde edilen Al/ITO/ $1 \times \text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ -powder(anatase):P3HT/ITO/Al cihazın I-V karakterizasyonu yapılarak verimi incelendi (Şekil 34.).



Şekil 34. Al/ITO/ $1 \times \text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ -powder(anatase):P3HT/ITO/Al cihazın I-V karakterizasyonu

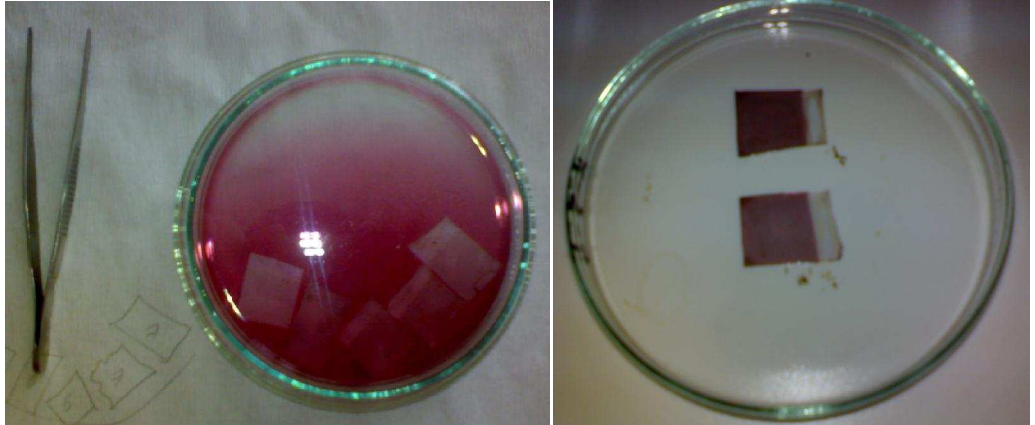
Grafikten de görüldüğü gibi pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık  $180 \mu\text{A}$  ve  $120 \text{ mV}$  şeklindedir. FF değeri  $\sim \% 25$  şeklinde hesaplanan pilin verimi  $\% 0.1$  değerinden düşüktür. Pilin akımındaki büyük artış, anatase  $\text{TiO}_2$  toz materyalin akım taşıma özelliğinin rutile  $\text{TiO}_2$  materyale göre daha iyi olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca akımdaki gürültü, iyileştirilmiş ince film  $\text{TiO}_2$  katman sebebiyle kaybolmuş yani daha düzenli bir akım eğrisi elde edilmiştir. Ancak pilin FF değerinde bariz bir düşme gözlenmiştir. Yine P3HT içerisindeki  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerin, elektron iletiminde tuzak

oluşturmalarını engellemek için küçük boyutlu kullanılması ile FF değerinde artış olacağı düşünülmektedir.

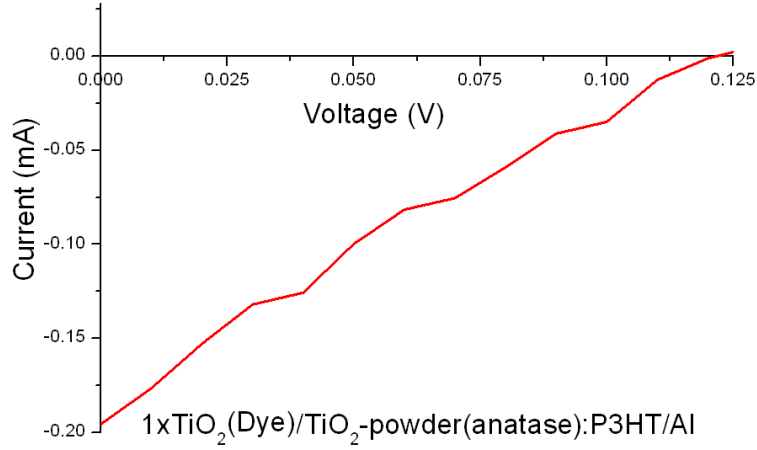
#### 4.6. Deney No 6

Bu çalışmada, üretilen  $TiO_2$  filmlerin elektroaktif boya ile ışığa duyarlılığının artırılması ve verime katkısı incelenmiştir. Bu sebeple bir önceki deney, aynı şekilde üretilen  $TiO_2$  ince filmin elektroaktif boya ile kaplanarak tekrarlanması şeklinde gerçekleştirilerek elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır.

Deney No 5'deki gibi elde edilen  $ITO/1 \times TiO_2$  numunenin tavlama işlemi sonrası, elektroaktif boya ile ışığa hassaslaştırılması işlemi için Ru-535 boya kullanıldı. Daha önce belirtildiği gibi hazırlanan boya çözeltisi içerisine yatırılan  $ITO/1 \times TiO_2$  numune, 4 saat boyunca boya içerisinde bekletildi ve ardından saf ethanol ile yıkandı (Şekil 35.). Daha sonra 10 dakika boyunca  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıtılarak kimyasalları uçuruldu. Daha sonra P3HT ve Al kaplama işlemi önceki deneylerde belirtildiği gibi tekrarlanarak elde edilen  $ITO/1 \times TiO_2(\text{Dye})/TiO_2\text{-powder}(\text{anatase}):P3HT/Al$  cihazın I-V karakterizasyonu yapılarak boyanın verime etkisi incelendi (Şekil 36.).



Şekil 35. Ru-535 çözeltisi içerisine yatırılmış ve boya ile kaplanmış  $TiO_2$  ince filmler



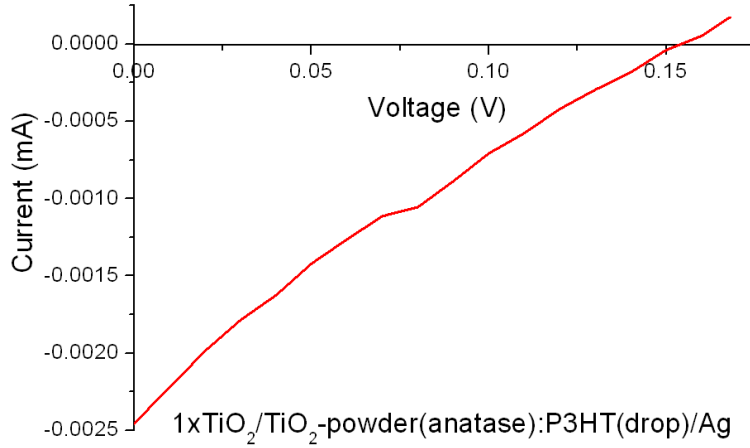
Şekil 36. ITO/1×TiO<sub>2</sub>(Dye)/TiO<sub>2</sub>-powder(anatase):P3HT/Al cihazın I-V karakterizasyonu

Üretilen pilin I<sub>SC</sub> ve V<sub>OC</sub> değerleri sırasıyla yaklaşık 190 µA ve 120 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 25 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. Boyanın pil verimine çok az bir artış dışında belirgin bir katkısı olmamakla birlikte akım eğrisinde gürültüye sebep olmuştur.

#### 4.7. Deney No 7

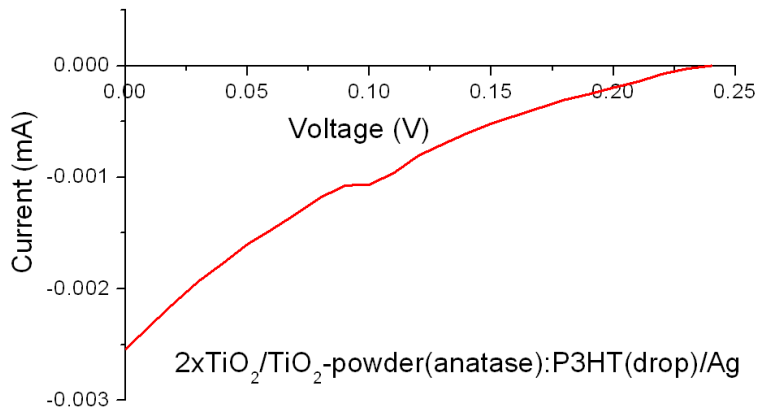
Bu çalışmada, pilin aktif katmanı TiO<sub>2</sub>-powder:P3HT çözeltisinin drop casting metoduyla kaplanarak kalınlığının artırılması ve böylece yöntemin pil verimine etkisi incelenmiştir.

