

**ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILAR ÜZERİNDE  
BOYA İLE DUYARLI HALE GETİRİLMİŞ GÜNEŞ  
PİLLERİNİN ÜRETİLMESİ**

**Bayram KILIÇ**

**Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN**

**2010**

**Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILAR ÜZERİNDE BOYA İLE  
DUYARLI HALE GETİRİLMİŞ GÜNEŞ PİLLERİNİN  
ÜRETİLMESİ

Bayram KILIÇ

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2010

Her Hakkı Saklıdır

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Bayram KILIÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 05/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Bařkan: Prof. Dr. Abdulmecit TRT

İmza : 

ye : Prof. Dr. Rıdvan KARAPINAR

İmza : 

ye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza : 

ye : Doç. Dr. Cevdet COşKUN

İmza : 

ye : Doç. Dr. Mehmet BİBER

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

(imza)

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

### ÇİNKO OKSİT (ZnO) NANOYAPILAR ÜZERİNDE BOYA İLE DUYARLI HALE GETİRİLMİŞ GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİLMESİ

**Bayram KILIÇ**

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek gibi ZnO nano yapılar hidrotermal metotla FTO, ITO ve çinko levha taban malzemeleri üzerine büyütülmüştür. Farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar, ortalama 20–150 nm yarıçapında ve 1–10 µm uzunluğunda elde edilmiştir. Oda sıcaklığında PL ölçümlerinden, ZnO nano-tellerin, nano-çubuk ve nano-çiçek yapılardan farklı olarak herhangi bir derin seviye emisyon pikine sahip olmadığı gösterilmiştir. Ultraviyole görünür soğurma spektrumu, ZnO nanoyapıların 300 nm ve 360 nm ( $\approx 4,14$  eV ve 3,45 eV) arasında güçlü bir soğurma piki verdiğini göstermiştir. Raman saçılımından, ZnO nanoyapıların yaklaşık 331, 380 ve 438  $\text{cm}^{-1}$  de Raman kayması belirlenmiştir ve bu pik değerlerinin sırasıyla  $E_2(M)$ ,  $A_1$  ve  $E_2$  Raman aktif modlarına karşılık gelerek mükemmel wurtzite ZnO kristal yapıların elde edildiği ispatlanmıştır. Ayrıca, ZnO nanoyapıların  $E_1$  modu ile ilgili olduğu bilinen 582  $\text{cm}^{-1}$  de ekstra bir pik belirlenmiştir. ZnO nanoyapılar büyütildikten sonra, boya ile duyarlı hale getirilerek, güneş pillerinde (DSSCs) geniş bant aralıklı yarıiletken fotoanot olarak kullanılmıştır. Solar enerji dönüşüm verimi ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE), ZnO nanoyapıların yüzey morfolojisine bağlı olarak araştırılmıştır. En yüksek solar enerji dönüşüm verimi %3.1 ve IPCE %34 ile ZnO nano-çiçekler/N719 boya çözeltisi/  $I^-/I_3^-$  elektrolit kullanılarak elde edilmiştir. Buna ilave olarak, ZnO nano-çubuk yapılar %1.59 solar enerji dönüşüm verimi ve %18 IPCE sonuçlarına sahip iken, ZnO nano-tellerin %2.1 solar enerji dönüşüm verimine ve %25 IPCE sonuçlarına sahip olduğu gösterilmiştir.

**2010, 115 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri (DSSC), ZnO nanotel, ZnO nanoçubuk, ZnO nanoçiçek, ZnO nanogözenek, Nanoyapılar, Nanoteknoloji, Elektrokimyasal depozisyon, Hidrotermal metot, Raman spektrum, Atomik Kuvvet Mikroskop (AFM),



## **ABSTRACT**

Doctorate Thesis

### **DYE SENSITIZED SOLAR CELL on ZnO NANOSTRUCTURES**

**Bayram KILIÇ**

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

The growth of ZnO nanostructures such as nanowire, nanoflower and nanorods was carried out on FTO, ITO and zinc foil substrate by hydrothermal method. With different morphologies ZnO nano-architectures were constructed with average diameters of 20-150 nm and lengths in the range of 1-10 $\mu$ m. The room temperature PL measurement shows that ZnO nanowires do not have any deep level emission as different nanorods and nanoflowers structures. The UV-Visible absorption spectrum of the ZnO nanostructures shows a strong absorption between 300 nm and 360 nm ( $\approx$ 4.14 eV and 3.45eV). Raman scattering spectra of the ZnO nanostructures showed that the peaks at around 331, 380 and 438  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the Raman active modes  $E_2$  (M),  $A_1$  and  $E_2$  of the perfect wurtzite ZnO crystal, respectively and extra Raman band was indicated at around 582  $\text{cm}^{-1}$  which is known to be related to the  $E_1$  mode of the ZnO nanostructures. After growth of ZnO nanostructures were used as the wide band gap semiconducting photoelectrode in dye sensitized solar cell (DSSCs). Solar conversion efficiencies and incident photon-to-current conversion efficiencies (IPCE) were investigated as depend on surface morphology of ZnO nanostructures. The highest solar-to-electric energy conversion efficiency of 3.1 % and IPCE of 34% was obtained by using the ZnO nanoflowers/N719 dye/ $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  electrolyte. In addition, Zn nanowires shows solar-to-electric energy conversion efficiency of 2.1% and IPCE of 25% while ZnO nanorods show solar-to-electric energy conversion efficiency of 1.59% and IPCE of 18%.

**2010, 115 Pages**

**Keywords:** Dye sensitized solar cell, ZnO nanowires, ZnO nanorods, ZnO nanoflowers, ZnO nanoporous, Nanostructures, Nanotechnology, Electrochemical deposition, Hydrothermal metot, Raman spectrum, Atomic Force Microscope (AFM)

## TEŞEKKÜR

Bilim insanı olma yolunda bana ışık tutarak bu yola ilk adımımı atmamı sağlayan ve ihtiyacım olan her türlü desteği bana sağlayarak bütün çalışmalarımnda değerli bilgilerini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımndaki tüm bilimsel gelişmeleri ve teknolojik imkanları bana sunarak çalışmalarımnda bana ışık tutan Prof.Dr. Max LU ve Assoc.Prof.Dr. Lianzhou WANG'a teşekkür ederim.

Sağladıkları burs ile doktora çalışmalarım boyunca bana destek olan TÜBİTAK'a ve Nano-yarıiletkenler ve organik boya esaslı güneş pillerinin üretilmesi projesi kapsamında sağladıkları tüm laboratuvar imkânlarıyla çalışmalarımna destek olan Queensland Üniversitesi, Avustralya Nanoteknoloji Araştırma Merkezi yetkililerine teşekkür ederim.

Sayın Dr. Emre GÜR'e tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olduğu için teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün değerli yöneticilerine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle ve sabırla beni yetiştiren, akademik çalışmalarım boyunca beni hep destekleyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

**Bayram KILIÇ**

**Şubat, 2010**

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                             |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                                                                  | i    |
| ABSTRACT .....                                                                                              | ii   |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                              | iii  |
| SİMGELER DİZİNİ .....                                                                                       | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                                       | ix   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                                     | xiii |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....                                                                                       | 1    |
| 1.1. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri (DSSCs) .....                                           | 1    |
| 1.1.1. Geleneksel güneş pilleri .....                                                                       | 1    |
| 1.1.2. Boya ile duyarlı hale getirimli güneş pilleri .....                                                  | 4    |
| 1.2. Nanoyapıda ZnO bileşik yarıiletkeni .....                                                              | 6    |
| 1.2.1. Bileşik yarıiletken ZnO .....                                                                        | 6    |
| 1.2.2. Nano-gözenekli ZnO yapılar ( Nano-porous ZnO yapılar) .....                                          | 8    |
| 1.2.3. ZnO nano-teller (ZnO nanowires) .....                                                                | 15   |
| 1.2.4. ZnO nano-çubuklar (ZnO nanorods) .....                                                               | 17   |
| 1.2.5. ZnO nano-çiçekler (ZnO nanoflowers) .....                                                            | 19   |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....                                                                           | 20   |
| 2.1. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pilleri (DSSCs) .....                                           | 20   |
| 2.1.1. Güneş pilleri uygulamaları için boya ile duyarlı hale getirilmiş nanoyapıda<br>ZnO elektrotlar ..... | 22   |
| 2.1.2. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilinin yapısı .....                                          | 22   |
| 2.1.3. DSSC'in çalışma prensibi .....                                                                       | 24   |
| 2.1.4. ZnO nano-kristal tabanlı DSSC'de elektron transfer kinetiği .....                                    | 27   |
| 2.1.5. DSSC'lerin avantajları .....                                                                         | 30   |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....                                                                          | 32   |
| 3.1. Giriş .....                                                                                            | 32   |
| 3.1.1. Elektrokimyasal depozisyon yoluyla ZnO yarıiletkenin büyütülmesi .....                               | 33   |
| 3.1.2. Nano-gözenekli ZnO (Nanoporous ZnO) yapıların oluşturulması .....                                    | 40   |
| 3.2. Nano-tel, Nano-çubuk ve Nano-çiçek ZnO Nanoyapıların Elde Edilmesi .....                               | 41   |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.1. Numune hazırlama ve temizlik prosesi.....                                                                             | 41        |
| 3.2.2. ZnO Nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek yapıların elde edilme metotları ....                                           | 42        |
| 3.3. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pillerinin (DSSCs) Fabrikasyonu ....                                             | 44        |
| 3.3.1. ZnO nano-yarıiletken ince filmlerin güneş pilleri uygulamaları için<br>hazırlanması .....                             | 44        |
| 3.3.2. Rutenyum kompleks boyalarının (N719, N3) hazırlanması ve ince filmler<br>üzerine boya adsorplaması .....              | 45        |
| 3.3.3. Redoks elektrolit .....                                                                                               | 47        |
| 3.3.4. Karşıt elektrot .....                                                                                                 | 48        |
| 3.3.5. Güneş pillerinin fabrikasyonu .....                                                                                   | 48        |
| 3.3.6. Fotovoltaik parametrelerin belirlenmesi .....                                                                         | 49        |
| 3.4. Karakterizasyon Teknikleri.....                                                                                         | 51        |
| 3.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....                                                                              | 51        |
| 3.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....                                                                                  | 53        |
| 3.4.3. Raman Spektroskopisi.....                                                                                             | 54        |
| 3.4.4. XRD, PL ve UV-Visible Karakterizasyonları.....                                                                        | 55        |
| 3.4.5. Güneş Pilleri Karakterizasyonu .....                                                                                  | 55        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>                                                                               | <b>57</b> |
| 4.1. Elektrokimyasal Büyütme Metodu (ECD) İle ZnO Yarıiletkeninin<br>Büyütülmesi.....                                        | 57        |
| 4.1.1. SEM Sonuçları .....                                                                                                   | 57        |
| 4.1.2. XRD Sonuçları .....                                                                                                   | 57        |
| 4.1.3. Soğurma Sonuçları.....                                                                                                | 59        |
| 4.1.4. Fotoluminesans Sonuçları (PL) .....                                                                                   | 61        |
| 4.1.5. Gözenekli ZnO İnce Filmlerinin Yapısal ve Optiksel Karakterizasyonu .....                                             | 62        |
| 4.1.6. Gözenekli ZnO Yapıların Oluşum Mekanizması .....                                                                      | 66        |
| 4.2. Nano-tel, Nano-çubuk ve Nano-çiçek Tabanlı ZnO Nanoyapıların<br>Hidrotermal Metotla Büyütülmesi .....                   | 69        |
| 4.2.1. SEM Sonuçları.....                                                                                                    | 69        |
| 4.2.2. Çözelti pH'na bağlı olarak ZnO nanoyapıların oluşum mekanizması.....                                                  | 72        |
| 4.2.3. Çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak ITO taban malzemesi üzerine elde<br>edilen ZnO nanoyapıların SEM sonuçları..... | 74        |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.4. Çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen ZnO nanoyapıların oluşum mekanizması.....                 | 77  |
| 4.2.5. Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nanoyapıların SEM sonuçları .....                         | 79  |
| 4.2.6. Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların oluşum mekanizması ..... | 81  |
| 4.3. AFM Sonuçları .....                                                                                           | 82  |
| 4.3.1. ZnO nano-tellerin AFM sonuçları .....                                                                       | 82  |
| 4.3.2. ZnO nano-çubukların AFM sonuçları.....                                                                      | 84  |
| 4.3.3. ZnO nano-çiçeklerin AFM sonuçları.....                                                                      | 86  |
| 4.4. XRD Sonuçları .....                                                                                           | 87  |
| 4.5. Optik Karakterizasyon .....                                                                                   | 89  |
| 4.5.1. Raman spektroskopisi .....                                                                                  | 89  |
| 4.5.2. Fotoluminesans Sonuçları (PL) .....                                                                         | 91  |
| 4.5.3. Mor ötesi Görünür (UV-Visible) Spektrum .....                                                               | 92  |
| 4.6. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pilleri (DSSCs) .....                                                  | 94  |
| 4.6.1. Organik Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Nano-Kristal ZnO Tabanlı Güneş Pilleri .....                       | 94  |
| 4.6.2. Rutenyum Kompleksi Esaslı DSSC.....                                                                         | 95  |
| 4.6.3. ZnO Nano-tel Tabanlı DSSCs .....                                                                            | 99  |
| 4.6.4. ZnO Nano-çubuk Tabanlı DSSCs .....                                                                          | 102 |
| 4.6.5. ZnO Nano-çiçek Tabanlı DSSCs .....                                                                          | 104 |
| <b>5. SONUÇ</b> .....                                                                                              | 107 |
| <b>KAYNAKLAR</b> .....                                                                                             | 112 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....                                                                                              | 116 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u>                              |
|-----------------|----------------------------------------------|
| $h\nu$          | Işık (foton)                                 |
| $\Omega$        | Ohm                                          |
| $\lambda$       | Dalga boyu                                   |
| $\rho$          | Özdirenç                                     |
| $\eta$          | Toplam pil verimi                            |
| $\Gamma$        | Optik mod                                    |
| $\Phi$          | Yük enjeksiyonlarının kuantum verimi         |
| $\varphi$       | Oksitlenen boyanın indirgenme kuantum verimi |

| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u>                                |
|--------------------|------------------------------------------------|
| AFM                | Atomik Kuvvet Mikroskobu                       |
| CB                 | İletenlik bandı                                |
| CV                 | Döngüsel voltametri                            |
| DSSC               | Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri |
| E                  | Enerji                                         |
| $E_c$              | İletkenlik bandı enerjisi                      |
| $E_f$              | Fermi Enerjisi                                 |
| $E_g$              | Yasak enerji aralığı                           |
| $E_v$              | Valans bandı enerjisi                          |
| e                  | Elektronun yükü                                |
| eV                 | Elektron volt                                  |
| FF                 | Dolum faktörü                                  |
| FTO                | Flor katkılı kalay oksit                       |
| HOMO               | En yüksek enerjili dolu orbital                |
| I/I <sub>3</sub>   | İyodür/Triiyodür redoks çifti                  |
| IPCE               | Foton-akım dönüşüm verimi                      |
| ITO                | İndiyum katkılı kalay oksit                    |