6 numaralı çözelti kullanılarak Deney No 1'deki yöntemle üretilen ITO/1×TiO<sub>2</sub> ve ITO/2×TiO<sub>2</sub> numunelerin üzerine, TiO<sub>2</sub>-powder(anatase):P3HT çözeltisi drop casting metoduyla kaplandı. Ayrıca üretimde kolaylık ve maliyetin düşürülmesi amacıyla pilin kontakları Gümüş (Ag) pasta (Toyo Ink, REXALPHA) ile alındı. Elde edilen Ag/ITO/1×TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag ve Ag/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag pillerin kontakları 2 saat boyunca UV ışığa maruz bırakılarak kurutuldu ve I-V karakterizasyonu yapıldı (Şekil 37. ve Şekil 38.).



Şekil 37. Ag/ITO/1xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag pilin I-V karakteristiği

Üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık 2.5  $\mu$ A ve 150 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 25 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. Pil akımında görülen düşüşün Ag kontak ile aktif katmanın temasının iyi olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ag kontakların screen printing gibi bir yöntemle ince film şeklinde kaplanması yoluyla aktif katman P3HT ile olan temasının iyileştirilmesi ve daha iyi bir UV işleminden sonra akımın artacağı düşünülmektedir.



Şekil 38. Ag/ITO/2xTiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag pilin I-V karakteristiği

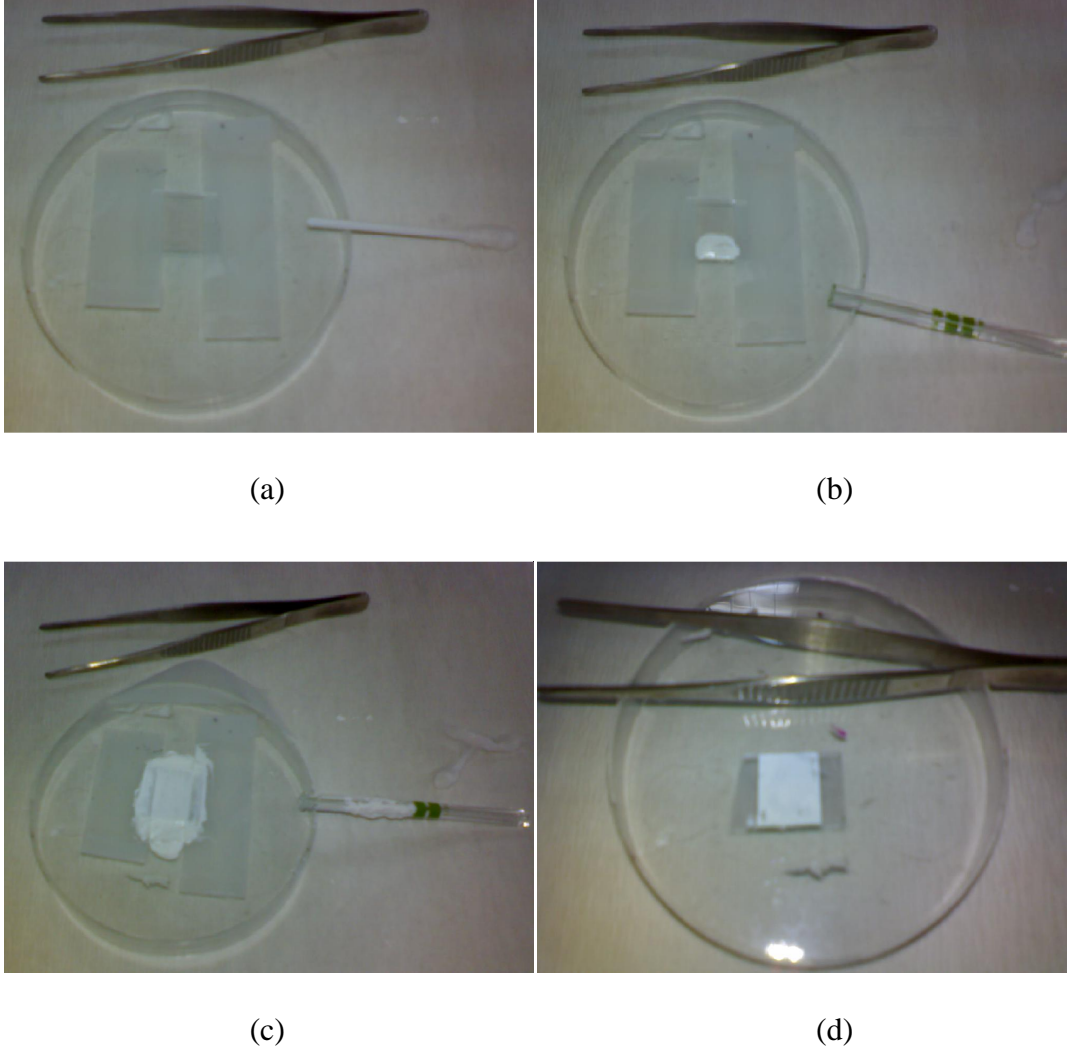
Üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık 2.5  $\mu$ A ve 240 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 24 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. Pil akımında bir değişiklik olmamasına karşın gerilimde yaklaşık 100 mV

artış elde edilmiştir. Yine iki kat  $TiO_2$  ile  $TiO_2/P3HT$  jonksiyonun iyileştirilmiş ve dolayısıyla gerilimde artış sağlanmış olduğu düşünülmektedir.

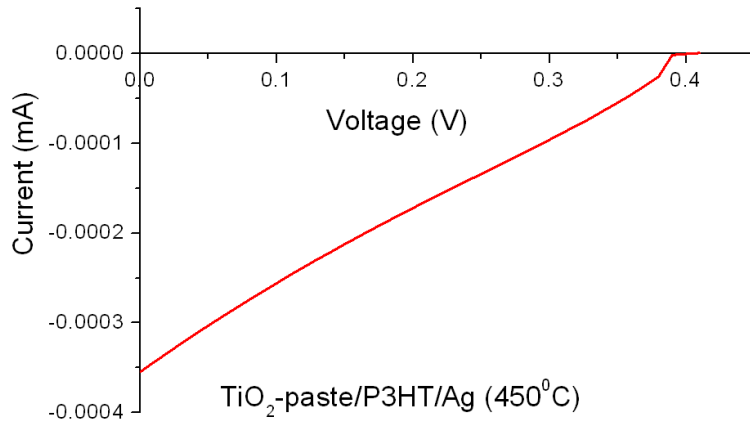
#### 4.8. Deney No 8

Bu çalışmada, bir başka ekonomik ve kolay üretim tekniği olan doctor blade yöntemi kullanılarak  $TiO_2$  filmler üretilmesi amaçlandı. Bu metotla üretilen  $TiO_2$  filmler spin coating yöntemiyle üretilen  $TiO_2$  ince filmlere göre çok daha kalındır. Gratzel güneş pili şeklinde adlandırılan  $TiO_2$ -paste/Liquid Electrolyte yapılı pildeki boşluk yükü iletkeni sıvı elektrolit (Liquid Electrolyte) katman yerine katı P3HT ince film kullanılarak aynı morfoloji denenmiş, elektriksel ve fiziksel karakterizasyonu yapılmıştır.

ITO/Cam numunenin üzerine doctor blade metodu ile kaplanacak  $TiO_2$  katman için, 7 numaralı yöntem ile hazırlanan çözelti kullanıldı. Karışımın kaplanması işlemi sırasında temiz cam çubuk kullanıldı. ITO/Cam altlığın üzerine  $TiO_2$  kaplanacak yüzey alanının çevresi, kalınlığı  $\sim 5 \mu m$  (Myahkostupov ve ark., 2011) olacak şekilde ayarlamak için, 3M Scotch Magic bant kullanılarak çerçeve şeklinde kaplandı (Şekil 39.). Kaplamanın ardından elde edilen numunelerden biri,  $450 \text{ }^\circ C$  sıcaklıkta 90 dakika boyunca kurutuldu. Diğer numune de yaklaşık bir gün boyunca UV ışığa maruz bırakıldı. Daha sonra numunelerin üzerine P3HT kaplanarak  $120 \text{ }^\circ C$  sıcaklıkta 90 dakika boyunca tavlandı ve Ag ile kontak alındı. Elde edilen  $Ag/ITO/TiO_2$ -paste/P3HT/Ag ( $450 \text{ }^\circ C$ ) ve  $Ag/ITO/TiO_2$ -paste/P3HT/Ag (UV) pillerin I-V karakterizasyonu yapılarak cihazların verimi incelendi (Şekil 40. ve Şekil 42.).

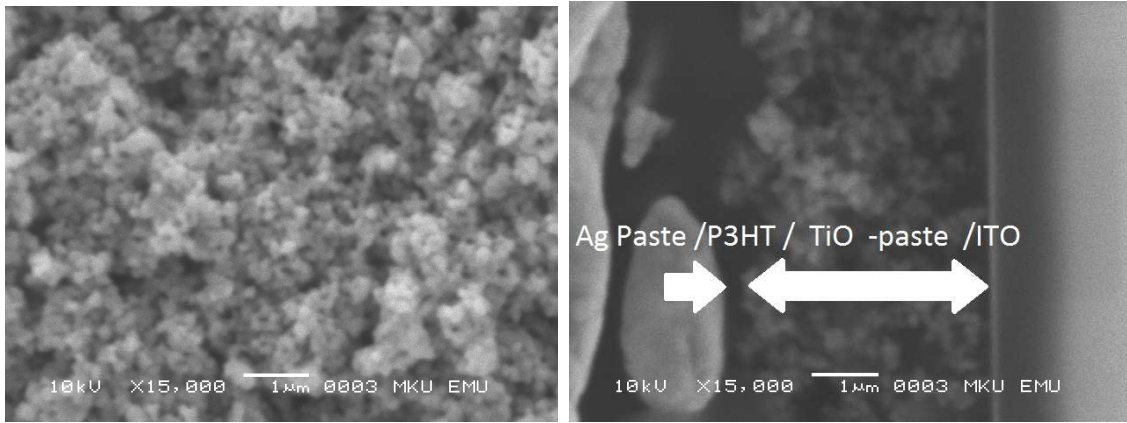


Şekil 39. Doctor Blade metoduyla kaplama işlemi; (a) kaplamadan önce 3M Scotch bant ile kaplanacak yüzeyin ve kaplama kalınlığının ayarlanması, (b)  $\text{TiO}_2$  pastanın uygulanması, (c) kaplamanın yapılması ve (d) kaplanmış numune

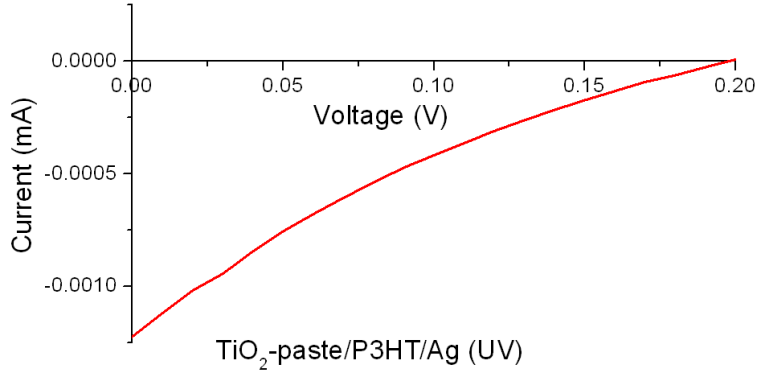


Şekil 40. Ag/ITO/ $\text{TiO}_2$ -paste/P3HT/Ag ( $450^\circ\text{C}$ ) cihazın I-V karakteristiği

Grafikten de görüldüğü gibi üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık  $0.35 \mu A$  ve  $400 mV$  şeklindedir. FF değeri  $\sim \% 25$  şeklinde hesaplanan pilin verimi  $\% 0.1$  değerinden düşüktür. Pilin akımının çok düşmesinin sebebi, P3HT aktif katmanın sıvı elektrolit gibi iyi bir boşluk yükü iletkeni görevi yapmaması ve Ag pastanın UV ışık ile tam olarak kimyasallarının uçurulmaması sebebiyle iletkenliğinin düşük olması şeklinde yorumlanabilir (Şekil 41.).



Şekil 41. ITO/TiO<sub>2</sub>-paste katmanın yüzey ve Ag/ITO/TiO<sub>2</sub>-paste/P3HT/Ag cihazın kesit SEM görüntüleri



Şekil 42. Ag/ITO/TiO<sub>2</sub>-paste/P3HT/Ag (UV) cihazın I-V karakteristiği

Grafikten de görüldüğü gibi, üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık  $1.25 \mu A$  ve  $200 mV$  şeklindedir. FF değeri  $\sim \% 24$  şeklinde hesaplanan pilin verimi  $\% 0.1$  değerinden düşüktür. UV ışık ile TiO<sub>2</sub>-paste katmandaki organik bileşenlerin uçurulması işlemiyle akımda bariz artış görülmüş ancak gerilimde  $200 mV$  civarında

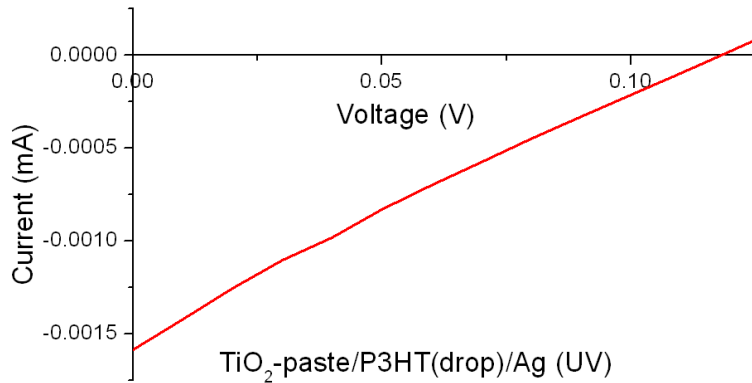


düşüş elde edilmiştir.  $\text{TiO}_2$ -paste/P3HT birleşiminin iyileştirilmesi ile gerilimde artış sağlanacağı düşünülmektedir.

#### 4.9. Deney No 9

Bu çalışmada, Deney No 8'deki gibi üretilen bir başka  $\text{TiO}_2$ -paste katmanının üzerine P3HT aktif katmanın drop casting metoduyla kaplanması amaçlanmıştır. Böylece üretimde ekonomiklik ve kolaylık sağlanarak, pil üretim süreci maliyetinin de hesaba katılmasıyla pil veriminin artırılması amaçlanmıştır.