|                    |                                            |
|--------------------|--------------------------------------------|
| $I_{sc}$           | Kısa devre akımı                           |
| $I_{mpp}$          | Maksimum güç noktasındaki akım             |
| $k_{inj}$          | Elektron enjeksiyon hızı                   |
| $k_{decay}$        | Uyarılmış boya moleküllerinin bozulma hızı |
| LUMO               | En düşük enerjili boş orbital              |
| MPP                | Maksimum güç noktası                       |
| $\mu m$            | Mikrometre                                 |
| $\mu_e$ ve $\mu_h$ | Elektron ve boşluk hareketliliği           |
| nm                 | Nanometre                                  |
| PL                 | Fotoluminesans                             |
| SEM                | Taramalı elektron mikroskobu               |
| TEM                | Transmisyon elektron mikroskobu            |
| VB                 | Değerlik bandı                             |
| $V_{oc}$           | Açık devre gerilim                         |
| $V_{mpp}$          | Maksimum güç noktasındaki gerilim          |
| $V_o$              | Oksijen boşluğu                            |
| $Z_{ni}$           | Çinko arayer atomu                         |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 1.1.</b> | Kristal silisyum güneş pillinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                      | 2  |
| <b>Şekil 1.2.</b> | Amorf pin güneş pillerinin bant yapısı .....                                                                                                                                                                                                                 | 3  |
| <b>Şekil 1.3.</b> | III-V ve II-VI bileşik yarıiletken tabanlı güneş pilleri bant şeması.....                                                                                                                                                                                    | 3  |
| <b>Şekil 1.4.</b> | Gözenekli ZnO nanoyapıların büyütülme mekanizmasının şematik<br>birgösterimi .....                                                                                                                                                                           | 14 |
| <b>Şekil 1.5.</b> | ZnO nano-tellerin VLS tekniğini ile büyütülmesinin şematik diyagramı ...                                                                                                                                                                                     | 16 |
| <b>Şekil 1.6.</b> | Elektrodepozisyon metoduyla nano gözenekli yapılar<br>üzerine elde edilen nano-tellerin şematik gösterimi .....                                                                                                                                              | 16 |
| <b>Şekil 2.1.</b> | Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin (DSSCs) şematik yapısı...                                                                                                                                                                                  | 24 |
| <b>Şekil.2.2.</b> | DSSC'lerin çalışma prensibi ve enerji diyagramının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                    | 25 |
| <b>Şekil 2.3.</b> | ZnO, N719 ve I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> elektrolitinin güneş pillerindeki girişiminin şematik<br>Diyagramı.....                                                                                                                                          | 27 |
| <b>Şekil 2.4.</b> | DSSC'in kinetik prosesi.....                                                                                                                                                                                                                                 | 28 |
| <b>Şekil 2.5.</b> | ZnO nano-kristal tabanlı DSSC'nin ara yüzeyinde meydana gelen kinetik<br>prosesin enerji diyagramı .....                                                                                                                                                     | 29 |
| <b>Şekil 3.1.</b> | Elektrokimyasal tepkimelerle tek kristal büyütme deney düzeneği<br>şeması.....                                                                                                                                                                               | 34 |
| <b>Şekil 3.2.</b> | Farklı bileşikler kullanılarak büyütülen filmlerin XRD grafikleri <b>a)</b> ZnCl <sub>2</sub> ,<br>Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, <b>c)</b> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , <b>d)</b> Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ..... | 35 |
| <b>Şekil 3.3.</b> | Büyütme öncesi indirgenme potansiyelinin belirlendiği C-V grafiği .....                                                                                                                                                                                      | 36 |
| <b>Şekil 3.4.</b> | pH=9'da DMSO+ Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> çözeltisinde büyütülen filmin XRD grafiği ..                                                                                                                                                                | 37 |
| <b>Şekil 3.5.</b> | Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde büyütülen filmlerin PL grafikleri.                                                                                                                                                                                  | 37 |
| <b>Şekil 3.6.</b> | Farklı oksijen miktarına göre PL sonuçları.....                                                                                                                                                                                                              | 39 |
| <b>Şekil 3.7.</b> | SAMs tekniğiyle ZnO taban malzemesi üzerinde gözenek oluşturma<br>işleminin şematik diyagramı .....                                                                                                                                                          | 41 |
| <b>Şekil 3.8.</b> | Çözelti pH'na bağlı olarak ZnO nanoçiçek, nanoçubuk ve nanotellerin<br>büyütme mekanizması .....                                                                                                                                                             | 43 |
| <b>Şekil 3.9.</b> | FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nanoyapıların, (a) yüzeyden<br>sıyırılmadan önce, (b) sıyırma işleminden sonraki görünümü.....                                                                                                                    | 45 |



|                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.10.</b> Rutenyum kompleks boyalarının veriminin yıllara göre araştırma sonuçları.....                                                                                                   | 46 |
| <b>Şekil 3.11.</b> N719 rutenyum kompleksinin ZnO ince film üzerine etkisi, (a) adsorplanmadan önceki ZnO aktif tabaka, (b) adsoprlamadan sonraki ZnO aktif tabaka .....                           | 47 |
| <b>Şekil 3.12.</b> Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin şematik diyagramı.....                                                                                                        | 49 |
| <b>Şekil 3.13.</b> Boya esaslı güneş piline denk elektriksel devre şeması .....                                                                                                                    | 49 |
| <b>Şekil 3.14.</b> Güneş pilinin akım-gerilim (I-V) grafiği .....                                                                                                                                  | 50 |
| <b>Şekil 3.15.</b> SEM ölçüm sisteminin şematik gösterimi .....                                                                                                                                    | 52 |
| <b>Şekil 3.16.</b> Atomik kuvvet mikroskobunun blok diyagramı.....                                                                                                                                 | 54 |
| <b>Şekil 3.17.</b> Raman spektrometrenin şematik gösterimi .....                                                                                                                                   | 55 |
| <b>Şekil 4.1.</b> Büyütme öncesi (sol) ve sonrası (sağ) SEM sonuçları.....                                                                                                                         | 57 |
| <b>Şekil 4.2.</b> ITO üzerine büyütülen ZnO'nun XRD grafiği.....                                                                                                                                   | 58 |
| <b>Şekil 4.3.</b> ZnO filminin soğurma karakteristiği .....                                                                                                                                        | 60 |
| <b>Şekil 4.4.</b> Elektrokimyasal yolla büyütülen ZnO'nun soğurma karakteristiği .....                                                                                                             | 61 |
| <b>Şekil 4.5.</b> Elektrokimyasal yolla büyütülen ZnO'nun PL karakteristiği .....                                                                                                                  | 62 |
| <b>Şekil 4.6.</b> Gözenekli ZnO ince filmlerinin hekzantiyol çözeltisi içerisinde bekletme süresine bağlı olarak SEM görüntüleri a) 1 saat b) 1.5 saat c) 2 saat d) gözenek yarıçap dağılımı ..... | 63 |
| <b>Şekil 4.7.</b> Gözenekli ZnO ince filmlerinin dodekantiyol çözeltisi içerisinde bekletme süresine bağlı olarak SEM görüntüleri a) 30dk b) 1 saat c) 1.5 saat d) Gözenek yarıçap dağılımı.....   | 65 |
| <b>Şekil 4.8.</b> ZnO ince filminin a) Gözenek oluşumundan önce b) Gözenek oluşumundan sonra ki XRD grafiği.....                                                                                   | 65 |
| <b>Şekil 4.9.</b> ZnO ince filminin a) Gözenek oluşumundan önce b) Gözenek oluşumundan sonraki soğurma karakteristiği.....                                                                         | 66 |
| <b>Şekil 4.10.</b> (a) Hekzantiyol çözeltisi ile (b) Dodekantiyol çözeltisi ile gözenek oluşturulduktan sonraki ZnO ince filminin PL spektrumu .....                                               | 66 |
| <b>Şekil 4.11.</b> Katı bir yüzey üzerine yüzey aktif moleküllerin SAM oluşumunun şematik gösterimi.....                                                                                           | 67 |
| <b>Şekil 4.12.</b> SAMs tekniği ile ince film üzerinde zamana bağlı olarak gözenekli yapıların oluşumunun şematik diyagramı .....                                                                  | 68 |

|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.13.</b> 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH=10 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçekler .....                                                      | 69 |
| <b>Şekil 4.14.</b> 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH=10.60 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubuklar .....                                                   | 70 |
| <b>Şekil 4.15.</b> 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nanoteller .....                                                         | 71 |
| <b>Şekil 4.16.</b> 30 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçekler ..... | 75 |
| <b>Şekil 4.17.</b> 20 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubuklar .....                                                      | 76 |
| <b>Şekil 4.18.</b> 10 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nanoteller ve yatay kesin alanı görünüşü .....                           | 77 |
| <b>Şekil 4.19.</b> Farklı $\text{Zn}^{2+}$ konsantrasyonlarında ZnO nano-kristalinin büyütme mekanizmasının şematik diyagramı .....                                                                                              | 78 |
| <b>Şekil 4.20.</b> Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-teller .....                                                                                                                                          | 80 |
| <b>Şekil 4.21.</b> Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubuklar .....                                                                                                                                        | 80 |
| <b>Şekil 4.22.</b> İki boyutlu ve üç boyutlu görünümü ile ZnO nano-tellerin AFM Sonuçları .....                                                                                                                                  | 82 |
| <b>Şekil 4.23.</b> 10x10 ve 5x5 $\mu\text{m}$ boyutunda ZnO nano-tellerin AFM görüntüleri .....                                                                                                                                  | 83 |
| <b>Şekil 4.24.</b> İki boyutlu ve üç boyutlu görünümü ile ZnO nano-tellerin AFM sonuçları .....                                                                                                                                  | 84 |
| <b>Şekil 4.25.</b> 2x2 ve 5x5 $\mu\text{m}$ boyutunda ZnO nano-çubukların AFM görüntüleri .....                                                                                                                                  | 85 |
| <b>Şekil 4.26.</b> ZnO nano-çiçeklerin AFM görüntüleri .....                                                                                                                                                                     | 86 |
| <b>Şekil 4.27.</b> Hekzagonal yapısı ile ZnO yarıiletkeninin standart XRD pikleri .....                                                                                                                                          | 87 |
| <b>Şekil 4.28.</b> (a) ZnO nano-tellerin (b) ZnO nano-çubukların (c) ZnO nano-çiçeklerin XRD karakterizasyonu .....                                                                                                              | 88 |
| <b>Şekil 4.29.</b> ZnO nanoyapıların Raman spektroskopisi .....                                                                                                                                                                  | 89 |
| <b>Şekil 4.30.</b> ZnO nanoyapıların PL karakteristikeri .....                                                                                                                                                                   | 92 |
| <b>Şekil 4.31.</b> ZnO nanoyapıların soğurma karakteristiği .....                                                                                                                                                                | 93 |
| <b>Şekil 4.32.</b> ZnO nanoyapıların geçirgenlik spektrumu .....                                                                                                                                                                 | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.33.</b> DSSC’de elektron yolunun şematik gösterimi .....                                                                                                                                             | 95  |
| <b>Şekil 4.34.</b> Gratzel ve grubu tarafından sentezlenen yükske verimde çalışan rutenyum kompleksleri a) N3 b) N719 .....                                                                                     | 95  |
| <b>Şekil 4.35.</b> N719 ile duyarlı hale getirilmiş ZnO elektrotun fotoakım-voltaj Karakteristiği .....                                                                                                         | 97  |
| <b>Şekil 4.36.</b> N3 ile duyarlı hale getirilmiş ZnO elektrotun fotoakım-voltaj karakteristiği .....                                                                                                           | 98  |
| <b>Şekil 4.37.</b> Rutenyum kompleksinin IPCE spektrumu, mavi çizgi N719, kırmızı çizgi N3 boya .....                                                                                                           | 99  |
| <b>Şekil 4.38.</b> Nano-tel tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin şematik diyagramı .....                                                                                                   | 100 |
| <b>Şekil 4.39.</b> FTO (F:SnO <sub>2</sub> ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-tellerin akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği .....                                                                    | 101 |
| <b>Şekil 4.40.</b> FTO (F:SnO <sub>2</sub> ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-tellerin IPCE spektrumu .....                                                                                          | 101 |
| <b>Şekil 4.41.</b> FTO (F:SnO <sub>2</sub> ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubukların akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği .....                                                                  | 102 |
| <b>Şekil 4.42.</b> FTO (F:SnO <sub>2</sub> ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubukların IPCE spektrumu .....                                                                                        | 103 |
| <b>Şekil 4.43.</b> Şematik gösterimi ile nano-tel (ya da nano-çubuk) ve nano-çiçeklerin yüzey morfolojisinin ışık ile etkileşiminin şematik gösterimi ve Hidrotermal metotla büyütülmüş ZnO nano-çiçekler ..... | 104 |
| <b>Şekil 4.44.</b> FTO (F:SnO <sub>2</sub> ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçeklerin akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği .....                                                                  | 105 |
| <b>Şekil 4.45.</b> FTO (F:SnO <sub>2</sub> ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçeklerin IPCE spektrumu .....                                                                                        | 106 |

## ÇİZELGELERİ DİZİNİ

|                      |                                                                                                                 |     |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Çizelge 2.1.</b>  | Farklı yarıiletken ve farklı duyarlayıcı boyalar kullanılarak elde edilmiş DSSC'lerin performans sonuçları..... | 31  |
| <b>Çizelge 3.1.</b>  | Elektrokimyasal depozisyon tekniğiyle ZnO bileşik yarıiletkeninin en uygun büyütme parametreleri .....          | 40  |
| <b>Çizelge 3.2.</b>  | Gözenekli yapılar elde etmek için kullanılan parametreler .....                                                 | 41  |
| <b>Çizelge 3.3.</b>  | İletken şeffaf oksit kaplı cam elektrotların (TCO) özellikleri .....                                            | 42  |
| <b>Çizelge 3.4.</b>  | ZnO nanoyapıların oluşum mekanizması ve uygun deneysel durumları .....                                          | 44  |
| <b>Çizelge 4.1.</b>  | Elektrokimyasal yolla üretilen n tipi ZnO ince filmlerin yapısal Parametreleri .....                            | 59  |
| <b>Çizelge 4.2.</b>  | Çözelti pH'na bağlı olarak ZnO nanoyapıların elde edilmesi .....                                                | 74  |
| <b>Çizelge 4.3.</b>  | Çinko levha taban malzemesi üzerine ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların elde edilme parametreleri.....         | 79  |
| <b>Çizelge 4.4.</b>  | Sentezlenen ZnO nanoyapıların Raman aktif fonon modlarının frekansları .....                                    | 91  |
| <b>Çizelge 4.5.</b>  | ZnO nanoyapıların yasak enerji aralığı ve transmitans özellikleri .....                                         | 93  |
| <b>Çizelge 4.6.</b>  | ZnO ve TiO <sub>2</sub> yarıiletkenlerinin fiziksel özelliklerinin kıyaslanması .....                           | 95  |
| <b>Çizelge 4.7.</b>  | N719rutenyum kompleksinin fotovoltaiik performansı .....                                                        | 97  |
| <b>Çizelge 4.8.</b>  | N3rutenyum kompleksinin fotovoltaiik performansı.....                                                           | 98  |
| <b>Çizelge 4.9.</b>  | FTO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-tellerin fotovoltaiik parametreleri .....                        | 101 |
| <b>Çizelge 4.10.</b> | FTO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-çubukların fotovoltaiik parametreleri .....                      | 103 |
| <b>Çizelge 4.11.</b> | FTO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-çiçeklerin fotovoltaiik parametreleri .....                      | 105 |

## 1. GİRİŞ

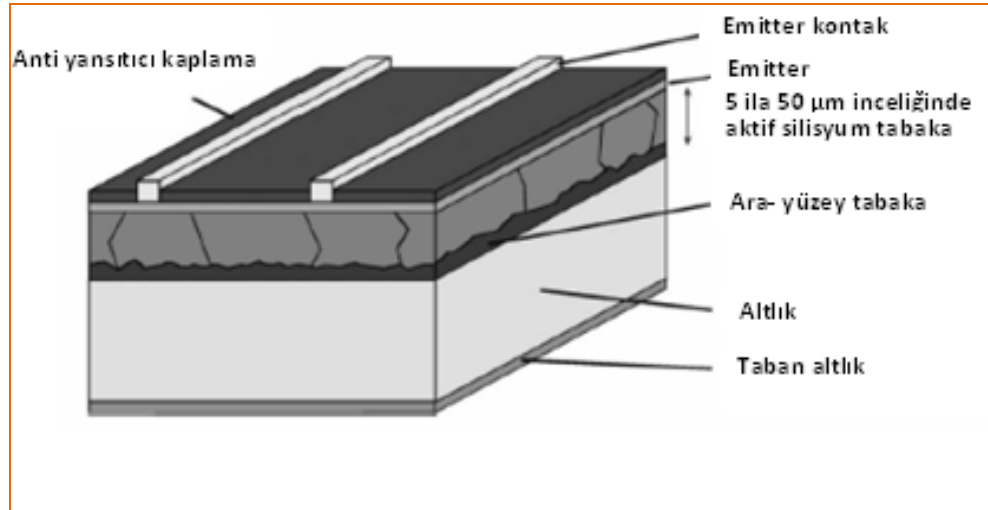
### 1.1. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pilleri ( DSSCs)

#### 1.1.1. Geleneksel güneş pilleri

Toplumumuzdaki enerji gereksinimleri petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtları üzerine kurulmuştur. Dünya ekonomisinin baş döndüren bir hızda büyümesi ve endüstrileşmenin hızla artması, enerji kaynaklarının tüketimini de hızla artırmaktadır. 1973'deki petrol kriziyle ortaya çıkan küresel enerji sorunu fosil yakıtlarının tükenmeye başladığının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Birkaç yıl sonra pek çok ülke (ABD, Japonya, Rusya) fotovoltaiik (PV) güneş pilleri gibi alternatif enerji kaynakları üzerine araştırma yapmaya başlamışlardır (Shah *et al.* 1999). Buna ilave olarak 1990 yılının başlarında küresel ısınmanın baş göstermesiyle PV güneş pilleri gibi ekolojik önemi olan yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesinin zorunlu hale geldiği belirtilmiştir (Goetzberger *et al.* 2002). Avrupa Birliği, 2020'ye kadar yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının %20 artırılmasını ve CO<sub>2</sub> emisyonlarının %20 azaltılması yönünde hedef belirtmiş ve üye ülkelere sera gazı salımlarını %8 azaltmaları, enerji tasarrufunun %35 arttırmaları ve yenilenebilir enerji kaynakları payını 2050 yılına kadar AB'nin toplam enerji tüketiminin %60'ına çıkarmaları gerektiğini bildirmiştir. Güneş dünyanın yörünge eksenine 1.36 watt/m<sup>2</sup> enerji iletmektedir. Yani dünya yüzeyi, her yıl mevcut enerji kaynaklarının 10 katı kadar güneş enerjisi almaktadır. Bu enerji tüm dünyanın yıllık enerji tüketiminin 10000 katıdır. Bu bağlamda yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş pilleri, dünya enerji problemlerini çözecek çok güçlü bir alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilmiş ve çalışılmaya başlanmıştır.

Fotovoltaikler güneşten gelen ışınları direkt elektrik enerjisine dönüştüren ve güneş pilleri olarak kullanılan bir solar güç teknolojisidir. PV etki ilk defa 1839 yılında Fransız fizikçi Edmond Becquerel tarafından gözlenmiştir. Bununla birlikte ilk defa Charles Fritts tarafından 1883 yılında selenyum yarıiletkeni üzerine çok ince altın tabaka kaplanarak güneş pilleri elde edilmiştir.