Deney No 8'deki gibi üretilen bir başka  $\text{TiO}_2$ -paste katman yaklaşık bir gün boyunca UV ışığa maruz bırakılarak üzerine kaplanacak olan P3HT aktif katman bu defa drop casting metoduyla kaplandı. P3HT'nin kaplanmasının ardından bütün işlemler aynen tekrar edilerek Ag/ITO/ $\text{TiO}_2$ -paste/P3HT(drop)/Ag (UV) şeklinde elde edilen pilin I-V karakterizasyonu yapılarak verimi incelendi (Şekil 43.).



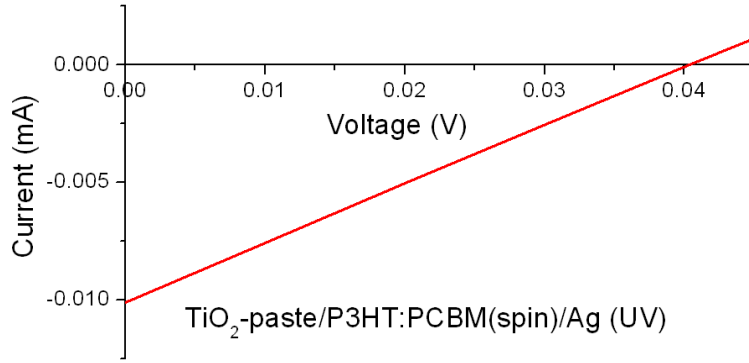
Şekil 43. Ag/ITO/ $\text{TiO}_2$ -paste/P3HT(drop)/Ag (UV) pilin I-V karakterizasyonu

Grafikten de görüldüğü gibi, üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık  $1.6 \mu\text{A}$  ve  $140 \text{ mV}$  şeklindedir. FF değeri  $\sim \% 25$  şeklinde hesaplanan pilin verimi  $\% 0.1$  değerinden düşüktür. Pilin akımında önemli bir değişiklik olmamasına karşın geriliminde önemli bir düşüş görülmüştür. Gerilimdeki bu düşüş, drop casting

metoduyla kaplanan aktif katman P3HT'nin  $\text{TiO}_2$ -paste katman ile oluşturduğu jonksiyonun iyi olmamasına bağlanabilir.

#### 4.10. Deney No 10

Yine Deney No 8'deki gibi üretilen  $\text{TiO}_2$ -paste katmanlı cihazın P3HT kristallerinin boşluk yükü taşımaya yardımcı olması sebebiyle, P3HT ile BHJ yapı oluşturacak şekilde elektron ilgisi yüksek n-tipi yarıiletken Phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester ( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ ) kullanıldı.  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  ile P3HT ağırlıkça eşit olacak şekilde chlorobenzene içerisinde (1:1:100) çözülerek BHJ yapı elde edildi ve yaklaşık 12 saat boyunca  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra yine aynı parametrelerde spin coating yöntemiyle  $\text{TiO}_2$ -paste katmanının üzerine kaplanarak Ag pasta ile kontakları alındı. Elde edilen  $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{-paste}/\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Ag}$  cihazın I-V karakterizasyonu yapılarak  $\text{PC}_{61}\text{BM}$ 'in pil verimine katkısı incelendi (Şekil 44.).



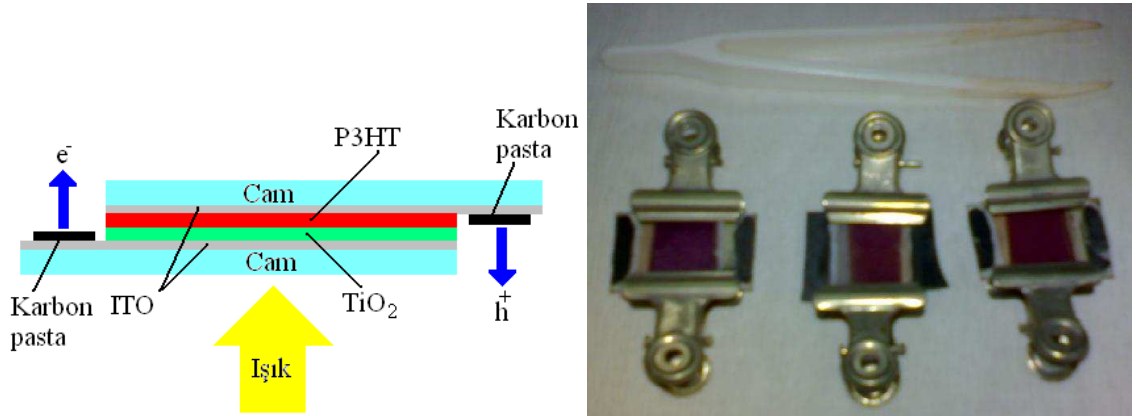
Şekil 44.  $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{-paste}/\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Ag}$  cihazın I-V karakterizasyonu

Grafikten de görüldüğü gibi, üretilen pilin  $I_{\text{SC}}$  ve  $V_{\text{OC}}$  değerleri sırasıyla yaklaşık  $10\text{ }\mu\text{A}$  ve  $40\text{ mV}$  şeklindedir. FF değeri  $\sim 25\%$  şeklinde hesaplanan pilin verimi  $0.1\%$  değerinden düşüktür. Pilin akımında,  $\text{TiO}_2\text{-paste}/\text{P3HT}$  cihaza oranla çok az bir artış olmasına rağmen gerilimde bariz düşüş gözlenmiştir. Gerilimdeki bu düşüşün sebebi  $\text{TiO}_2\text{-paste}$  ile P3HT jonksiyonunun  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  sebebiyle azalmasına bağlanabilir.

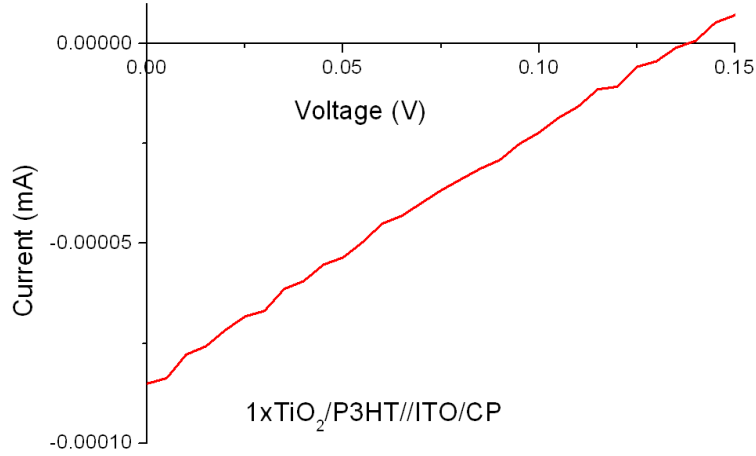
#### 4.11. Deney No 11

Bu çalışmada, dekoratif ve modüler yapılu bir güneş pili üretimi amaçlanmıştır. Dekoratiflik, saydam ve her iki yönden aydınlatılabilen çerçeve kontaklı pencere tipi güneş pili üretilerek sağlanmıştır. Modülerlik ise, pil katmanlarının ve/veya kontaktlarının ayrılabilir yapıda olması şeklinde sağlanmıştır. Böylece sandviç tipi güneş pili morfolojisi denenmiş ve elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır.

ITO/Cam üzerine Deney No 1'deki gibi  $1 \times \text{TiO}_2$  ve P3HT kaplama yapıldı. Elde edilen ITO/ $1 \times \text{TiO}_2$ /P3HT cihazın P3HT katmanı üzerine, ters olacak şekilde ITO/Cam yerleştirildi ve böylece P3HT katman üzerinden alınacak boşluk yüklerinin yine ITO yoluyla alınması sağlandı. Alt ve üst ITO kontak yüzeyleri Carbon Paste (CP, Solaronix) ile kaplanarak elektron ve boşluk yükü toplama işlemi için yüzey iletkenlikleri artırılmış oldu. Elde edilen CP/ITO/ $1 \times \text{TiO}_2$ /P3HT//ITO/CP sandviç yapılu cihazın I-V karakterizasyonu yapılarak verimi incelendi (Şekil 46.).



Şekil 45. Sandviç yapılu pillerin şematik gösterimi ve üretilen piller



Şekil 46. CP/ITO/1×TiO<sub>2</sub>/P3HT//ITO/CP sandviç yapılı cihazın I-V karakterizasyonu

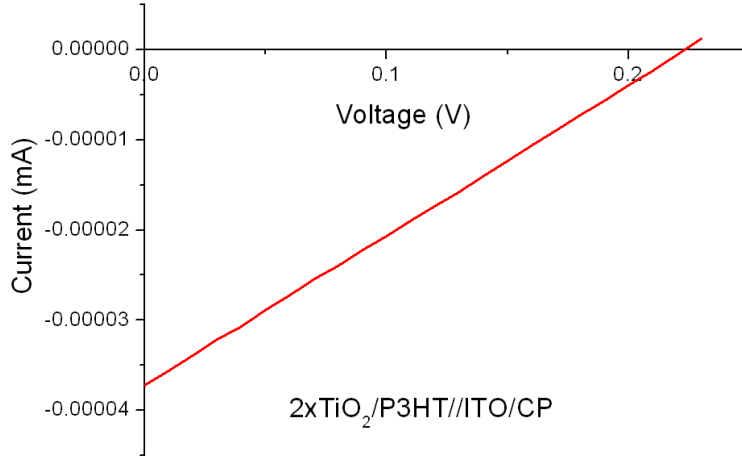
Grafikten de görüldüğü gibi, üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık 0.08  $\mu$ A ve 130 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 25 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. Pilin P3HT aktif katmanından üstünde bulunan ITO/CP kantağa boşluk yükü iletimi çok az olduğu için akımın düşük elde edildiği düşünülmektedir. Ancak iki yüzeyden de aydınlatılabilme ve modüler yapılı olma özelliklerinden dolayı, ileriki çalışmalarda üzerinde çalışılmaya değer bir cihazdır.

#### 4.12. Deney No 12

Bu çalışmada yine aynı sandviç tipi güneş pili, bu defa TiO<sub>2</sub> katmanının kalınlığının iki kat şeklinde üretilmesi ile tekrarlanmıştır. Böylece iki kat TiO<sub>2</sub> ince filminden oluşan güneş pilinin elektriksel karakterizasyonu yapılarak pil verimine etkisi incelenmiştir.

ITO/Cam üzerine Deney No 1'deki gibi 2×TiO<sub>2</sub> ve P3HT kaplama yapıldı. Elde edilen ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT cihazın P3HT katmanı üzerine, yine ters olacak şekilde ITO/Cam yerleştirildi ve böylece P3HT katman üzerinden alınacak boşluk yüklerinin ITO yoluyla alınması sağlandı. Alt ve üst ITO kontak yüzeyleri yine CP ile kaplanarak

elde edilen CP/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT//ITO/CP sandviç yapılı cihazın I-V karakterizasyonu yapıldı ve verimi incelendi (Şekil 47.).



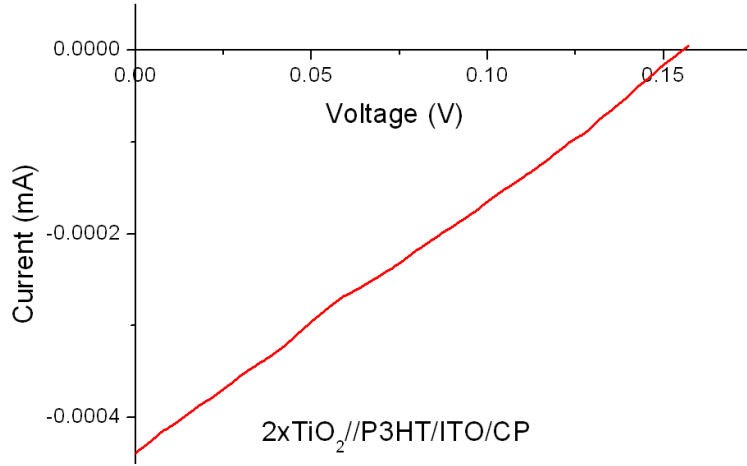
Şekil 47. CP/ITO/2×TiO<sub>2</sub>/P3HT//ITO/CP sandviç yapılı cihazın I-V karakterizasyonu

Grafikten de görüldüğü gibi, üretilen pilin I<sub>SC</sub> ve V<sub>OC</sub> değerleri sırasıyla yaklaşık 0.042 µA ve 225 mV şeklindedir. FF değeri ~ % 25 şeklinde hesaplanan pilin verimi % 0.1 değerinden düşüktür. İkinci kat TiO<sub>2</sub> ile pilde elde edilen TiO<sub>2</sub> /P3HT jonksiyonundaki iyileşme sebebiyle gerilimin artmış olduğu düşünülmektedir.

#### 4.13. Deney No 13

Bu çalışmada, P3HT katmanın boşluk yükü iletkenliğinin sandviç yapıdaki etkisinin incelenmesi amacıyla, TiO<sub>2</sub> ile P3HT jonksiyon bölgesinde ayrılabilen pil morfolojisi denenmiştir. Üretilen pilin elektriksel karakterizasyonu yapılarak morfolojinin pil verimine etkisi incelenmiştir.

Deney No 11'deki gibi hazırlanan cihazın P3HT katmanı, bu defa üst kontak olarak kullanılacak olan ITO/Cam üzerine kaplandı. Böylece ITO/2×TiO<sub>2</sub> ve P3HT/ITO yapılı iki ayrı sandviç katmanı elde edildi. Diğer üretim işlemleri yine Deney No 11'de olduğu gibi tekrarlanan deneyde elde edilen CP/ITO/2×TiO<sub>2</sub>//P3HT/ITO/CP cihazın I-V karakterizasyonu yapılarak verimi incelendi (Şekil 48.).



Şekil 48. CP/ITO/2×TiO<sub>2</sub>//P3HT/ITO/CP cihazın I-V karakterizasyonu

Grafikten de görüldüğü gibi, üretilen pilin  $I_{SC}$  ve  $V_{OC}$  değerleri sırasıyla yaklaşık  $0.45 \mu A$  ve  $160 mV$  şeklindedir. FF değeri  $\sim \% 25$  şeklinde hesaplanan pilin verimi  $\% 0.1$  değerinden düşüktür. Akımda bariz bir artış elde edilmiştir ve bu durum P3HT aktif katmandaki boşluk yüklerinin çok daha kolay bir şekilde dış devreye iletilmesi ile bağdaştırılabilir. Ancak gerilimde belirgin bir değişim olmamakla birlikte hala düşük değerdedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızda öncelikle, üretimde basitlik ve ucuzluk amaçlanmış ve bu doğrultuda kolay ve ekonomik yöntemlerle başarılı bir şekilde  $TiO_2$  katkılı hibrit piller üretilmiştir. Üretim teknikleri olarak çalışılan spin coating, doctor blade ve drop casting metotları, laboratuvar şartlarında basit ve ucuz malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve pillerin üretimi sürecinde optimize edilmiştir. Böylece üretilen pillerin maliyeti oldukça düşürülerek verime katkı sağlamıştır.