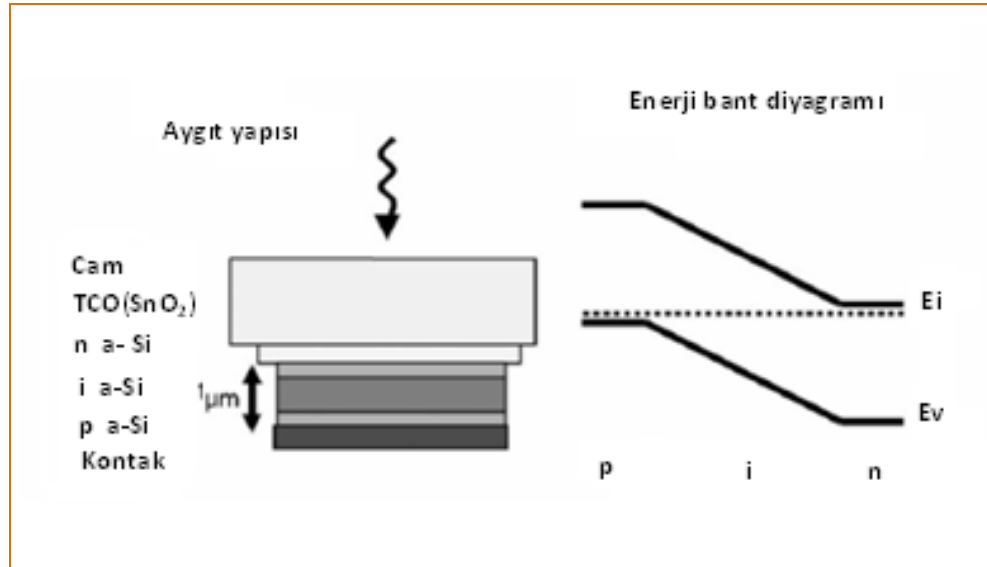
Yarıiletken aygıtlar elektronik sistemlerin değişmez parçası olduğu gibi güneş pillerinin de ana bileşenidir. İlk defa Bell telefon laboratuvarındaki araştırmacılar tarafından 1954 yılında silisyum tabanlı p-n eklem diyot yapılarak % 6 verimle çalışan kristal silisyum güneş pilleri elde edilmiştir ve kısa zamanda %10 verime ulaşılmıştır (Şekil 1.1). Kristal silisyum güneş pilleri laboratuvar ortamında %24 ve endüstride %12 ile % 16 arasında değişen etkili bir verime sahiptir. Buna ilave olarak kristal silisyum güneş pilleri mükemmel kararlılık ve dış ortamdaki etkilere karşı dayanıklılık ve güvenilirliğe sahiptir. Bununla birlikte nispeten yüksek üretim maliyeti ve üretim sırasında toksik kimyasalların kullanılması silisyum tabanlı güneş pillerinin yaygın olarak kullanılmasını engellemiştir (Li *et al.* 2006).



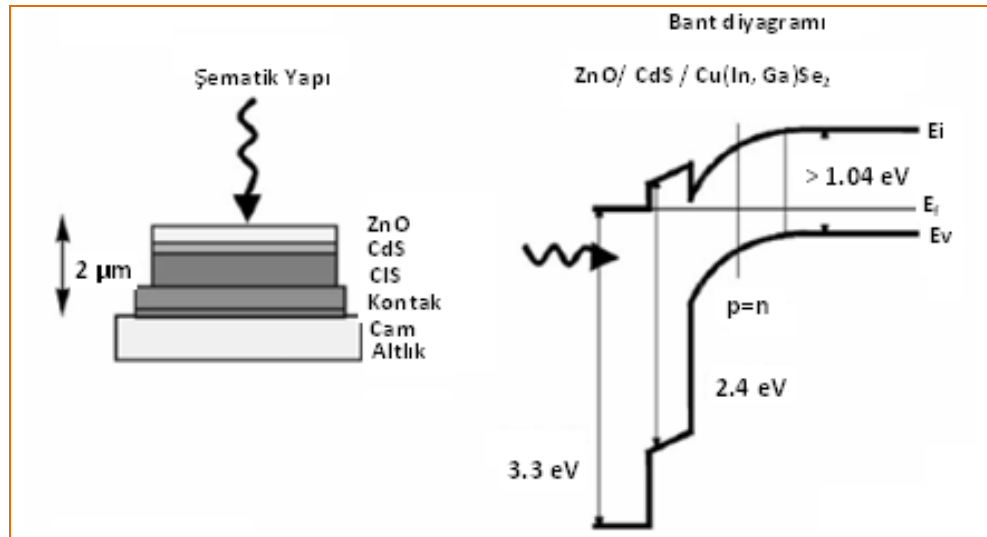
**Şekil 1.1.** Kristal silisyum güneş pillinin şematik gösterimi

İnce film güneş pilleri materyali olarak ilk defa amorf silisyum güneş pilleri 1970 de çalışılmıştır ve 1980 yılının ortalarında Amerika da ticari olarak elde edilmeye

başlanılmıştır (Şekil 1.2). Laboratuvar şartları altında %13'lük verim ve %4 ile %8 arasında modül verimliliği ile elde edilmiştir (Yang *et al.* 1997).



Şekil 1.2. Amorf pin güneş pillerinin bant yapısı



Şekil 1.3. III-V ve II-VI bileşik yarıiletken tabanlı güneş pillerinin bant şeması

Geniş çapta ve yüksek verimde güneş pilleri elde edebilmek için bakır indiyum diselenide (CIS güneş pilleri) ve kadmiyum tellür (CdTe) gibi III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Şekil 1.3). Bu yarıiletkenlerden yüksek

verimde güneş pilleri elde edilmesine karşın özellikle CdTe tabanlı yarıiletkenler yüksek toksik içerdiğinden dolayı fazla oranda tercih edilmemiştir (Fthenakis *et al.* 1995 ).

### 1.1.2. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri (DSSCs)

Güneş pilleri uygulamalarında p-n eklem tabanlı yarıiletkenler geniş ölçüde kullanılmaktadır. Fakat kusur seviyelerini azaltabilmek için yüksek vakum ve sıcaklık ortamları gerektiğinden ve yüksek maliyetten dolayı üretim sınırlı olarak yapılabilmektedir (Jason *et al.* 2006 ). Bu sebeple ucuz maliyette ve kolay yolla üretilebilecek fotovoltaiik sistemlere ve malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri, düşük maliyeti ve kararlı yapısı ile geleneksel güneş pillerine alternatif bir metot olmuştur. Organik boyalar kullanarak geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin yüzeyine boya adsorplanması ve görünür bölgeye duyarlı hale getirme işlemi ilk olarak 1873'te Alman kimyacı Herman Vogel tarafından fotoğraf tekniğinin geliştirilmesi için kullanılmıştır (West 1974). Daha sonraki yıllarda, bu yolla güneş pilleri üretilmeye çalışılmış fakat verimin çok düşük olması sebebiyle tercih edilmemiştir. İlk denemelerde verimin düşük çıkmasının nedeni olarak; yarıiletken yüzeyinin, tek tabaka boya ile duyarlaştırılması sonucu soğrulan ışık miktarının az olmasına atfedilmektedir (Gratzel 1995). Tek kristal yarıiletken taban malzeme yerine, nano-kristal yapıllı filmler kullanılarak yüzeye daha çok boya adsorplanması sağlanmış ve güneş pillerinde verimin artırılması yolunu gidilmiştir. Boya molekülleri tarafından duyarlı hale getirilmiş gözenekli ince film tabanlı ve geniş bant aralıklı oksit yarıiletken güneş pilleri, O'Regan ve Gratzel'in yaklaşık %10 verimli foto-akım dönüşümünü gösterdiklerinden beri büyük ilgi görmeye başlamıştır (O'Regan ve Gratzel 1991). DSSCs ile geleneksel inorganik katı-hal güneş pilleri arasındaki temel fark fonksiyonel bileşenlerdir. DSSCs için, foto-elektronlar; taşıyıcı yüklerden arındırılmış boya molekülleri tarafından sağlanmaktadır (Goetzberga *et al.* 2003).

Martinson *et al.* (2007) boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde kullanmak için anodik oksit ile yüksek yüzey alanlı ZnO nanotüpler elde etmişlerdir. Atomik Layer



Depozisyon yöntemi kullanarak mikrometre inceliğinde gözenekli yapılar elde etmişler ve gözenekli ZnO yapıların mükemmel bir foto-voltaj karakteristiğe sahip olduğu ve % 1,6 verimli bir güç elde edildiğini belirtmişlerdir (Martinson *et al.* 2007). Nariko Bamba *et al.* boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri için foto kataliz olarak TiO<sub>2</sub> kullanmışlar ve yüksek yüzey alanlı gözenekli ZnO/TiO<sub>2</sub> yapılarını magnetron püskürtme metoduyla elde etmişlerdir. Elde ettikleri filmlerin yüksek foto-katalitik etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir (Bamba *et al.* 2007).

Wang *et al.* (2007) 700<sup>0</sup>C de ZnS'nin oksidasyonu ile gözenekli ZnO elde etmişlerdir. ZnS ve CdS tozlarını kaynak materyal olarak kullanmışlar ve son derece ucuz ve basit bir yolla gözenekli yapılar elde ettiklerini açıklamışlardır. Gözenekli ZnO yapıların boya absorplamasını araştırarak foto-tepkilerini inceleyip bu yapıların güneş pilleri uygulamaları için elverişli olduğunu belirtmişlerdir (Wang *et al.* 2007).

Keis *et al.* (2001) güneş pilleri uygulamalarında çoğunlukla termodinamik, kinetik ve yük taşıma özellikleri bakımından TiO<sub>2</sub> ve ZnO oldukça uyumlu olduğundan güneş pilleri uygulamalarında bu materyalleri kullanmışlardır. TiO<sub>2</sub> ve ZnO tabanlı güneş pilleri için elektron taşıma özellikleri, taşıyıcı yük enjeksiyonu, ışık kullanma verimliliği ve enerji seviyeleri eşleşmesi açısından literatürle bir kıyaslama yaparak güneş pilleri uygulamaları için araştırmışlardır (Keis *et al.* 2001).

Rong Zhang *et al.* (2009) boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri uygulamaları için gözenekli ZnO ince filmlerini, çekirdek tabaka olarak SnS kullanarak kimyasal banyo depozisyon tekniği ile elde etmişlerdir. Gözenekli ZnO yapıların foto-tepkilerinin çok hızlı olduğunu ve elektron toplama verimliliğinin çok yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Zhang *et al.* 2009).

Rensmo *et al.* (1997) güneş pilleri için, yüksek ışık-enerji dönüşüm etkilerini nanoyapıdaki ZnO tabanlı malzemeler kullanarak UV ve görür bölgede araştırmışlardır. Rutenyum tabanlı boya kullanarak görünür bölgede %58 verimli foton-akım dönüşümü elde ettiklerini açıklamışlardır (Rensmo *et al.* 1997).

Wang *et al.*(2007) elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle ZnO ince filmlerini büyütüp gözenekli koloidal kristal template kullanarak DMSO çözeltisinde gözenekli ZnO elde ettiklerini ve güneş pilleri uygulamalarında incelediklerini belirtmişlerdir. Gözenekli ZnO filmlerin güneş pilleri uygulamalarında foton-akım dönüşümünü çarpıcı bir şekilde geliştirdiğini belirtmişlerdir (Wang *et al.* 2007).

Sheng *et al.*(2007) elektrohidrokinamik (EHD) tekniğini kullanarak gözenekli ZnO yapılar elde etmişler; elektrot olarak iyonik sıvı, boya olarak Ru (dcbpy)<sub>2</sub> (NCS)<sub>2</sub> (dcbpy=4,4-dicarboxy-2,2-bipyridine) (N)<sub>3</sub> kullanarak güneş pilleri uygulamasında şimdiye kadar yapılan çalışmalardan %3,4 daha iyi verim elde ettiklerini bildirmişlerdir (Sheng *et al.* 2007).

Karuppuchamy *et al.*(2001) boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri uygulamaları için titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ve ZnO kullanarak verimli foto-akım dönüşümü için alternatif bir materyal üretmeye çalışmışlar, TiO<sub>2</sub>'in yüzey modifikasyonu ile foton-akım dönüşümü için yüksek verimde sonuçlar elde ettiklerini bildirmişlerdir. Katodik elektrodpozisyon metoduyla Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve N3-boya sulu çözeltisinden başarılı bir şekilde ZnO/N3 hibrit ince filmlerini elde etmişlerdir. Kristal büyütülmesi sırasında boya absorpsiyonu otomatik olarak gözenekli yapının oluşmasına neden olduğunu ve ZnO/N3 ince filminin güneş pilleri uygulamasında son derece verimli sonuçlar elde ettiklerini açıklamışlardır (Karuppuchamy *et al.* 2001).

## **1.2. Nanoyapıda ZnO Bileşik Yarıiletkeni**

### **1.2.1. Bileşik yarıiletken ZnO**

II-VI bileşik yarıiletken ZnO; yüksek eksiton bağlanma enerjisine (63 meV), geniş ve direk bant yapısına sahip olmasından dolayı verimli UV emisyonu elde edilebilir olması, nanoteknoloji araştırmalarında nano-tel, nano-yüzük, nano-kemer, nano-çubuk, nano-gözenek gibi çeşitli morfolojilere sahip ZnO nano yapıların farklı tekniklerle kolay ve ucuz bir şekilde elde edilebilir olması (Wang 2009 ), radyasyona dayanıklılığı bilinen

yarıiletkenler içerisinde en yüksek olması (Özgür *et al.* 2005), çevre dostu bir malzeme olması, GaN gibi yarıiletkenlerle örgü parametreleri ve kristal yapısı açısından benzer olması nedeni ile GaN tabanlı teknolojilerde geliştirilebilir olması (Lau *et al.* 2002) ve geniş bant aralıklı olmasından dolayı (3.37 eV) yüksek voltaj ve yüksek güç aygıtlarında kullanılabilir olması özellikleri nedeniyle günümüzde yoğun olarak araştırılmakta ve çalışılmaktadır (Yang *et al.* 2007). ZnO'nun zengin kusur kimyası piezoelektrik, ferroelektrik, oda sıcaklığında ferromagnetizma, yüksek magneto-optik etki ve kimyasal sensörleri içeren geniş bir dizi özellikler ve uygulama alanları vermektedir. Termal ve kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve büyük eksiton bağlanma enerjisinden dolayı ZnO aynı zamanda opto-elektronik uygulamalar için umut verici bir materyal olarak kabul edilmektedir (Djurisic *et al.* 2006).

ZnO normal oksijen ve çinko basınçları altında çinko fazlalığından dolayı n-tipi iletkenlik gösterir. Bu çinko fazlalığı çinkonun, ara yer atomu ( $Zn_i$ ) ya da oksijen boşluğu ( $V_o$ ) diye adlandırılan esas donör kaynağı olan kusurların oluşumundan sorumludur (Hagemark 1976; Einzinger *et al.* 1982). ZnO'nun n-tipi büyümesinin nedenleri üzerindeki araştırmalar halen yoğun bir şekilde sürmekte olup, genellikle doğal olarak oluşan bu iki nokta kusurun sorumlu olduğu gösterilmektedir (Look *et al.* 1999; Tüzemen *et al.* 2001). Bununla birlikte, van de Walle (2001) yapmış olduğu çalışmada hiçbir doğal nokta kusurun yüksek konsantrasyonlu sıg donör özelliği göstermediğini ve  $Zn_i$ 'nin yüksek oluşum enerjisine ve düşük difüzyon engeline sahip olduğunu belirtmiş. van de Walle nin Zn-zengin durumundaki hesaplamaları  $V_o$ ,  $Zn_i$ ,  $Zn_o$ 'nun donör olarak davrandığını göstermiştir. Bunların arasında oksijen boşluğu en düşük oluşum enerjisine sahip olduğunu yaptıkları yoğunluk fonksiyon teorisi sonuçlarında bildirmiştir. Oksijen boşluklarındaki temel sorunun ise sıg donörden değil derin donörlerden ileri geldiğini göstermiş ve bunların sonucunda doğal kusurların n-tipi iletkenliğin sebebi olmadığını ve numuneye büyütme sırasında istek dışında dâhil olan katkılar düşünülebileceğini bildirmiştir. Sonuç olarak büyütme ortamlarından arındırılmayan hidrojen gibi kimyasal atomların n-tipi iletkenlikte etkin olduğunu öne sürmüştür (Van de Walle 2000)

### 1.2.2. Nano-gözenekli ZnO yapılar ( Nano-porous ZnO)

Nano bilim ve nanoteknolojinin odağında olan nano materyaller son yıllarda tüm dünyada yoğun bir şekilde araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Nano yapıdaki materyallerin araştırılmasıyla bilim ve teknolojiye önemli ilerlemeler sağlanmış; metal, yalıtkan ve özellikle yarıiletkenler üzerinde başarılı bir şekilde nano yapılar oluşturulmuştur. Nano yapıdaki materyallerin bir alt kümesi olarak kabul edilen nano gözenekli yapılar yüzey ve yapısal olarak bulk materyallerin sahip olmadığı eşsiz özelliklere sahiptir ve büyük spesifik yüzey alanı, büyük gözenek hacmi, düzenli gözenek dağılımı ve zengin yüzey kimyasına sahip olmasından dolayı yeni nesil fonksiyonel materyaller için umut verici bir malzeme olarak kabul edilmiştir (Lu *et al.* 2004) ve güneş pilleri, sensörler, fotonik kristaller, adsorpsiyon, foto kataliz, bioteknoloji, enerji depolama, iyon değişimi, ayrışma, biyolojik moleküler izolasyon ve saflaştırmada, yaşam bilimi, çevre mühendisliği gibi pek çok alanda çalışılmaya başlanmıştır (Lu and Zhao 2004). Ayrıca gözenekli yapılar; nanoelek filtreler, maskeleme ve gaz sensörleri gibi önemli uygulama alanları için, yüksek yüzey hacim oranına sahip olması ve kendi doğasında olan mükemmel özelliklerden dolayı tercih edilmekte ve çalışılmaktadır (Cui *et al.* 2007).