Üretim aşamasında, öncelikle anatase formda kristalleşmiş  $TiO_2$  ince film üretimi amaçlanmıştır. Yapılan literatür araştırmaları ve çeşitli çözelti denemelerinden sonra, uygun çözelti oranları ve çözelti hazırlama teknikleri geliştirilerek  $TiO_2$  ince filmler elde edilmiştir.  $TiO_2$  ince film üretim aşamasında, film kalitesinin artırılması için gerekli olan temiz oda, yalıtılmış atmosfer ve vakumlu tavlama gibi pahalı yöntemler yerine bütün üretim süreci normal laboratuvar çevre şartlarında gerçekleştirilmiştir. Yine de üretilen ince filmler literatüre uygun olarak elde edilmiş ve istenen  $TiO_2$  ince film kalitesi büyük ölçüde yakalanmıştır. Ayrıca, üretilen  $TiO_2$  ince filmler için uygun tavlama sıcaklığının araştırılması yapılarak ideal sıcaklık değeri elde edilmiştir ki bu durum literatür ile de uyumaktadır. Tavlama işlemi, steril olmayan ve sıcaklık-zaman parametreleri el ile kontrol edilen endüstriyel fırın ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen  $TiO_2$  ince filmlerin XRD grafikleri alınarak kristalleşme parametreleri incelenmiştir. Yapılan inceleme sonucu bütün  $TiO_2$  ince filmlerin çalışma amacına uygun olarak anatase kristal yapıda olduğu görülmüştür.  $TiO_2$  ince filmlerin UV-vis grafikleri alınarak bir güneş pili için uygun pencere materyal yapıda olup olmadıkları incelenmiştir. UV-vis sonuçları göstermektedir ki, ters yapıli bir güneş pili için uygun bir yarıiletken pencere materyal üretilebilmiştir. Son olarak üretilen  $TiO_2$  ince filmlerin SEM görüntüleri alınarak film yüzeyi ve tanecik boyutu incelemeleri yapılmış, böylece pillerin morfolojisi hakkında görsel veriler elde edilmiştir.

Tez çalışmamızdaki bir sonraki aşama, literatürde var olan çeşitli  $TiO_2$  katkılı pil morfolojilerinin denenmesi şeklinde olmuştur. Çalışılan morfolojilerinden başarılı pil mimarileri elde edilmiş ve piller karakterize edilmiştir. Bunun yanında ilk defa tarafımızca denenmiş farklı morfolojili piller de çalışılmıştır. Yüzey morfolojisinin

iyileştirilmesi ve modüler yapılı güneş pili çalışmaları olarak literatüre girebilecek çalışmalar denenmiş ve başarılı bir şekilde pil yapılar elde edilmiştir. Bu pillerden bazıları ileriki çalışmalar için oldukça umut verici yapılarıdır.

Tez çalışmamızda denenmiş bir başka yenilik, farklı dış devre kontak materyalleri kullanımı şeklindedir. Literatürdeki yüksek verimli yapılarda kullanılan vakumlu termal buharlaştırma yöntemiyle metal kontak alma tekniğinin kullanılması yoluyla pil üretimi ve morfoloji araştırmasının yanı sıra, kolayca uygulanabilen ve oldukça ucuz kontak malzemeleri de denenmiştir. Böylece tezin amacı olan ekonomik ve kolay üretim tekniğine bir adım daha yaklaşmış, ileriki çalışmalar için yeni pencereler açılmıştır.

Elde edilen pillerin fiziksel ve elektriksel karakterizasyonları yapılarak verimleri incelenmiştir. Çalışılan pil yapıları ve elektriksel verileri aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 5. Çalışılan pil yapıları ve elektriksel verileri

PİL MORFOLOJİSİ	I <sub>sc</sub> ( $\mu$ A)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)
Al/ITO/2 $\times$ TiO <sub>2</sub> /P3HT/Al	10	225	50
Al/ITO/1 $\times$ TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(rutile)/P3HT/Al	12.5	750	25
Al/ITO/2 $\times$ TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(rutile)/P3HT/Al	8.5	115	50
Al/ITO/2 $\times$ TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(rutile):P3HT/ITO/Al	11	210	45
Al/ITO/1 $\times$ TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT/ITO/Al	180	120	25
Al/ITO/1 $\times$ TiO <sub>2</sub> (Dye)/TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT/ITO/Al	190	120	25
Ag/ITO/1 $\times$ TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag	2.5	150	25
Ag/ITO/2 $\times$ TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -powder(anatase):P3HT(drop)/ITO/Ag	2.5	240	24
Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT/Ag (450 °C)	0.35	400	25
Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT/Ag (UV)	1.25	200	24
Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT(drop)/Ag (UV)	1.6	140	25
Ag/ITO/TiO <sub>2</sub> -paste/P3HT:PC <sub>61</sub> BM/Ag	10	40	25
CP/ITO/1 $\times$ TiO <sub>2</sub> /P3HT//ITO/CP Sandwich	0.08	130	25
CP/ITO/2 $\times$ TiO <sub>2</sub> /P3HT//ITO/CP Sandwich	0.042	225	25
CP/ITO/2 $\times$ TiO <sub>2</sub> //P3HT/ITO/CP Sandwich	0.45	160	25



Tablodan da görüldüğü gibi  $\text{TiO}_2$  ince film katmandan oluşan  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  bilayer yapılı pilde akım oldukça küçüktür. Diğer bir ifadeyle,  $\text{TiO}_2$  ince film katmanının P3HT aktif katmandan elektron toplama yeteneğinin oldukça az olduğu görülmektedir ki bu durum literatürle uyuşmaktadır.  $\text{TiO}_2$  ince filmlerin ve P3HT aktif katmanının üretim ve kaplama sürecinin, ileri teknolojiler kullanmadan normal laboratuvar çevre şartlarında gerçekleştirilmesine rağmen, literatüre yakın piller üretilmiştir. Sonuç olarak, başarılı bir şekilde p-n yapılı bir pil ve hatırı sayılır bir değerinde FF değeri elde edilebilmiştir.

$\text{TiO}_2$  katmanının pürüzlülüğünün artırılarak  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  jonksiyonunun artırılmasının verime katkısının artırılması çalışmalarında ise oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerin rutile fazlı yapılarıyla üretilen  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -powder(rutile)/P3HT pillerde, ki  $\text{TiO}_2$ 'nin rutile fazının elektron iletkenliği anatase fazına göre oldukça azdır, bilayer yapılı pil ile hemen hemen aynı akım ve 750 mV gibi yüksek bir gerilim elde edilmiştir. Bu durum,  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  jonksiyonunun iyileşmesi olarak yorumlanabilir ki bu da morfolijinin başarıyla elde edilebildiğini göstermektedir. Araştırmamızda literatürde henüz bu yapıda  $\text{TiO}_2$  katkılı hibrit pillere rastlanmamıştır.

Bir diğer pil çalışmamız ise,  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerin P3HT aktif katman içerisine katılanmasıyla elde ettiğimiz  $\text{TiO}_2$ -powder:P3HT üzümlü kek modeli pillerdir. İlk olarak 2 kat  $\text{TiO}_2$  üzerine,  $\text{TiO}_2$  rutile faz nanopartikül yapılı  $2 \times \text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -powder(rutile):P3HT pil çalışılmış ve % 45 gibi iyi bir FF değeri elde edilmiştir. Pil akımındaki ve gerilimdeki iyileştirmeler için boşluk yükü iletkeni buffer layer kullanmak ve üretim sürecini yalıtılmış bir ortamda yapmak gerekmektedir.

Yukarıda açıklanan  $\text{TiO}_2$ -powder:P3HT üzümlü kek modeli pil yapısı,  $\text{TiO}_2$ 'nin anatase fazlı nanopartikülleriyle tekrar denenmiştir. Elde edilen  $1 \times \text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -powder(anatase):P3HT yapılı pilden oldukça yüksek bir akım alınmıştır. Akımdaki bu artış,  $\text{TiO}_2$ 'nin anatase fazının elektron iletkenliğinin rutile faza göre oldukça iyi olmasıyla açıklanabilmektedir. Literatüre göre çok daha büyük yapılı nanopartiküllerle üretilen her iki rutile ve anatase  $\text{TiO}_2$  kristalli BHJ piller, başarılı bir şekilde çalışmıştır. Ayrıca, anatase  $\text{TiO}_2$  kristalli pil boya ile hassaslaştırılarak tekrar denenmiş ve boyanın verime katkısı incelenmiştir. Sonuç olarak çalışmalarımızda kullanılan Ru-535 boyanın verime önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür. Aynı yapılı piller ayrıca drop

casting gibi çok basit ve ekonomik bir metotla tekrar denenerek, spin coating metoduna göre verime katkısı incelenmiştir.

Bir başka üretim tekniği olan doctor blade kaplama yöntemiyle, tavlama işlemi olmadan tamamen ucuz ve kolay bir  $TiO_2$  katman üretimi amaçlanmış ve ayrıca pil kontaktları yine çok kolay ve ucuz bir şekilde Ag pasta ile alınmıştır. Üretilen pilin akım ve gerilim değerleri henüz çok düşük olmasına rağmen başarılı bir şekilde pil üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pilin yapısına n-tipi polimer  $PC_{61}BM$  eklenerek verime katkısı incelenmiş ve sonuç olarak üzerinde çalışılması gereken bir yapı olduğu görülmüştür. Yine aynı yapı, bu defa drop casting metoduyla tekrarlanarak metodun verime katkısı incelenmiştir.

Son olarak, modüler bir yapı olan sandviç pil yapısı denenerek yine literatürde henüz karşılaşmadığımız P3HT aktif katmanlı bir pil morfolojisi denenmiş ve başarılı bir şekilde güneş pili üretilmiştir. Üretilen sandviç yapılu pilin elektriksel değerleri henüz çok küçük olmasına rağmen, her iki yönden de aydınlatılabilmesi, modüler yapılu olması ve oldukça basit ve ucuz bir şekilde üretilebilmesi sebebiyle, üzerinde çalışılmaya değer bir morfolojidir. Hem  $TiO_2$  ince film yüzey pürüzlülüğünün artırılması şeklinde çalışılan piller, hem de sandviç yapılu pil morfolojileri, iyileştirilmiş laboratuvar koşullarında üretilir ise çok daha iyi sonuçlar alınacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, bir güneş pili uygulamasında kullanılabilecek  $TiO_2$  ince film yapılar ve farklı morfolojilerde  $TiO_2$  katkılı hibrit güneş pilleri ucuz ve kolay yöntemlerle başarıyla üretilmiş, yapıların birbirlerine göre verimleri kıyaslanmış, henüz yeni sayılabilecek bazı morfolojiler denenerek gelecekteki çalışmalara ışık tutacak veriler elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G., Molinari, R., Palmisano, L. and Schiavello, M., 2004. Preparation, characterization and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO<sub>2</sub> catalysts. **J. Phys. Chem. B**, 108: 3303-3310.
- Al-Dmour, H., Taylor, D.M. and Cambridge, J.A., 2007. Effect of nanocrystalline-TiO<sub>2</sub> morphology on the performance of polymer heterojunction solar cells. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 40: 5034–5038.
- Altaş, İ.H., 1998. Fotovoltaik güneş pilleri :eşdeğer devre modelleri ve günışığı ile sıcaklığın etkileri. **Enerji, Elektrik, Elektromekanik-3e**, 46: 86-91.
- Anonymous, 2010. File:Titan-crystal bar.JPG  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>.
- Arici, E., Meissner, D., Schaffler, F. and Sariciftci, N.S., 2003. Core/shell nanomaterials in photovoltaics. **International Journal of Photoenergy**, 05: 199-208.
- Armstrong, N.R., Carter, C., Donley, C., Simmonds, A., Michael, Lee, P., Brumbach, M., Kippelen, B., Domercq, B., Yoo, S., 2003. Interface modification of ITO thin films- organic photovoltaic cells, **Thin Solid Films**, 445: 342–352.
- Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J.E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H., Gratzel, M., 1998. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. **Nature**, 395: 583-585.
- Bayram, A., 2001. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak pirina: üretimi, özellikleri, değerlendirilmesi. **Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu**, 106-112, İzmir.
- Bequerel, E., 1839. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques. **C.R. Acad. Sci.**, 9: 145–149.
- Bouclé, J., Chyla, S., Shaffer, M.S.P., Durrant, J.R., Bradley, D.D.C. and Nelson, J., 2008. Hybrid bulk heterojunction solar cells based on blends of TiO<sub>2</sub> nanorods and P3HT. **C. R. Physique**, 9: 110–118.
- Brabec, C.J., 2004. Organic photovoltaics: technology and market. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells.**, 83: 273-292.
- Cao, F., Oskam, G., Searson, P.C., 1995. A Solid State, Dye sensitized photoelectrochemical cell. **J. Phys. Chem.**, 99: 17071-17073.
- Cerac, 2010. Ito, tin-doped indium oxide for optical coating.  
<http://www.cerac.com/pubs/proddata/ito.htm>.
- Chirvase, D., Chiguvare, Z., Knippenberg, M., Parisi, J., Dyakonov, V. and Hummelen, J.C., 2003. Temperature dependent characteristics of poly(3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells. **J. Appl. Phys.**, 93: 3376-3384.
- Çeliker G., 2010. Işık ile kendini temizleme. **Boya teknolojileri**.
- Eglash, S., 2009. Photovoltaics: Competition improves silicon-based solar cells,  
<http://www.optoiq.com>.
- Empodocles, S.A. and Bawendi, M.G., 1997. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots. **Science**, 278: 2114-2117.
- Fabre Minerals, 2010., <http://www.fabreminerals.com>.

- François, C., 2008. Titanium and titanium alloys. (A. Doyle, O. Jackson, N. Wilson, Editör). In: **Materials handbook: a concise desktop reference second edition**. Springer London Ltd., 1340, London.
- Green, M., 2008. Highest Silicon Solar Cell Efficiency Ever Reached. **University of New South Wales (ScienceDaily)**.
- Greenpeace, 2006. Solar generation solar electricity for over one billion people and two million jobs by 2020.
- Gron Dahl, L.O., 1926. Theories of a new solid junction rectifier. **Science**, 64: 306-308.
- Güneş, S., Marjanovic, N., Nedeljkovic, J.M. and Sariciftci, N.S., 2008. Photovoltaic characterization of hybrid solar cells using surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles and poly(3-hexyl)thiophene. **Nanotechnology**, 19: 424009-424014.
- Hal, P.A. van, Christiaans, M.P.T., Wienk, M.M., Kroon, J.M. and Janssen, R.A.J., 1999. Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to TiO<sub>2</sub>. **J. Phys. Chem.**, 103: 4352-4359.
- Hassan, A.K., Chaurel, N.B., Ray, A.K., Nabok, A.V. and Habesch, S., 2003. Structural and electrical studies on sol-gel derived spun TiO<sub>2</sub> thin films. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 36: 1120-1125.
- Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P., 2001. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. **Science**, 292: 1897-1899.
- Hunter, M.A., 1910. Metallic titanium. **J. Am. Chem. Soc.**, 32: 330-336.
- International electrotechnical commission, 2006. Part 1: Measurement of photovoltaic current-voltage characteristics. **IEC 60904-1 Second Edition**.
- Jiang, K.J., Manseki, K., Yu, Y.H., Masaki, N., Suzuki, K., Song, Y., Yanagida, S., 2009. Photovoltaics based on hybridization of effective dye-sensitized titanium oxide and hole-conductive polymer P3HT. **Adv. Funct. Mater.**, 19: 2481-2485.
- Jin, Y.S., Kim, K.H., Choi, H.W., Park, S.J. and Kim, J.H., 2010. Properties of TiO<sub>2</sub> films prepared for use in dye-sensitized solar cells by using the sol-gel method at different catalyst concentrations. **Journal of the Korean Physical Society**, 57: 1049-1053
- Kim, Y.G., Walker, J., Samuelson, L.A. and Kumar, J., 2003. Efficient light harvesting polymers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photovoltaic cells, **Nano Lett.**, 3: 523-535.
- Kim, D.H., Park, Y.D., Jang, Y.S., Yang, H.C., Kim, Y.H., Han J.I., Moon, D.G., Park, S.J., Chang, T.Y., Chang, C.W., Joo, M.K., Ryu, C.Y., and Cho, K.W., 2005. Enhancement of field-effect mobility due to surface mediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors. **Adv. Func. Mat.**, 15: 77-82.
- Kim, Y., Ballantyne, A.M., Nelson, J. and Bradley, D.D.C., 2009. Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells. **Organic Electronics**, 10: 205-209.
- Kroeze, J.E., Savenije, T.J., Vermeulen, M.J.W. and Warman, J.M., 2003. Contactless determination of the photoconductivity action spectrum, exciton diffusion length, and charge separation efficiency in polythiophene-sensitized TiO<sub>2</sub> bilayers. **J. Phys. Chem. B**, 107: 7696-7705.