Gözenek yapılar III-V yarıiletkenlerde ve silisyum yarıiletkeni üzerinde materyallerin özelliklerini kontrol etmek için çalışılmaya başlanmış gözenekliliğin değişimine göre materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliği değiştiği gözlemlenerek biyo-mühendislik ve nanoteknoloji alanında umut verici bir çalışma alanı olarak benimsenmiştir. Bununla birlikte II-VI yarıiletkenlerinde özellikle ZnO çalışılmasıyla birlikte bilim ve teknoloji için son derece önemli alanlarda uygulanmaya başlanmıştır (Lee *et al.* 2006). Son birkaç yılda nano boyutta ZnO ile ilgili önemli araştırmalar yapılmakta ve nano-gözenek, nano-tel, nano-kemer, nano-halka, nano-çubuk ve nano-tüp gibi çeşitli morfolojileri içeren ZnO nano yapılar farklı metotlarla oluşturulabilmektedir. Bunlar arasında nano gözenekli ZnO bileşik yarıiletkeni yüksek yüzey hacim oranına sahip olmasının yanı sıra kimyasal ve fotokimyasal kararlılık, zengin yüzey kimyası ve doğasında olan diğer mükemmel özelliklerden dolayı yoğun olarak çalışılmaya başlanmış ve nanoelek

filtreler, kataliz, maskeleme ve gaz sensörleri gibi geniş ve özel uygulamalara sahip olduğu belirtilmiştir (Shen *et al.* 2009).

Yarıiletken materyaller üzerinde nano gözenekli yapıların elde edilmesi, spesifik özellik gösteren fonksiyonel materyaller oluşturmada bir alternatif yaklaşım olarak benimsenmektedir. Büyük yüzey alanı ve küçük boyutlardan dolayı nano gözenekli yapıdaki materyallerde ara yüzey kusurları ve yüzey kusurları gibi çok miktarda kusurlar oluşmaktadır ve bu kusurlar lüminesans merkezleri olarak davranabilmektedirler (Jeong *et al.* 2007). Özellikle II-VI bileşik yarıiletken ZnO, görünür dalgaboyu bölgesinde ve morötesi bölgedeki ihtiyaçlara cevap verebildiğinden dolayı oldukça cazip bir yarıiletken olmuştur (Greene *et al.* 2003). Yüksek kaliteli ZnO için görünür bölgede fotolüminesans (PL) şiddeti bant kenarı emisyonundan çok daha zayıftır. Buna karşın nano gözenekli yapıda ZnO yarıiletkenlerinde görünür emisyon şiddetinin çok daha güçlü olduğu belirlenmiş ve yarıiletken üzerinde oluşturulan nano yapıların bulk haldekenden çok daha özel uygulamalara sahip olduğu belirtilmiştir (Wang *et al.* 2007).

ZnO ince filmler boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri, yüzey akustik dalga aygıtları, yarıiletken hetero eklemler, saydam iletkenlik gibi değişik uygulama alanları için uygunluk gösterdiğinden dolayı teknolojik uygulamalar için oldukça caziptir. Bununla birlikte boya-sentezlenmiş güneş pilleri gibi önemli uygulamaların olabilmesi ve foton-akım dönüşümünün etkili olabilmesi için daha çok boya absorplayacak şekilde ZnO'nun büyük spesifik yüzey alanına sahip olması gerektiği ve bundan dolayı da ZnO'nun gözenekli yapıda olması gerektiği belirtilmiştir (Boa *et al.* 2002).

ZnO ince filmlerini üretmek için; sol-gel metot, püskürtme piroliz, metal organik kimyasal buhar depozisyon (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE), dc / rf sputtering, termal buharlaşma, spark proses, elektro kimyasal depozisyon ve anodik dağlama gibi birçok farklı metot kullanılmaktadır (Chang *et al.* 2002). Bununla birlikte gözenekli ZnO ince filmlerinin hazırlanması oldukça zor ve kısıtlıdır (Basu *et al.* 2008).

Elektrokimyasal anodizasyon, organik ve inorganik çözücüler, templating metot ve SAMs (Kendi kendine tek tabaka halinde büyüme) gözenek yapılar elde etmede kullanılan cazip teknikler olmuşlardır. Son on yılda kolloidal kristal şablonlama, biyoşablonlama ve emilsiyon damlatma şablonlama gibi şablonlama teknikleri gözenekli yapılar elde etmede yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Bartlett *et al.* 2002). İki ve üç boyutlu gözenekli ZnO ince filmler alümina ve üç boyutlu polystyrene opal şablonlama kullanılarak elektrodepozisyon yoluyla oluşturulabilmektedir (Yan *et al.* 2005).

Jiu *et al.*(2003) kopolimer jel template kullanarak nano gözenekli ZnO hazırlamışlar ve kopolimerde molaritenin etkisini ZnO üzerinde araştırarak çeşitli gözenek boyutlarında ve dağılımında gözenekli yapılar elde etmişlerdir (Jiu *et al.* 2003).

Abrarow *et al.* (2003) yapmış oldukları çalışmada püskürtme piroliz yöntemiyle ZnO büyütmüşler ve gözenekli opal içerisinde nano gözenekli ZnO yapılar elde etmişlerdir. PL karakterizasyonunda ZnO da yeşil luminesans olarak bilinen bölgenin pikinde azalma olduğu görülmüş ve bunu ZnO da oksijen boşlukları vasıtasıyla eşzamanlı emisyonun yasaklanmasından dolayı olduğunu ifade etmişlerdir (Abrarow *et al.* 2003).

Zhifeng *et al.*(2007) sol-gel metoduyla cam altlık üzerine ZnO büyütmüşler organik template olarak polyethylene glycol (PEG) kullanarak gözenekli ZnO ince filmlerini elde etmişlerdir. PEG kullanarak gözenek oluşturmuşlar ve geçirgenlik spektrumunun görünür bölgede %80 geçirgenlik verdiğini savunmuşlardır (Zhifeng *et al.* 2007).

Üç boyutlu mezo gözenek ZnO ince filmi hazırlamak ve güneş pillerinde uygulama alanlarını araştırmak için template olarak PS (polystyrene) kolloidal kristal kullanarak ZnCl<sub>2</sub>'nin DMSO çözeltisi içerisinde elektrokimyasal deposisyon yöntemiyle mezo gözenek ZnO filmleri elde edilmiştir (Wang *et al.* 2007).

Wang *et al.*(2007) basit ve ucuz bir yolla gözenek ZnO elde etmek için ZnS bantların oksidasyonu ile gözenekli ZnO elde etmişlerdir. 700<sup>0</sup>C tavlama sıcaklığında ZnS

tamamen ZnO dönüştüğünü ve kontrollü bir şekilde gözenekli yapılar elde edilebildiğini göstermişlerdir (Wang *et al.* 2007).

Zhang *et al.*(2005) gözenekli ZnO filmlerini ıslak kimyasal metotla elde edebilmişlerdir. İlk olarak, öncü madde olarak çinko hidroksit klorit hidrat ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanmışlar ve etilendiamin ( $((\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)$ ) ve  $\text{ZnCl}_2$  vasıtasıyla sentezini yapmışlardır. İkinci olarak bu öncü maddeyi bir fırına koyarak  $500^\circ\text{C}$ 'de tavlayıp gözenekli ZnO yapılar elde etmişlerdir.

Michaelis *et al.*(2005) yapmış oldukları çalışmada elektro deposizyon yoluyla surfaktant sodium laurylsulfate (SDS) içinde ZnO filmleri büyütüp bu çözeltiden etanolu uzaklaştırarak gözenek-ZnO yapılar elde etmişlerdir. SDS filmin büyütülmesinde ve film morfolojisinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermişler ayrıca ilerisi için kendi-kendine tek tabaka halinde büyüme metoduyla gözenekli yapılar oluşturulabileceğini belirtmişlerdir (Michaelis *et al.* 2005).

Liu *et al.*(2005) gözenekli ZnO ince filmlerini; elektrot olarak çinko nitrat sulu çözeltisini kullanıp gözenekli sıralı kalıp kullanarak ITO taban malzemesinin üzerini kaplayıp elektrod deposizyon yöntemiyle gözenekli ZnO filmler elde etmişlerdir. Gözenek oluşumundan sonra optik geçirgenlik spektrumun 500 nm üzerinde olduğunu ve %60 oranında yüksek geçirgenlik verdiğini belirtmişlerdir (Liu *et al.* 2005).

Lee *et al.*(2006) düşük sıcaklıklarda sulu bir çözelti kullanarak ITO taban malzemesi üzerine ZnO filmler büyütülen numune üzerine tavlama ve dağlama yaparak gözenekli yapılar elde etmişlerdir. Gözenekli ZnO yapıların yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve bu yapıların absorpsiyon, sensör ve güneş pilleri gibi çeşitli alanlarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Lee *et al.* 2006).

Jin *et al.*(2006) gözenekli kalıp kullanarak daldırarak kaplama metot yoluyla gözenekli ZnO ince filmlerini elde etmişlerdir. ZnO'in sol (kolloit) konsantrasyonu ve gözenekli

kalıp çözeltiye daldırma zamanının gözenekli ZnO ince filminin morfolojisi üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Jin *et al.* 2006).

Yan *et al.*(2005) üç boyutlu opal templatler kullanarak elektrodpozisyon yoluyla gözenekli ZnO ince filmler elde etmişlerdir. Üniform film morfolojisi ITO taban malzemesinin ve PS opal şablonların hidrofobisitesinden yararlanılarak elde edildiğini bildirmişlerdir (Yan *et al.* 2005).

Lirong *et al.*(2004) sol-gel metoduyla ZnO ince filmlerini büyütüp, büyütme sırasında ayıraç olarak sitrik asit ve başlangıç materyali olarak çinko nitrat kullanarak gözenekli ZnO yapılar elde etmişlerdir. Filmin kristal yapısı, morfolojisi, gözenek ve optik özelliklerini inceleyip ZnO filminin BET yüzey alanının  $27.57 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğunu ve görünür bölgede %85 yüksek bir geçirgenlik verdiğini ayrıca optik bant aralığının 3,25 eV. olduğunu belirtmişlerdir (Lirong *et al.* 2004).

Chen *et al.*(2006) nano gözenek ZnO ince filmlerinin elektrodpozisyonu ve güneş pilleri için uygulama alanlarını araştırmışlar ve belirli potansiyel altında polyvinylpyrrolid (PVP) çözeltisi içeren sulu bir çinko nitrat çözeltisinden katodik elektrodpozisyon yöntemiyle tanecik büyüklüğü 20-40 nm olan nano gözenekli ZnO filmlerini elde etmişlerdir (Chen *et al.* 2006).

Basu *et al.*(2008) elektrokimyasal anodizasyon yoluyla ZnO ince filmlerini oda sıcaklığında büyütmüşler çeşitli molar konsantrasyonlarda oxalic asidin kristal boyutuna ve gözenek boyutuna etki ettiğini belirtmişlerdir. Oda sıcaklığında nano gözenekli ZnO ince filminin bant aralığının 3,25 eV. den 3,87 eV' değiştiğini ve bu yapıların kuantum tuzaklama etki gösterdiğini belirtmişlerdir (Basu *et al.* 2008). Dong *et al.*(2007) bioinspired templating tekniğini kullanarak gözenekli ZnO yapılar elde etmişler ve bio template ESM (eggshell membrane) kullanıldığında gözenek yarıçapının ve gözenek dağılımının sıcaklık ve pH bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir (Dong *et al.* 2007).



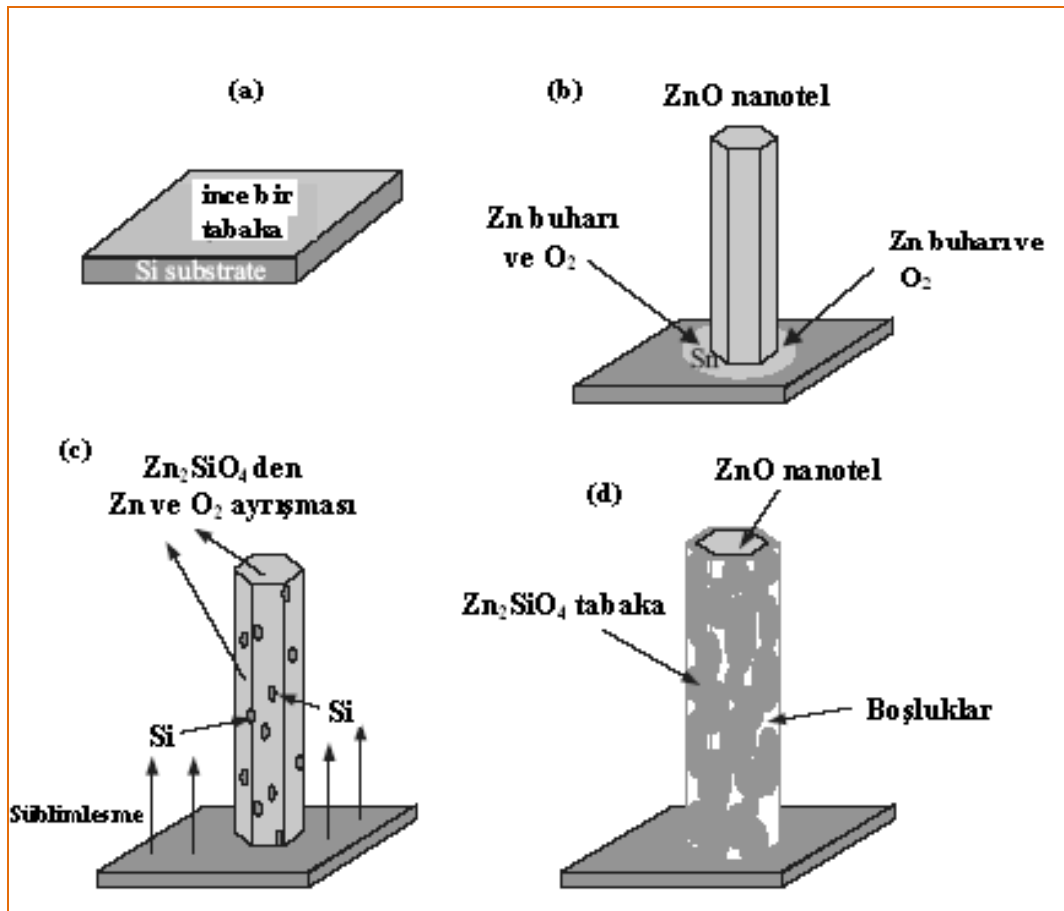
Zhi-Tao *et al.*(2007) HF çözeltisine bağlı olarak silisyum taban malzemesi üzerinde gözenekli yapılar elde etmişler ve buhar fazı taşıma yöntemini kullanarak ZnO filmlerini silikon taban malzemesi üzerine büyütme yapmışlardır. Gözenek-Si taban malzemesi üzerine ZnO büyüttükten sonra; teorik analizinde düşük voltajlar için kuantum tünelleme yüksek voltaj için ise termoiyonik prosesin baskın olduğunu belirtmişlerdir (Zhi-Tao *et al.* 2007).

Jens Reemts ve Achim Kittell elektrokimyasal deposizyon metoduyla ZnO ince filmlerini büyütmüşler ve sodyum dodecyl sülfat (SDS) ile etkileşime bırakarak gözenekli yapılar elde etmişlerdir (Reemts and Achim Kittell 2007).

Wang *et al.*(204) yapmış oldukları çalışmada bir gözenekli polikarbonat perde içinde elektrokimyasal büyütme yöntemiyle gözenekli ZnO nanoyapılarını elde etmeye çalışmışlardır. Uygun kimyasalları kullanarak dağlama yöntemiyle numune yüzeyi aşındırarak ve yüksek enerjili parçacıkları kullanarak nanometrik gözenekler elde ettiler. Gözenekli ZnO elde edebilmek için potasyum klorür elektrolitik çözeltisi kullanıldı. Klorür içeren sulu çözelti içerisine 0,1M potasyum klorür ve 5mM çinko klorür karıştırıldı. Hidrojen peroksit derişimi 5 mM için ve %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek hazırlandı. Elektrokimyasal banyo tamamen nötrale yakın bir ortamda yapılarak gözenekli ZnO elde etmiş oldular.

Şekil 1.4.de yüksek gözenekli ZnO nanoyapıların büyütölme mekanizmalarından birinin şematik olarak gösterimi verilmiştir. Taban malzeme üzerine katalizör biriktirilmeye başlanmasıyla ve kaynak materyallerden oksijen ve çinko buharı sağlanarak ZnO nanoyapılar oluşturulmuştur. Yüksek sıcaklık bölgelerinde, ZnO nanoyapılar 600 °C sıcaklıkta dar bir taban malzeme üzerine O<sub>2</sub> ve Zn buharı olarak ayrıştırılabilmektedir. Wang *et al.* yapmış oldukları çalışmada nanoyüzey üzerine çok çabuk bir şekilde birikebilen silikon taban malzemesinden Si-O buharlaştırarak ZnO örgüsü içerisine düfize etmişlerdir. Bunun sonucunda Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> oluşturulmuştur. Si'un elektronegatifliği 1.9 ve ZnO'nun ise 1.65 olup birbirine oldukça yakın değerdendir. Buna ilave olarak Si ve Zn'nin atomik büyüklükleri 0,117 ve 0,133 nm olup birbirleri ile kıyaslanabilir

seviyededirler. Ayrıca ZnO ve SiO buharları çok çabuk bir şekilde birleşerek  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ( $2\text{ZnO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) oluşturabilmektedir (Şekil 1.4 a,b).  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  tabakası ara yüzeylerdeki örgü uyumsuzluğunu azaltabilmek için ZnO ile epitaksiyel bir uyum gösterme eğilimindedir (Şekil 1.5 c).  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  bileşiği ZnO yüzeyi üzerinde kendine has gözenekler oluştururlar, fakat büyük örgü uyumsuzluğundan dolayı sürekli tek kristaller oluşturmazlar.  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  bileşiği belirli sıcaklıklarda büyütülen ZnO dan çok daha kararlı ve sağlamdır. Bununla birlikte ZnO yüzeyinde  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  bileşiği ile kaplı olmayan açık bölgeler bulunmaktadır (Şekil 1.4 d). Açık bölgelerden ZnO'nun buharlaştırılmasıyla nanoyapı içinde gözenekler oluşturulabilir. ZnO'nun süblimleşmesi ve  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 'ün büyütülmesi eş zamanlı olarak yapılması ile yüksek gözenekli ZnO nanoyapılar elde edilmiştir (Wang *et al.* 2004).



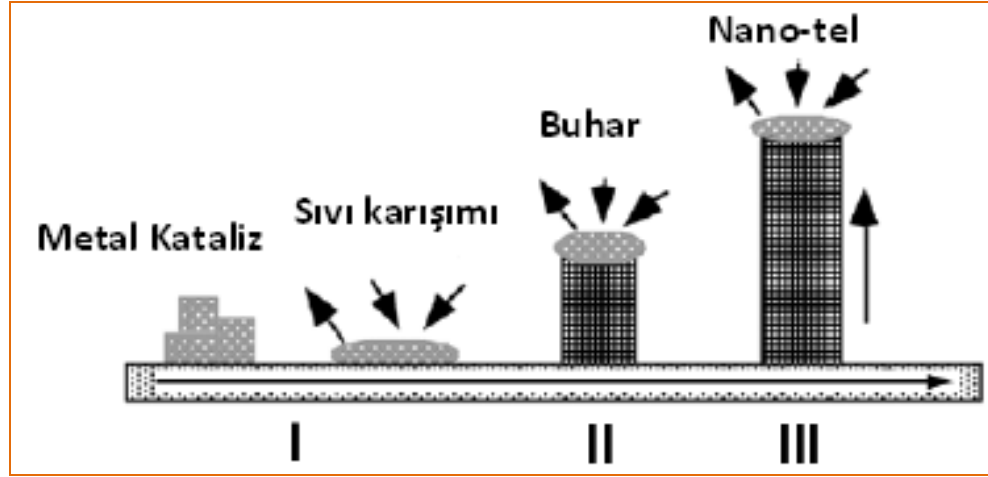
**Şekil 1.4** Gözenekli ZnO nanoyapıların büyütülme mekanizmasının şematik bir gösterimi

### 1.2.3. ZnO nano-teller (ZnO nanowires)

Nanoyapıda ZnO materyali optik, elektronik ve fotonik uygulamalarda üstün verim göstermesinden dolayı, bilim dünyasında geniş ölçüde araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, nano-tel ve nano-çubuk gibi bir boyutlu (1D) materyaller nanoteknoloji ve nanobilimin en önemli araştırma alanlarından biri olmuştur. Nanoyapıda büyütülen materyallerin boyutunun azalması ile yeni tür mekanik, elektrik, kimyasal ve optik sonuçlar göstermeye başlamışlardır. Nano boyutta materyal ile farklı sonuçlar elde edilmesinin sebebi olarak yüzey yapısı ve kuantum tuzaklanma etkisi olarak gösterilmiştir. Nano-tel gibi 1D yapılar, bir boyutta sınırlandırılmış objelerin taşınmasında ideal bir sistem ve çalışma alanı olarak değerlendirilmiştir (Wan 2006). Nano-teller yarıçapları uzunluklarından çok küçük olan nano parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Nano-teller tipik olarak 10–100 nm yarıçapına ve 20  $\mu\text{m}$  üzerinde uzunluğa sahip yapılardır. Nano-tellerin yarıiletkenlerden yalıtkanlara kadar geniş bir materyal grubuyla üretimi yapılabilmektedir. Nano-tel yapılar nano-çubuk, nano-safir gibi nano parçacıkların aksine nano-tellerin boyları oldukça uzundur (uzunluk  $\gg$  yarıçap). Bu uzunluk nispeten mikron ve mikron altı aygıtların oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Gu *et al.* 2006). Nano-tellerin yüksek anizotropi özelliği, spesifik uzaysal yönlerde ışığı ve elektriğin ilerlemesinde kolaylıklar ve avantajlar sağlamaktadırlar. Buna ilave olarak, nano-teller diğer düşük boyutlu sistemlerden farklı olarak, iki kuantum tuzaklanma (sınırlama) yönüne sahiptir fakat; elektriksel iletkenlik için bir sınırlandırılmamış yön kullanılabilmektedir. Bu durum nano-tellerin tunelleme taşınması yerine elektriksel iletim uygulamalarında kullanılmasına izin vermektedir (Bhushan 2007).

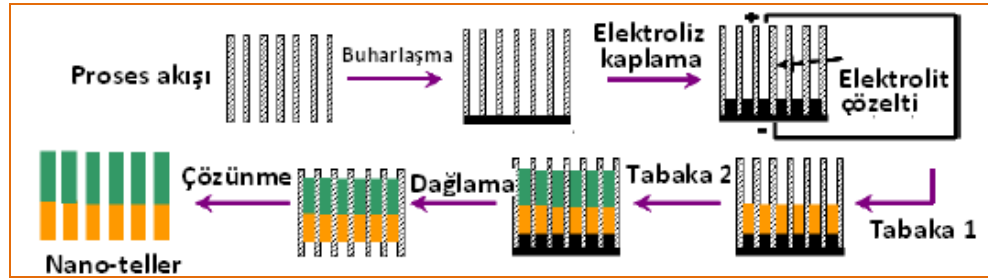
Nano-tellerin büyütülmesi, kimyasal buhar deposizyon (CVD), metal-organik kimyasal buhar deposizyon (MOCVD), fiziksel buhar deposizyon (PVD), hidrotermal metot, buhar-sıvı-katı sentez metodu (VLS) ve template-tabanlı sentezleme gibi pek çok büyütme tekniği kullanılarak yapılmaktadır (Yang *et al.* 2007). VLS tekniği ile nano-tellerin büyütülmesinde, taban malzeme üzerine nano-tellerin büyütülebilmesi için gaz halinde reaktant ve sıvı ya da eriyik kataliz arasında kimyasal reaksiyonun

gerçekleşmesi gerekmektedir (Şekil 1.5). VLS metodu, yüksek saflıkta ve tek kristal nano-tellerin büyütülebilmesi için cazip bir teknik olarak kabul edilmektedir (Wu *et al.* 2001).



Şekil 1.5. ZnO nano-tellerin VLS tekniğini ile büyütülmesinin şematik diyagramı

Elektrodepozisyon metodu ile nano-teller genellikle nano gözenekli filmler içerisinde doğrudan büyütülmektedirler (Şekil 1.6). Nano gözenekli filmler dağlama yöntemiyle ya da anodik elektrokimyasal metotla oluşturulduktan sonra termal veya püskürtme metotla nano-teller olarak büyütülmektedirler (Ji *et al.* 2003).



Şekil 1.6. Elektrodepozisyon metoduyla nano gözenekli yapılar üzerine elde edilen nano-tellerin şematik gösterimi

Elektrospin metodu polimerik nano-tellerin elde edilmesinde en etkili metot olarak kabul edilmektedir. Diğer büyütme metotları ile kıyaslandığında elektrospin metodu ile

son derece uzun boyutta nano-teller elde edilebilmektedir ve diğer tekniklere göre daha kontrollü büyüme gerçekleştirilmektedir (Gibson *et al.* 1999).

He *et al.*(2006) yapmış oldukları çalışmada, p-tipi Si üzerine VLS metoduyla ZnO nano-teller büyüterek elektrik ve foto-elektrik özelliklerini incelemişlerdir. Nano-teller ile oluşturulan nano-foto diyotların yüksek duyarlılığa ve UV ışık ile seçiciliğe sahip olduklarını göstermişlerdir (He *et al.* 2006).

Huang *et al.*(2001) yapmış oldukları çalışmada, yarıiletken nano-teller büyüterek oda sıcaklığında kızıl ötesi nano lazerleri elde etmişlerdir. Buhar depozisyon tekniğiyle safir üzerine 20150 nm yarıçapında ve 10 µm uzunluğunda ZnO nano-tellerin büyüterek optiksel sonuçlarını incelemişlerdir. Kimyasal kararlılığı ve bir boyutlu yapısı ile nano-teller, oda sıcaklığında lazer ışığı kaynakları için ideal yapılar oldukları belirlenmiştir (Huang *et al.* 2001).

#### **1.2.4. ZnO nano-çubuklar (ZnO nanorods)**

ZnO yarıiletken materyali geniş bant aralığına sahip olması ve yüksek eksiton bağlanma enerjisinden dolayı yarıiletken teknolojisinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Bununla birlikte, nano-tel, nano-şerit, nano-tüp, nano-çubuk gibi çok farklı morfolojilerde büyütülebildiğinden dolayı, ZnO nanobilim ve nanoteknoloji dünyası için en zengin yarıiletken materyal olarak kabul dilmektedir. Bu nanoyapılar arasında nano-çubuk yapılar yüksek yüzey alanına sahip olması, düzenli ve homojen büyütülebilmesi ve sahip olduğu mümkün kuantum tuzaklanma etkisinden dolayı son yıllarda yoğun olarak araştırılmaya başlanılmıştır (Fuge *et al.* 2009). Son yıllarda çözelti tabanlı büyüme teknikleri ile büyük yüzey hacim oranına sahip nano-çubuk yapıların taban malzeme üzerine kolay ve ucuz olarak büyütülebilmesi, nanoteknoloji uygulamalar için önemli bir avantaj olarak kabul edilmiştir (Choy *et al.*2003). Yujin Chen *et al.*(2006) yapmış oldukları çalışmada, 15nm'den daha kısa ZnO nano-çubuk yapıları sonokimyasal büyüme metoduyla sentezlemişler ve sensör uygulamalarında nano-çubuk yapıların mükemmel sonuçlar verdiğini açıklamışlardır (Chen *et al.* 2006).

Heo *et al.*(2004) yapmış oldukları çalışmada, altın kaplı  $Al_2O_3$  taban malzeme üzerine ZnO nano-çubuk yapılar büyütürken elektron taşınma özelliklerini incelemişlerdir. Tek kristal ZnO nano-çubukların akım-voltaj karakteristiğini hem sıcaklık hemde gaz ortamına bağlı olarak ölçmüşlerdir. Nano-çubuk yapıların iletkenliğinin büyüme öncesi tavlama işlemine bağlı olarak değiştiğini göstererek akım şiddetinin arttığını rapor etmişlerdir (Heo *et al.* 2004).

Sun *et al.*(2008) yapmış oldukları çalışmada, hidrotermal metotla ZnO nano-çubukları Si taban malzeme üzerine düşük sıcaklıklarda ( $90^0C$ ) büyüttüklerini açıklamışlardır. ZnO nano-çubukların oda sıcaklığında mükemmel UV emisyonu sahip olduğunu fotoluminesans ölçümlerinden göstermişlerdir (Sun *et al.* 2008).

He *et al.*(2009) yapmış oldukları çalışmada, ZnO nano-çubuk yapıları elde ederek boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde elektron taşınma ve rekombinasyon özelliklerini incelediklerini rapor etmişlerdir. Hücre içerisinde rekombinasyon proseslerinin, nano-çubuk yapılar üzerinde yüzey tuzaklarının ekponansiyel dağılımıyla meydana geldiklerini açıklamışlardır (He *et al.* 2009).

Harnack *et al.*(2003) yapmış oldukları çalışmada, ZnO nano-çubukları ıslak-kimyasal metot yöntemiyle sentezlediklerini ve elde edilen nano-çubukların 200-300 nm uzunlukta ve 15-30 nm yarıçapında kontrollü olarak büyütülebildiklerini açıklamışlardır. ZnO nano-çubukların akım-voltaj karakteristiklerinin non-lineer ve asimetric olduklarını bildirmişlerdir (Harnack *et al.* 2003).

Cho *et al.*(2009) ıslak kimyasal metotla ZnO nano-çubuk yapıları 20 nm yarıçapın altında büyütmüşler ve yüksek yüzey hacim oranına sahip bu yapıların fotokatalitik aktiviteler için uygun olduğunu göstermişlerdir (Cho *et al.* 2009).

### 1.2.5. ZnO nano-çiçekler (ZnO nanoflowers)

Şekil, boyut ve morfoloji nanomateriyallerin özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Metalik ya da yarıiletken materyallerin üç boyutlu (3D) oluşturulması, ileri seviyede nanoelektronik ve nanooptoelektronik uygulamalar için önemli avantajlar oluşturduğu belirtilmiştir (Chen *et al.* 2004). ZnO nano-çiçek yapılar, üç boyutlu yapısı, geniş ve direkt band aralığına sahip olması, büyük yüzey hacim oranı ve yeni yüzey kimyasal özelliklerinden dolayı nanoelektronik, nanosensörler, nanooptoelektronik ve boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri için oldukça cazip yarıiletken yapılar olarak belirtilmiştir (He *et al.* 2009). ZnO nano-çiçek yapılar genel olarak hidrotermal metot ile büyütülmektedir. Whab *et al.*(2007) çinko asetat ve sodyum hidroksit kullanarak 90 °C’de hidrotermal metotla ZnO nano-çiçek yapıları sentezlemişlerdir. ZnO nano-çiçek yapıların yaklaşık 2–4µm boyuta sahip olduklarını ve film yüzeyine homojen olarak büyütülebildiklerini rapor etmişlerdir (Whab *et al.* 2007).

Shao *et al.*(2008) ZnO nano-çiçek yapıları, çinko klorit ve amonyum çözeltilerini kullanarak hidrotermal metot ile nano-tabaka dallar oluşturarak sentezlemişlerdir. Tabak inceliğinin yaklaşık olarak 150–200 nm olduğunu ve yüzeyde 30µm boyutuna kadar nano-çiçek yapıları sentezlediklerini açıklamışlardır (Shao *et al.* 2008).

Pan *et al.*(2005) yeni tip nano-çiçek yapısında ZnO nanoyapıları solvetermal metotla basit ve ucuz olarak büyüttüklerini açıklamışlardır. Nano-çiçek yapılar, çok ince ve üniform hegzagonal ZnO nanotabakaların bir araya gelmesi ile oluşturulmuştur. Oda sıcaklığında optik fotoluminesans ölçümleri ZnO nano-çiçeklerin oldukça güçlü UV bant kenarı emisyon ve asimetric bant profiline sahip oldukları rapor edilmiştir (Pan *et al.* 2005). Umar *et al.*(2005) yapmış oldukları çalışmada, ZnO nano-çiçek yapıları CFCVD metoduyla Si taban malzeme üzerine farklı yönelimlerde büyütmüşlerdir. TEM görüntüleri ve XRD karakterizasyonu, ZnO nanoçiçeklerin hegzagonal wurtzite yapıya sahip olduklarını ve [0001] tercihli c-eksen yöneliminde büyüdüklerini göstermişlerdir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pilleri (DSSCs)

Güneş pilleri, fotovoltaik (PV) enerji dönüşümünde ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren temel aygıtlardır. Fotovoltaik güneş pilleri karbondioksit yaymaksızın güneş enerjisini direkt elektrik enerjisine dönüştürdüğü için temiz elektrik enerjisi sağlamaktadır. Güneş enerjisi sınırlı değildir ve tüm insanlık tarihi boyunca özgürce kullanılabilir. Güneş pilleri olarak çoğunlukla yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Enerji dönüşümü, taşıyıcı yüklerin ayrışması ile yarıiletkende elektron-boşluk çifti meydana getiren ışık enerjisinin soğrulması ile gerçekleşmektedir. Bir p-n eklemi çoğu durumda taşıyıcı yükleri ayırmada kullanılabilir. Fotovoltaik enerji dönüşümü için yarıiletkenlerin temel özellikleri, geleneksel p-n eklemli güneş pillerinin temel ilkeleri ve aynı zamanda güneş pillerinin yeni tiplerini geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Nano-kristal materyallerin kullanılmasıyla geleneksel güneş pilleri konsepti sonlandığı ve nano-kristal materyallere dayanan güneş pilleri ile geleneksel güneş pillerinin kıyaslandığında karmaşık durumlar ve temel olayların varlığı yeni tip güneş hücrelerinin gelişmesine yol açmıştır.