- Kubo, W., Murakoshi, K., Kitamura, T., Wada, Y., Hanabusa, K., Shiari, H. and Yanagida, S., 1998. Fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells using low molecular weight gelators. **Chem. Lett.**, 12: 1241-1242.
- Kwong, C.Y., W. Choy, C.H., Djurić, A.B., Chui, P.C., Cheng, K.W. and Chan, W.K., 2004. Poly(3-hexylthiophene):TiO<sub>2</sub> nanocomposites for solar cell applications. **Nanotechnology**, 15: 1156–1161.
- Lakshmi, B.B., Dorhout, P.K., and Martin, C.R., 1997. Sol–gel template synthesis of semiconductor nanostructures. **Chem. Mater.**, 9: 857–862
- Lange, B., 1939. **Photoelements and their applications**. V.N. Reinhold Co., Ltd., New York.
- Liu, Y., Summers, M.A., Edder, C., Fréchet, J.M.J., McGehee, M.D., 2005. Using resonance energy transfer to improve exciton harvesting in organic–inorganic hybrid photovoltaic cells. **Adv. Mater.**, 17: 2960–2964.
- Lu, M.D. and Yang, S.M., 2009. Synthesis of poly(3-hexylthiophene) grafted TiO<sub>2</sub> nanotube composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 333: 128–134.
- Matsumoto, M., Miyasaki, H., Matsuhira, K., Kumashiro, Y., Takaoka, Y., 1996. A dye sensitized TiO<sub>2</sub> photovoltaic cell constructed with an elastomeric electrolyte. **Solid State Ionics**, 89: 263-267.
- Mayer, A.C., Scully, S.R., Hardin, B.E., Rowell, M.W. and McGehee, M.D., 2007. Polymer-based solar cells. **Materials Today**, 10: 28-33.
- Millennium Technology Prize, 2010. Professor michael grätzel: developer of dye-sensitized solar cells, <http://www.millenniumprize.fi/en/2010-prize/professor-michael-graetzel>.
- Mott, N.F., Gurney, R.W., 1941. Electronic Processes In Ionic Crystals. **J. Chem. Educ.**, 18: 249.
- Myahkostupov, M., Zamkov, M. and Castellano, F.N., 2011. Dye-sensitized photovoltaic properties of hydrothermally prepared TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Energy Environ. Sci.**, 4: 998-1010.
- Nogueira, A.F., Alonso-Vante, N., De Paoli, M.A., 1999. Solid-state photoelectrochemical device using poly(o-methoxy aniline) as sensitizer and an ionic conductive elastomer as electrolyte. **Synth. Met.**, 105: 23-27.
- Nogueira, A.F., Durrant, J. R., M. De Paoli, A., 2001. Dye-Sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte. **Adv. Mater.**, 13: 826-833.
- NREL, 2010. Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>.
- O'Regan, B. and Gratzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, 353: 737-740.
- O'Regan, B., Lenzmann, F., Muis, R. and Wienke, J., 2002. A Solid-state dye-sensitized solar cell fabricated with pressure-treated P25-TiO<sub>2</sub> and CuSCN: analysis of pore filling. **Chem. Mater.**, 14: 5023–5029.
- OHBA's Laboratory HP, 2010. [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page).
- Öztürel, N., Zilan, R. ve Ecevit, A., 2001. Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları için izlenmesi gereken strateji, planlama politikaları ve bunların sosyal ve siyasi etkileri. **Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu**, 28-32, İzmir.
- Rashmi, Kapoor, A.K., Kumar, U., Balakrishnan, V.R. and Basu, P.K., 2007. Degradation process in organic thin film devices fabricated using P3HT. **Indian Academy of Sciences**, 68: 489-498.

- Srikanth, K., Rahman, Md.M., Tanaka, H., Krishna, K.M., Soga, T., Mishra, M.K., Jimbo, T. and Umeno, M., 2001. Investigation of the effect of sol processing parameters on the photoelectrical properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 65: 171-177.
- Sun, S., Murray, C.B., Weller, D., Folks, L. and Moser, A., 2000. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, 287: 1989-1992.
- The A to Z of Materials, 2010. <http://www.azom.com>.
- University of Delaware, 2007. <http://www.udel.edu>.
- Wang M. and Wang, X., 2007. P3HT/TiO<sub>2</sub> bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 91: 1782–1787.
- Watanabe, A. and Kasuya A., 2005. Effect of atmospheres on the open-circuit photovoltage of nanoporous TiO<sub>2</sub>/poly(3-hexylthiophene) heterojunction solar cell. **Thin Solid Films**, 483: 358– 366.
- Wengenmayr, R., 2008. Solar Cells-an Overview. (R. Wengenmayr, T. Bürke, Editor). In: **Renewable energy: sustainable energy concepts for the future**. Wiley VCH, 34, Weinheim.
- Yang, C.Y., Soci, C., Moses, D. and Heeger, A.J., 2005. Aligned rrP3HT film: structural order and transport properties. **Synthetic Metals**, 155: 639–642.
- Yanqing, Z., Erwei, S., Zhizhan, C., Wenjun, L. and Xingfang H., 2001. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. **J. Mater. Chem.**, 11: 1547-1551.
- Zafer, C., Karapire, C., Sariciftci, N.S. and Icli, S., 2005. Characterization of N,N '-bis-2-(1-hydroxy-4-methylpentyl)-3,4,9,10-perylene bis (dicarboximide) sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 88: 11–21.

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamda büyük bir titizlik ve sabırla bana destek olan ve değerli katkılarını esirgemeyen sayın hocam Yrd.Doç.Dr.Yakup HAMEŞ'e teşekkür ederim.

Çalıőmalarım sırasında yardım ve imkanlarını esirgemeyen Prof.Dr.Hüsnü Salih GÜDER'e, Yrd.Doç.Dr.Ali ÇETİNKARA'ya ve ArŐ.Gör.Süleyman KAHRAMAN'a ve candan desteklerinden dolayı ArŐ.Gör.Ekin ASLAN ve Őęr.Gr.Erdem ASLAN'a teşekkür ederim.

Tez çalıőmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve sabırla her an yanımda olan sevgili eŐim Döndü ÖZDAL'a ve aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Hatay Dörtyol'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Hatay'da tamamladım. 1994 yılında girdiğim Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'nden, 2000 yılında Elektrik Teknik Öğretmeni olarak mezun oldum. Aynı yıl, Diyarbakır Burhanettin Yıldız EML'de Elektrik Öğretmeni olarak göreve başladım. Halen Hatay Erol Bilecik EML'de Elektrik-Elektronik Teknolojisi Öğretmeni olarak çalışmaktayım.