Son yıllarda bulk silisyum güneş pilleri yerine bileşik yarıiletkenler ve silisyum ince film tabanlı güneş pillerinin kullanılması aktif olarak çalışılmaktadır. Fakat güneş pilleri halen daha kamu elektrik üretimi ile rekabet edemeyecek kadar pahalıdır. 2004 yılında Yeni Enerji ve Endüstriyel Gelişim Organizasyonu (NEDO), Japonya endüstri ve ekonomi bakanı 2030 da PV modüllerin maliyetinin 50 yen/W olarak hedeflendiğini duyurdu. PV enerji üretimi 2030 yılında yerleşim yerlerindeki elektrik tüketiminin yaklaşık %50'sini sağlayabilecek (yaklaşık olarak toplam enerji tüketiminin %10). Fakat geleneksel teknolojiyle bu hedefe ulaşmanın zor olacağı belirtilmektedir. Güneş pillerinin maliyetinin azaltılması ve enerji dönüşümü veriminin artırılması için önemli fikirlerden biri, güneş pillerinde nanoyapıdaki materyallerin kullanılması, yani nanoteknoloji kullanılmasıdır.



Güneş pillerinde enerji dönüşümü ışığın soğrulmasıyla yarıiletken elektron boşluk çiftlerinin oluşması ve bir iç elektrik alan tarafından elektron ve boşlukların ayrılmasından ibarettir. İki elektrot tarafından bir araya getirilen taşıyıcı yükler, iki uç harici bağlandığı zaman bir fotoakıma sebep olurlar. Bir direnç yükü iki kutba bağlandığı zaman, taşıyıcı yüklerin ayrışması potansiyel bir fark oluşturur.

Yeryüzü uygulamalarında kullanılan güneş pillerinin çoğu bulk-tipi tek ya da çok kristal silisyum güneş pilleridir. Tipik hücre yapısı, kalın bir p-tipi altlık üzerine (yaklaşık 300  $\mu\text{m}$ ) ince bir n-tipi tabakadan (1 $\mu\text{m}$ 'den daha az) oluşmaktadır. Fotonlarla uyarılmış elektron ve boşluklar iç elektrik alan tarafından ayrılmış ara yüzeyde uzay yük bölgesine difüzyon olurlar. Etkin yük ayrışması kristal silisyumda elektron ve boşlukların uzun difüzyon süresinden kaynaklanmaktadır. Güneş pilleri modüllerinin üretim maliyetinin azaltılması amaçlanmasına rağmen, geleneksel metotlar kullanılarak üretilen güneş pillerinde daha yüksek verimin elde edilmesi ve maliyetin azalması beklenilmemektedir. Ayrıca elektronik endüstrisi büyük ölçüde silisyuma bağlı olmasına rağmen, yakın gelecekte yüksek saflıkta silisyum hammaddesinin azalacağı öngörülmektedir. Bu yüzden güneş pillerinin araştırılması ve geliştirilmesi düşük ürün maliyeti, yüksek dönüşüm verimliliği ve düşük hammadde tüketimi gerektirmektedir. Bu amaca ulaşmak için en önemli fikir bulk materyaller yerine nanoyapıdaki materyallerin kullanılmasıdır. Güneş pillerinde nanoyapıların kullanılması sebebi aşağıdaki gibi üç kategoriye ayrılmaktadır.

- a) Geleneksel güneş pillerinin performansını geliştirmek,
- b) Düşük enerji tüketimi ve düşük ürün maliyeti ile yüksek dönüşüm verimi elde etmek,
- c) Geleneksel p-n eklemli güneş pillerinin teorik sınırından daha yüksek dönüşüm verimliliği elde etmek.

### 2.1.1. Güneş pilleri uygulamaları için boya ile duyarlı hale getirilmiş nanoyapıda ZnO elektrotlar

Nanoyapıda metal oksit film tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri, düşük üretim maliyeti, kararlı yapısı ve kolay üretilebilirliğinden dolayı son yıllarda oldukça cazip hale gelmişlerdir. Oksit yarıiletken materyaller çözültide yüksek kararlılığa sahiptirler. Bununla birlikte, kararlı oksit yarıiletkenler nispeten geniş bant aralığına sahip olduklarından dolayı ışığı absorplayamazlar. ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> gibi geniş bant aralıklı oksit yarıiletkenlerin organik boya gibi foto-duyarlayıcılar ile duyarlaştırılması sonucu ışığın absorplanması, son yüzyılda fotoğraf teknolojisinin gelişmesinde araştırılmış ve son yıllarda güneş pilleri uygulamalarında yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Duyarlaştırma işlemi, foto-duyarlayıcıların yarıiletken ince film yüzeyine adsorplanarak bu yüzeyde ışığın soğrulması ve uyarılan elektronların, yarıiletken elektrotun iletkenlik bandına enjeksiyonunu içermektedir. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde en yüksek verim %10 ile TiO<sub>2</sub> yarıiletken tabanlı nano-kristal yüzeylerin rutenyum kompleksi boyalar ile duyarlaştırılması sonucu elde edilmiştir. Buna karşın, TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninde, elektronlar ve diğer oksitlenen boya molekülleri arasındaki rekombinasyonundan dolayı enerji kayıpları foton-akım dönüşüm veriminin artırılmasını sınırlandırmaktadır. ZnO; geniş bant aralıklı yarıiletken olması, enerji bant yapısı ve fiziksel özelliklerinin TiO<sub>2</sub> ile benzer olmasından dolayı DSSC teknolojisinde yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. ZnO yarıiletkeninin elektron mobilitesi ( $1000 \text{ cm}^2\text{Vsn}^{-1}$ ), TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninin mobilitesinden ( $0.1\text{--}4 \text{ cm}^2\text{Vsn}^{-1}$ ) çok büyük olmasından dolayı elektron transferi için TiO<sub>2</sub> yarıiletkenine göre çok daha uygun yapıya sahip olması, ZnO yarıiletkeninin DSSC uygulamalarında oldukça cazip bir yarıiletken olarak kabul edilmesini sağlamıştır.

### 2.1.2. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilinin yapısı

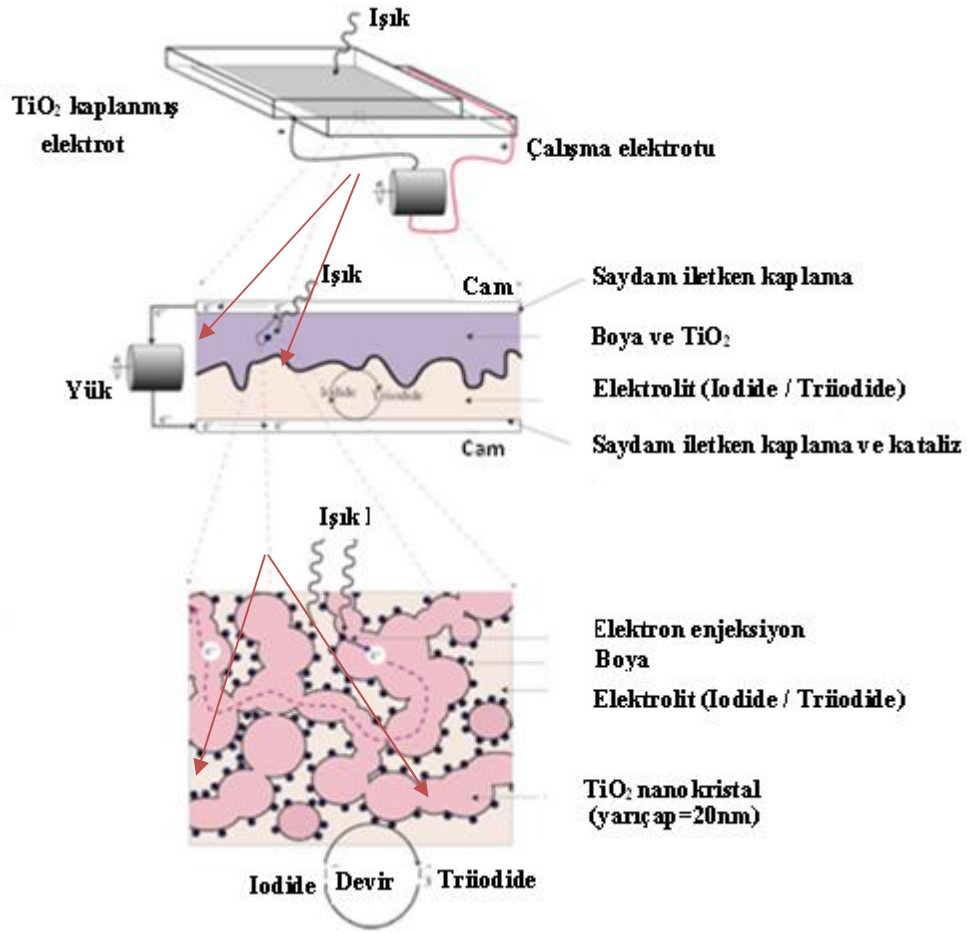
DSSC'lerin ışığı elektriğe dönüştürme mekanizması geleneksel güneş pillerinden oldukça farklıdır. Geleneksel güneş pillerinde, silisyum hem foto-elektron kaynağı hem de elektriksel yükleri (elektron ve boşluk) ayırmak için potansiyel engeli olarak hareket

eder. Bununla birlikte DSSC'ler de foto-elektronlar ışığa duyarlı boyalar tarafından sağlanır ve yarıiletken ince filmler ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) yükleri ayırmak için sıvı elektrot ile çalışırlar. Gratel'in DSSC sistemi üç ana bileşen içermektedir:

- a)** Anot olarak saydam iletken FTO ( $\text{F:SnO}_2$ ) altlık ve  $\text{TiO}_2$  gibi geniş bant aralıklı yarıiletken bir film,
- b)** Yarıiletken üzerine absorplanmış organik boya moleküllerinin tek tabakası,
- c)** Saydam iletken oksit (TCO) tabakaya doğru yayılmış  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  redoks çiftini içeren sıvı elektrolitin ince tabaka ile ayrılması (Şekil 2.1). Son olarak sistemin ön ve arka kısımlarında elektrolitin sızmasını engellemek için kapatılması şeklinde verilmiştir (Zhang 2007).

Yüksek güneş pili performansı için, numune düşük tabaka direncine ve yüksek saydamlığa sahip olması gerekir. Buna ilave olarak, tabaka direnci numunenin tavlama ve büyütme sıcaklıklarından bağımsız olması gerekir. Saydam iletken oksit (TCO) materyallerden ITO taban malzemesi oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. ITO taban malzemesi düşük dirence sahip olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda direnci önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle DSSC uygulamaları için genelde FTO ( $\text{F:SnO}_2$ , flor katkılı kalay oksit) TCO materyali kullanılmaktadır. Karşıt elektrot olarak Pt kaplı FTO taban malzemesi ( $\text{Pt:FSnO}_2$ ) kullanılmaktadır. Karşıt elektrot ile çalışma elektrotunu birbirine bağlayan iletken malzemelerde tutucu malzemeler olarak kullanılmaktadır. Elektrolit olarak ise iyodür/triiyodür ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ) redoks çifti kullanılmaktadır. Yarıiletken yüzeyi duyarlaştırmada kullanılan boya, kullanılan yarıiletkenin türüne ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) göre değişiklik arz etmektedir. Şu ana kadar en yüksek verim;  $\text{ZnO}$  yarı iletkeni için N719 rutenyum kompleksi boyasından (%5),  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeni için ise N3 (%10) ve

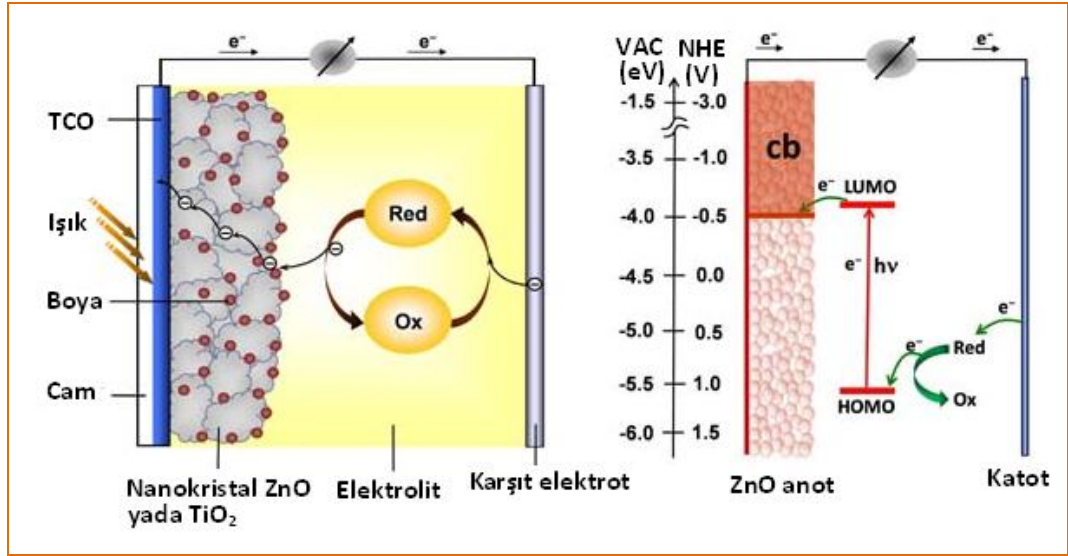
Z907 (%11) boyalarından elde edilmiştir. Fabrikasyon işleminden sonra elektrotun dolumu için ortası boşluk olan karşıt elektrot, Al kaplı termal plastikte kapatılmaktadır.



**Şekil 2.1.** Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin (DSSCs) şematik yapısı

### 2.1.3. DSSC'in çalışma prensibi

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin çalışma ilkesi Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Sistemin kalbi, TCO taban malzemeler üzerine büyütülmüş nano-kristal yarıiletken tabakadır. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerini oluşturan yarıiletken materyallerin yükseltgenme (HOMO) ve indirgenme (LUMO) enerji seviyeleri, elektron akışının istenilen yönde ve istemli olarak gerçekleştirilmesine uygun olarak belirlenmelidir. DSSC'de foton akım dönüşümü aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmektedir.



**Şekil.2.2.** DSSC'lerin çalışma prensibi ve enerji diyagramının şematik gösterimi

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin çalışması, ışığın nano kristal ZnO aktif tabaka üzerine adsorplanmış olan boya molekülleri tarafından soğrulması ile gerçekleşmektedir. Güneşten gelen ışık hücre içerisine girerek TCO cam altlık ve ZnO arasından geçer ve boya moleküllerine çarpar. Işığı soğuran boya uyarılmış hale geçmektedir.



Uyarılan boya molekülleri bir elektronunu çinko oksidin iletkenlik bandına içerisine direkt olarak enjekte etmektedir. ZnO yarıiletkeninin iletkenlik bandına enjekte edilen elektronlar, nano kristal yapılı yüzeyden ilerleyerek TCO elektrota ulaşmakta ve buradan da dış devreye geçerek karşıt elektrota (Pt: F:SnO<sub>2</sub>) ulaşmaktadırlar. Bu adım elektron enjeksiyon işlemi olarak tanımlanır (Kato *et al.* 2004).



Elektronlarını ZnO'nun iletkenlik bandına iletilmesiyle oluşan boya katyonları, redoks çifti içeren elektrolit (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) tarafından nötral hale indirgenmektedir. Yükseltgenen

elektron ise dış devre üzerinden karşıt elektrotta gelen elektron tarafından indirgenmektedir. Sonuç olarak, tükenmekte olan boya, iyodür / triiyodür elektrolit çiftinden sağlanan elektronlar ile yeniden üretilmektedir. Boya molekülleri iyodür elektrottan bir elektron alır ve triiyodür içerisine oksitlenir.



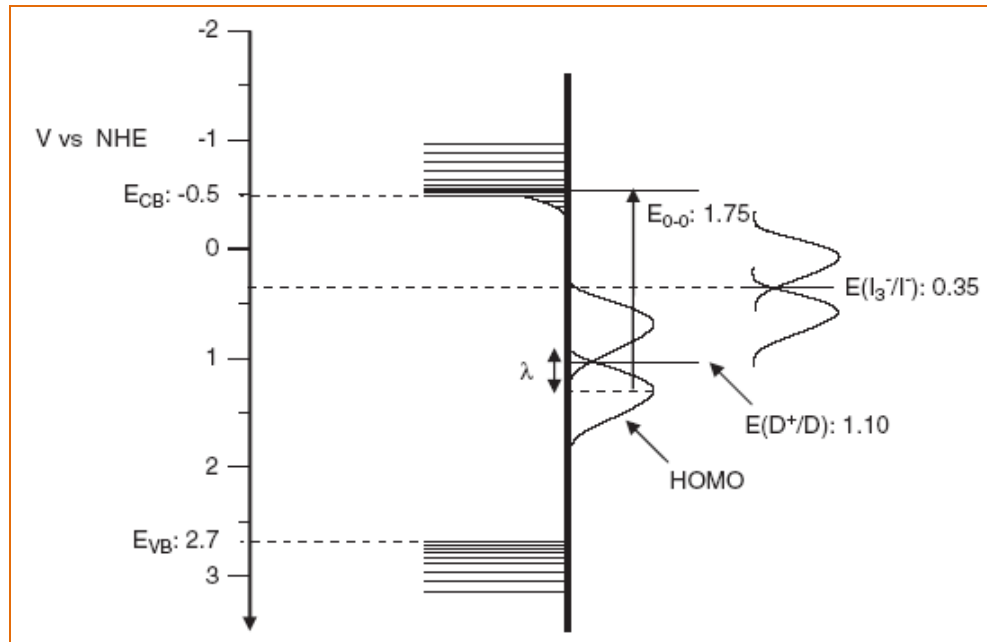
Bu adım komşu moleküllerin foton absorplayabilmesi için geçen zamanla kıyaslanabilir bir zaman içerisinde olur. Bu olay da yeniden oluşum prosesi olarak tanımlanır (Gratzel 2005). İyodür, dış çevrim tamamladıktan sonra elektronların yeniden dahil edilmesiyle çalışma elektrotunda triiyodürün çevrimi (dönüşüm) ile yeniden oluşturulur



Düşük dirençli elektron transferi için çalışma elektrotu katalizör olarak görev yapan Pt ile kaplanır (Goetzberga *et al.* 2003) ve bunun sonucunda sürekli bir kimyasal dönüşümden zarar görmeksizin ışıktan elektrik enerjisi üreten aygıtlar elde edilmektedir.

Boya, yarıiletken ve redoks elektrolit arasındaki enerji seviyeleri, boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin performansı için son derece önemlidir. Yüksek verimde DSSC için, boya molekülleri yarıiletken yüzeyine gelen güneş ışığının büyük bir kısmını soğurması gerekmektedir. Boya moleküllerinin, en düşük işgal edilmemiş moleküler orbitaller (LUMO) ve en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitaller (HUMO) arasındaki enerji farklılığı bu açıdan önemlidir. Küçük boşluklarda daha çok boya absorplanacağı belirtilmektedir. Yarıiletkenin iletkenlik bandına boya moleküllerinden uyarılmış elektronların daha iyi enjeksiyonu için, iletkenlik bandı seviyeleri ile boya moleküllerinin uyarılmış hal seviyeleri arasında iyi bir kaplama olması ve oksitlenmiş boya ile enjekte edilen elektronların rekombinasyonunun engellenmesi gerekmektedir. Oksitlenen boya ve indirgeyici arasında elektron transferi için itici kuvvetler yeterli olmalıdır. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde maksimum voltaj, redoks

potansiyeli ve iletkenlik bant kenarı arasındaki potansiyel farklardan elde edilmektedir. Boya ile duyarlı hale getirilmiş nanoyapıda ZnO tabanlı güneş pillerinin, N719 ve  $I/I_3$  ile girişim diyagramı Şekil 2.3’de verilmiştir. Çözeltide enerji hallerinin enerji-seviyeleri dağılımı, şekildeki diyagramda Gaussian dağılımı olarak gösterilmektedir. Boya moleküllerinin elektronik uyarılması, temel enerji seviyesi dağılımında ortalama enerji seviyeleri kadardır. HOMO, yeniden organize edilen enerji ( $\lambda$ ) ve boyaların oksitlenmiş potansiyeli ile tahmin edilmektedir.  $E_{0-0}$  geçişleri, emisyon spektrumundan ve soğurmanın yakalanmasının normalizasyonu ile belirlenmektedir.

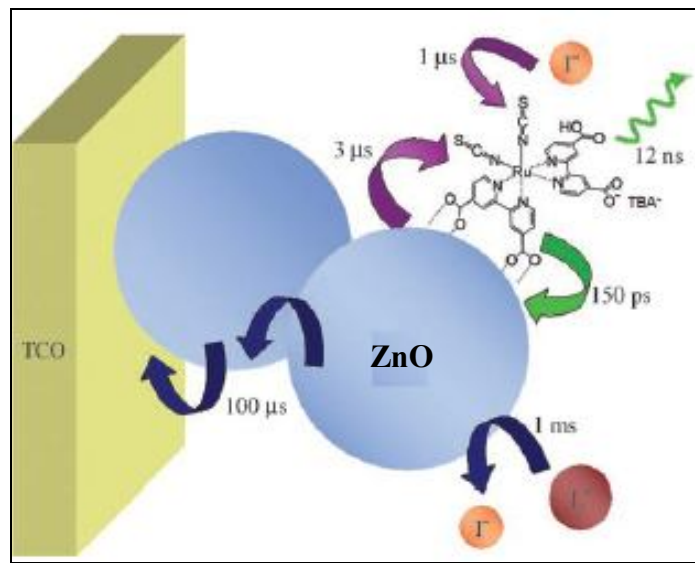


**Şekil 2.3.** ZnO, N719 ve  $I/I_3$  elektrolitinin güneş pillerindeki girişiminin şematik diyagramı

#### 2.1.4. ZnO nano-kristal tabanlı DSSC’de elektron transfer kinetiği

Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri teknolojisinin ilerlemesi ve çalışma mekanizmasının anlaşılması için, yük hareketinin dinamik ve kinetiği pek çok araştırma grupları tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Elektron transferi ve boşluk geçişi, farklı (hetero) ara yüzeylerin kompleks yapısından dolayı tam olarak açıklanamamaktadır. Kinetik reaksiyonlar, uyarılma dalgaboyu ve boya yükleme durumları gibi pek çok faktöre bağlıdır. Farklı zaman skalalarında ilgili proseslerin

gerçekleşebilmesi için geçiş sürelerinin büyüklükleri oldukça önemlidir. Güneş hücreleri içerisinde soğrulan ışığın kullanılmamasına neden olan uyarılmış haldeki boyanın ışımsız veya ışımlı olarak temel hale geri dönmesi olayı hücre içerisinde kayıplara neden olmaktadır. Ayrıca, yarıiletkenin iletkenlik bandına enjekte edilen elektronların boya katyonu ile birleşmesi de hücre içerisinde kayıplara neden olmaktadır. Bu reaksiyonların tamamı ara yüzeyde meydana geldiği için, bu yüzeyden elektron geçiş hızları verim üzerinde oldukça etkilidirler.



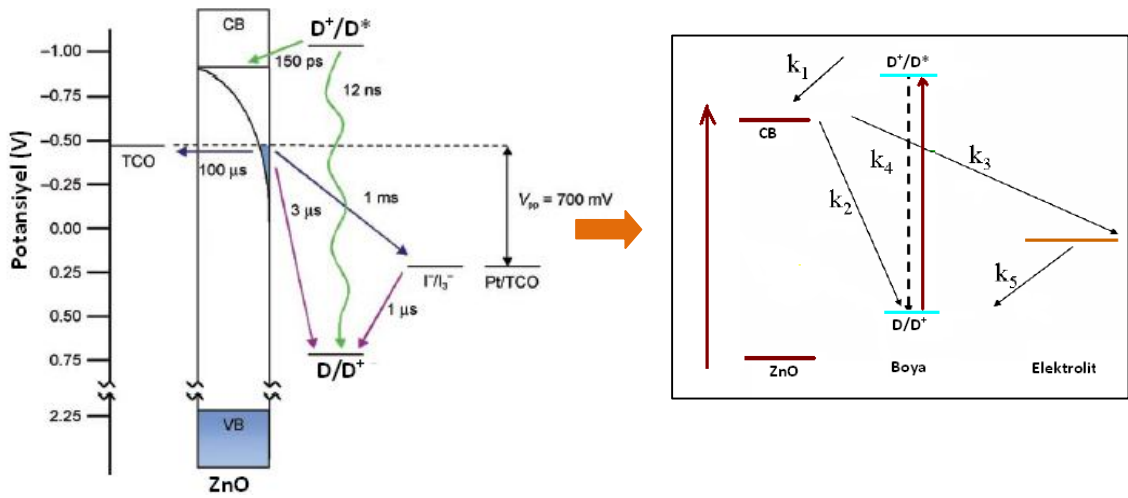
**Şekil 2.4.** DSSC'in kinetik prosesi

Nanoyapıda ZnO tabanlı güneş pillerinin çalışması, rekombinasyon reaksiyonlarıyla ilgili uygun kinetik proseslere bağlıdır. Akım, boya tarafından soğrulan ışığın boya moleküllerini uyararak boya moleküllerinin elektronlarını ZnO yarıiletkeninin iletkenlik bandına enjekte etmesiyle gerçekleşmektedir. Bu elektronlar taban malzemede toplanır ve akım olarak uygun siteme aktarılır. Bu reaksiyonlar diğer bazı rekombinasyon reaksiyonları ile rekabet halindedir. Gelen fotonu-akıma dönüşüm verimi (IPCE) aşağıdaki şekildeki gibi verilmektedir.

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \Phi_{inj}(\lambda) \times \phi_{red} \times \eta_c(\lambda) \quad (2.5)$$



Bu denklemde, LHE: Işık toplama verimi,  $\Phi$ : yük enjeksiyonlarının kuantum verimi,  $\phi_{red}$ : oksitlenen boyanın indirgenme kuantum verimi,  $\eta_c$ : arka kontakta enjekte edilen yüklerin verimi şeklinde ifade edilmektedirler. Elektron enjeksiyonu için kuantum verimi;  $\Phi_{inj} = k_{inj}/(k_{decay} + k_{inj})$  eşitliği ile verilmektedir. Denklemde  $k_{inj}$ : elektron enjeksiyon hızı ve  $k_{decay}$ : uyarılmış boya moleküllerinin ışımalı ve ışımasız bozulmaların hızı olarak ifade edilmektedir.



**Şekil 2.5.** ZnO nano-kristal tabanlı DSSC'nin ara yüzeyinde meydana gelen kinetik prosesin enerji diyagramı

ZnO nano-kristal tabanlı DSSC'de ara yüzeyde meydana gelen ve fotovoltaik performansı etkileyen yük dinamiklerinin enerji seviyeleri diyagramı ile nano-kristal oksit elektrotta elektron taşınma işlemi Şekil 2.5'de gösterilmiştir.  $k_1$  geçişi ışık tarafında uyarılan boya moleküllerinden, yarıiletkenin iletkenlik bandına enjekte edilen elektronların taşınmasını göstermektedir. Yarıiletkenin iletkenlik bandına etkin elektron transferi için ve uyarılmış boya kayıplarını engellemek için  $k_1$  geçiş hızı  $k_4$ 'den hızlı olması gerekmektedir. Boya molekülleri ve enjekte edilen elektronlar arasında meydana gelme ihtimali olan rekombinasyon olayı  $k_2$  geçişleri ile gösterilmektedir. Yük geri transfer hızı olarak ifade edilen  $k_2$ ,  $\mu s$  -  $ms$  arasında bir mertebede gerçekleşmektedir ve elektron transfer hızından yavaş olduğu bilinmektedir. Elektrolitte redoks çiftlerinden elektron transferi ile yeniden üretilen boya (rejenerasyon) için geçişler,  $k_5$  geçişleri ile gösterilmektedir. Yüksek verimli güneş pillerinde  $k_5$  geçişleri  $k_2$  ile aynı mertebededir.

ZnO elektrotunu elektronları ile yükseltgenmiş haldeki redoks çifti arasındaki reaksiyon  $k_3$  geçişleri ile gösterilmektedir. Bu reaksiyonlar güneş pillerinde gerilimi sınırlayan kayıp reaksiyonlar olarak ifade edilmektedir.

### 2.1.5. DSSC'lerin avantajları

DSSC sisteminin temel avantajı elektron-boşluk geçiş bileşenlerinin uzaysal ayrışmasıdır. Bu dizayn yük rekombinasyonunu büyük ölçüde engellemektedir ve mikron kalınlığında materyalin tüm yüzeyinde etkili yük toplanmasına izin vermektedir (Mende *et al.* 2005). Böylece basit bir hücre sistemi hazırlanmasına herhangi bir temiz oda ortamı ve saflaştırma işlemi yapmaksızın izin verilir. Bundan başka çok düşük fabrikasyon maliyeti ve ticari pazar için değişkenlik gösteren esnek taban malzemeler ile kıyaslanacak kadar uygunluğu önemli bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Buna ilave olarak DSSC'lerin verimliliği, boşluk-taşıma materyalleri için çeşitli katkıların eklenmesiyle önemli ölçüde geliştirilmesi (%11) önemli bir gelişme olarak kaydedildi (Snaith *et al.* 2005). Buna karşın ticari olarak uygulanabilirliği ve ticari olarak yapılabilir olabilmesi için, DSSC'lerin çalışma durumunda performansını azaltmadan uzun süre sürdürebilmesine ihtiyaç vardır. DSSC'lerin uzun süre değişmeden kalabilme problemi hala çözülemedi.  $\text{TiO}_2$  filminin yüzey yapısının modifiyesi ve boya moleküllerinin foto-kimyasal indirgenmesinin yavaşlatılması ile DSSC'lerin kararlılığının geliştirilebileceği düşünülmektedir.

Güneş pillerinin tüm çeşitleri için ticari olarak gelişebilmesi ve gelecekte çalışılabilir bir potansiyele sahip olabilmesi için en önemli faktör hücre verimliliği olarak belirtilmiştir. DSSC'lerin verimliliği, kullanılan yarıiletken materyaller ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ve kullanılan boya çeşitleri hakkında bazı literatür sonuçları Çizelge 1 de verilmiştir. En yüksek verimlilik (%11,18) duyarlaştırıcı olarak  $\text{RuN}_3$  boya ve anot olarak  $\text{TiO}_2$  filminin kullanılmasıyla elde edildiği gösterilmiştir. DSSC'lerin performansını geliştirebilmek için  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ve  $\text{SnO}_2$  gibi  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeni ile uygunluk gösterebilen ya da  $\text{TiO}_2$ ' in yerini alabilecek yarıiletkenler üzerine araştırmalar yoğunlaştırılmıştır (Hara *et al.* 2000).

**Çizelge 2.1.** Farklı yarıiletken ve farklı duyarlayıcı boyalar kullanılarak elde edilmiş DSSC'lerin performans sonuçları

| Yarıiletken Materyal           | Boya       | Verim (%) | Referanslar                  |
|--------------------------------|------------|-----------|------------------------------|
| TiO <sub>2</sub>               | N3         | 11.18     | M.K. Nazeeruddin et al. 2005 |
| TiO <sub>2</sub>               | Siyah boya | 10.04     | M.K. Nazeeruddin et al. 2001 |
| TiO <sub>2</sub>               | N3         | 10        | M.K. Nazeeruddin et al. 1993 |
| TiO <sub>2</sub>               | N621       | 9.57      | F.D.Angelies et al. 2005     |
| TiO <sub>2</sub>               | TRC        | 7.1       | B.O'Regan et al. 1991        |
| SnO <sub>2</sub> /ZnO          | N3         | 8         | K.Tennakone et al. 1999      |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | N3         | 2         | K.Sayama et al. 1998         |
| ZnO                            | N719       | 5         | K.Keis et al.2002            |
| ZnO                            | N719       | 4.1       | K. E. Kakiuchi et al. 2006   |

\* **Siyah boya:** trithiocyanato 4,4',4''-tricarboxy-2,2',2''-terpyridine ruthenium (II)

**N3 Boya:** cis-dithiocyanato bis (4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium (II)

**N621:** [Ru(dcbpyH<sub>2</sub>)(tdbpy)(NCS)<sub>2</sub>], (dcbpyH<sub>2</sub>=4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, tdbpy=4,4'-tridecyl-2,2'- bipyridine) kompleksleri

**N719:** cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridine 1-4-4' dicarboxylato) ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium.

**TRC:** RuL<sub>2</sub> (μ(CN)L<sub>2</sub>')<sub>2</sub>, (L=2,2'- bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid L'=2,2'-bipyridine)DSSC,

Çizelge 2. 1'de listelendiği gibi DSSC için anot olarak TiO<sub>2</sub> diğer yarıiletkenler içerisinde en yüksek verime sahiptir. Bununla birlikte TiO<sub>2</sub> filmlerin kontrollü bir şekilde bir taban malzeme üzerine büyütülmesi zor olduğundan ve bunun ileride DSSC'lerin gelişmesini engelleyebileceği düşünüldüğünden dolayı bu filmlerin kullanılması sınırlı olarak yapılmaktadır. Metal oksitlerin düzenli bir boyutlu yapıların (nano çubuk ve nanotel) DSSC lerin verimini önemli ölçüde değiştirebileceği düşünülmektedir (Baxter *et al.* 2006). Buna karşın araştırmaların çoğu TiO<sub>2</sub> filmlerine alternatif olabilecek diğer yarıiletken üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Bu yarıiletkenler arasında ZnO yüksek elektronik mobilité, anizotropik büyümeden dolayı iletken kristal yapı ve TiO<sub>2</sub> ile iletkenlik bandının enerji seviyesinin benzerliğinden dolayı TiO<sub>2</sub> ile kıyaslanabilir en uygun materyal olarak belirlenmiştir (Bauer *et al.* 2001).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Giriş

Bu bölümde, kullanılan deneysel sistemler ve deneysel prosedürler iki ana kısma ayrılarak anlatılmaktadır. İlk kısımda, Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik ve Kimya Bölümleri ile Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında yapılan çalışmalar anlatılmaktadır. Bu kısımda kullanılan taban malzemelerin temizlik prosesi, elektrokimyasal depozisyon metodu ve nano-gözenekli yapıların elde edilmesi açıklanmıştır. İkinci kısımda, doktora tezi ve 2214-TÜBİTAK yurtdışı araştırma projesi kapsamında, The University of Queensland, Australia Institute for Bioengineering and Nanotechnology araştırma merkezinde kullanılan deneysel sistemler ve prosedürler anlatılmaktadır. Özet olarak bu bölümde, doktora tezi ve TÜBİTAK 2214-yurtdışı araştırma programı çerçevesinde;

- ZnO yarıiletken ince filmleri elektrokimyasal depozisyon (ECD) metoduyla büyütülmesi ve nano-gözenekli yapıların oluşum mekanizması,
- Nano-yapıda (nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek) ZnO bileşik yarıiletkeninin Hidrotermal metotla elde edilme yöntemleri;
- Yapısal (XRD, SEM, AFM) ve Optiksel (Raman spektroskopisi, PL, UV-Visible soğurma ve transmitans) karakterizasyonları,
- Büyütülen nano-yapıdaki ZnO filmlerinin rutenyum kompleks boyaları (N719 ve N3) ile duyarlı hale getirilmesi,
- ZnO tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin fabrikasyonu,
- ZnO tabanlı organik güneş pillerinin akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) mekanizmaları ve kullanılan deneysel sistemlerin çalışma prensipleri anlatılmaktadır.

### 3.1.1. Elektrokimyasal depozisyon metoduyla ZnO yarıiletkenin büyütülmesi

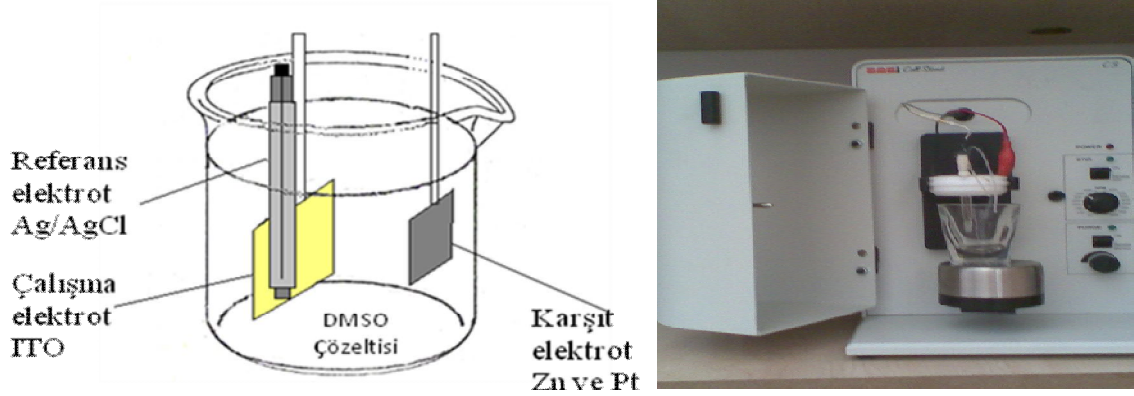
İlk aşamada, ZnO ince filmleri iletken veya yarıiletken bir taban üzerine elektrokimyasal depozisyon metoduyla büyütülmüştür. Büyütme işlemi Şekil 3.1’de gösterildiği gibi üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak indiyum tin oksit (ITO) kullanıldı. Büyütme işleminden önce çalışma elektrotu olarak kullanılacak olan elektrotun temizliği büyütme işleminin başarılı olması için oldukça önemlidir. Bu yüzden taban malzeme olarak kullanılacak olan ITO aşağıda verilen işlem sırasıyla temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### ITO taban malzemesinin temizlik prosesi;

1. 2 dk Aseton (Ultrasonik banyoda)
2. 2 dk Deiyonize Su (DI)
3. 2 dk Metanol (Ultrasonik banyoda)
4. 2 dk Deiyonize Su

İstenilen derişimde çözelti hazırlandıktan sonra çözelti belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılıp, referans elektrot, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot hücreye yerleştirilerek referans elektrotuna bağlı olarak çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasına uygulanacak potansiyel belirlenip, büyütme işlemine başlanmıştır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri meydana gelir. Yükseltgenme tepkimesinde bir tür elektron verirken, indirgenme tepkimesinde ise tür elektron alır. İnce film olarak oluşturulması istenen türün indirgenmesi çalışma elektrotunun yüzeyinde sağlanır ve böylece indirgenen tür çalışma elektrotunun yüzeyinde birikmeye başlar. Elektrokimyasal büyütme metodunda büyütülmek istenen filmin özellikleri üzerinde birçok parametre etkin rol oynar. Özellikle çözelti konsantrasyonu, büyütme potansiyeli, hazırlanan çözeltinin pH’si, kullanılan karşıt elektrot, büyütme sıcaklığı, hücre içerisindeki oksijen akış miktarı ve zaman parametreleri filmin kalınlığını, homojenliğini, yüzey morfolojisini, kristalografik yapısını ve optik özelliklerini etkin bir şekilde değiştirdiği bilinmektedir. Bu yüzden elektrokimyasal yolla optoelektronik

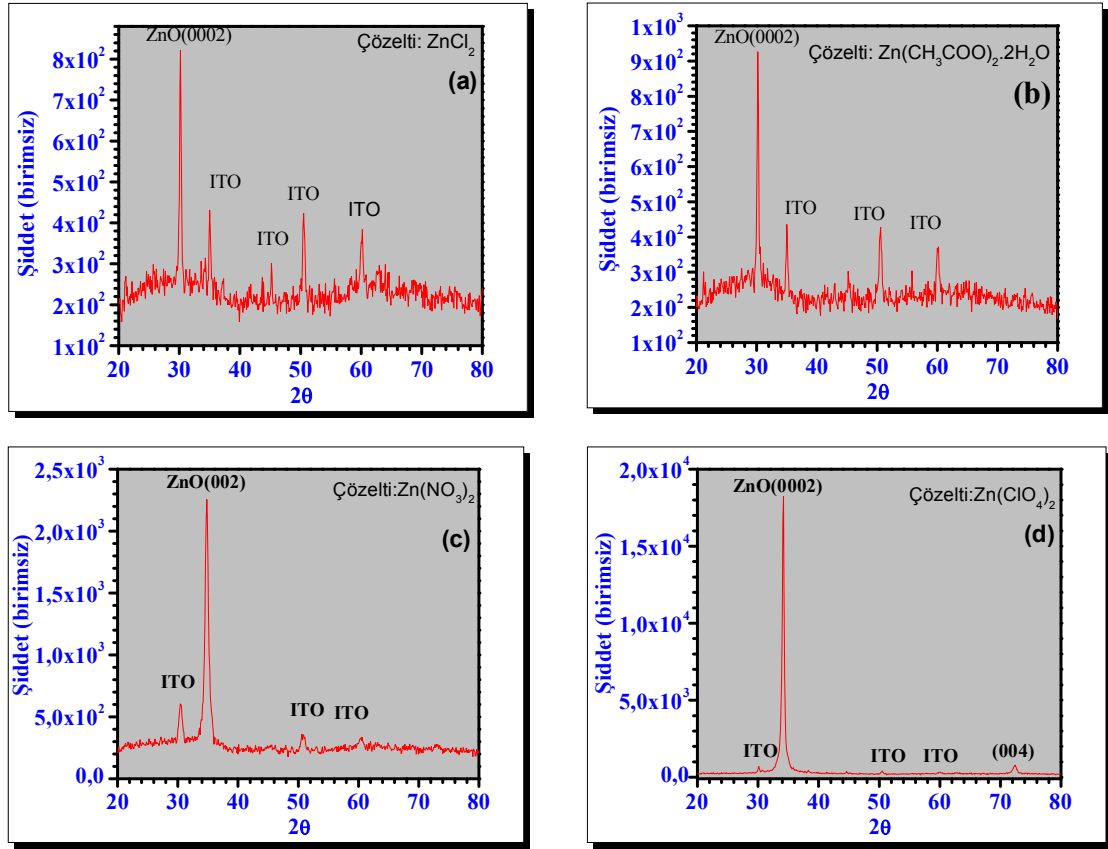
uygulamalarda kullanılabilecek en uygun özelliklere sahip film için yukarıda verilen parametrelerin etkileri araştırılarak en uygun parametreler elde edilmeye çalışıldı.



**Şekil 3.1.** Elektrokimyasal tepkimelerle tek kristal büyütme deney düzeneği şeması

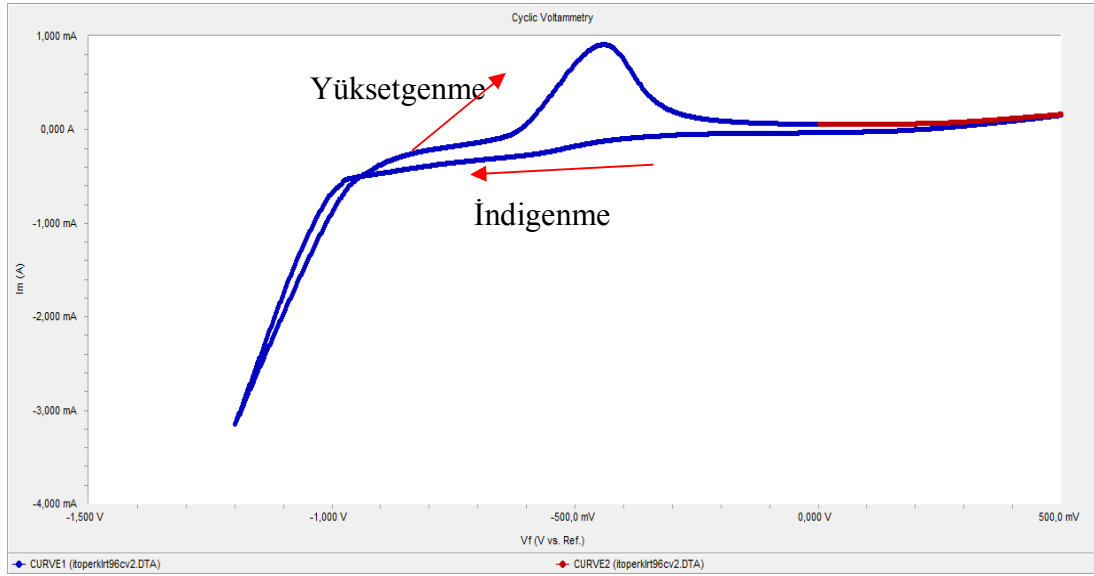
**a) Çözelti Konsantrasyonu:** Çözelti konsantrasyonu elektrokimyasal büyütme tekniğinde film kalitesini, kalınlığını ve büyüme oranı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir. Bu yüzden kullanılan çözelti elektrokimyasal büyütme metodunda çok önemlidir. ZnO büyütmede en uygun çözeltiyi araştırma amacıyla  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  gibi birçok farklı tuz, su ve dimetilsulfoksit (DMSO) çözücülerini kullanarak hazırlanan farklı molaritelerde çözeltilerin etkileri üzerinde kapsamlı bir çalışma gerçekleştirildi. Kristal yapısı bakımından en uygun film DMSO çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir.

Şekil 3.2’de aynı molaritede DMSO’lu çözeltilerde hazırlanmış filmlerin XRD grafikleri gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ZnO kaynağı olarak  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  tuzu ve çözücü olarak DMSO kullanılarak elde edilen filmin XRD grafiğinden kristalleşmenin oldukça iyi olduğu ve tek kristale yakın olduğu gözlenmektedir.



**Şekil 3.2.** Farklı bileşikler kullanılarak büyütülen filmlerin XRD grafikleri **a)**  $\text{ZnCl}_2$ , **b)**  $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **c)**  $\text{Zn(NO}_3)_2$ , **d)**  $\text{Zn(ClO}_4)_2$

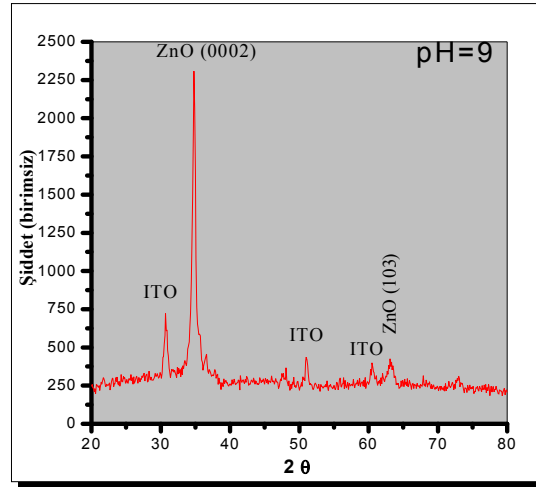
**b) Potansiyel:** Elektrokimyasal büyütme tekniğinde bir diğer önemli parametre büyütmenin yapılacağı potansiyeldir. Büyütme öncesinde elektrot yüzeyinin aktifliğini ve büyütme voltajını belirlemek için C-V (Cyclic Voltammetry) ölçümü gerçekleştirilmekte ve büyütmenin yapılacağı potansiyel belirlenmektedir. Bu ölçümün bir örneği şekil 3.3'te gösterilmektedir. Aşağıdaki C-V grafiği, akımın hızlı bir şekilde arttığı aralığın -1 V ile -1,2 V arasında olduğu göstermektedir. Bu potansiyel bölgesi aynı zamanda indirgenmenin olacağı potansiyel aralığını vermektedir. ZnO'nun kristal yapısı ve optik özellikleri anlamında en uygun büyüme voltajı -1,1 V civarında olduğu saptanmıştır.



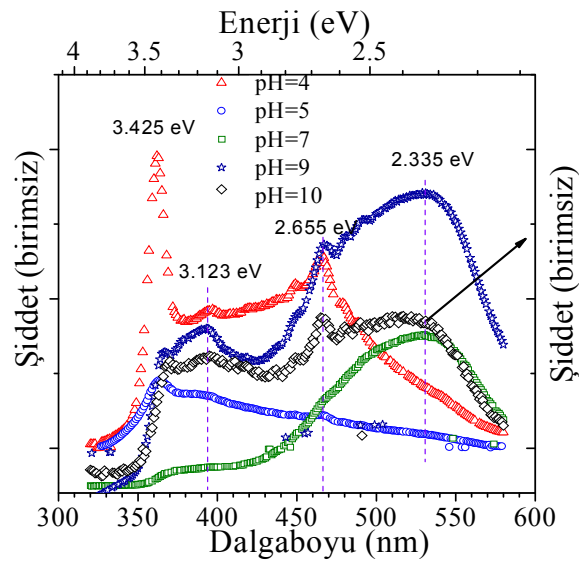
**Şekil 3.3.** Büyütme öncesi indirgenme potansiyelinin belirlendiği C-V grafiği

**c) pH:** Çözeltinin pH değerine bağlı olarak film kalınlığının ve optik özelliklerinin değiştiği literatürde bildirilmiştir. NaOH eklenerek pH değeri 4 ile 10 arasında değiştirilip büyütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde büyütülen filmlerin XRD grafiklerinden pH<4 için herhangi bir büyümenin gerçekleşmediği, pH=6 iken elde edilen filmin kristal yapısının en iyi olduğu (şekil 3.1d) ve pH>6 değerlerinde kristalleşme kalitesinin düştüğü gözlenmiştir. pH=6 değeri çözeltinin kendi pH'dır ve çözeltiliye herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır. Şekil 3.4'te pH=9 olan çözeltide büyütülen bir filmin XRD grafiği gösterilmektedir. Çözeltinin pH'sinin optik özellikler üzerinde etkilerini göstermek amacıyla fotoluminesans (PL) ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.5'te farklı pH değerlerinde büyütülmüş filmlerin PL ölçümlerini göstermektedir. pH değeri arttıkça filmlerde 2.35 eV yerleşen ve ZnO'da yeşil luminesans bandı olarak bilinen bandın emisyon şiddeti artmaktadır.





Şekil 3.4. pH=9’da DMSO+  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  çözeltisinde büyütülen filmin XRD grafiği

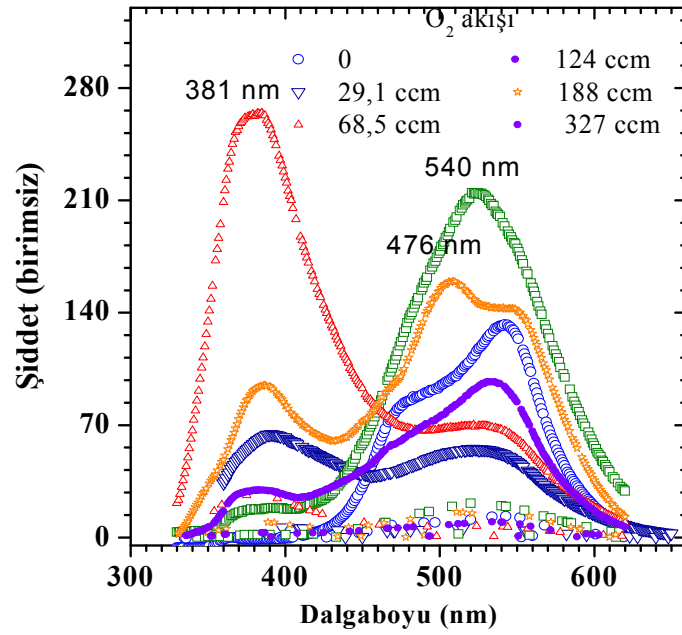


Şekil 3.5. Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde büyütülen filmlerin PL grafikleri

**d) Karşıt Elektrot:** Karşıt elektrot olarak hem Pt (platin) hem de Zn (çinko) elektrotlar kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk denemeler sonucunda Zn karşıt elektrot olarak kullanıldığında, Pt’ye nazaran daha homojen bir film elde edildiği gözlenmiştir. Bunun nedeni, çinko elektrotun çözeltide azalan çinkoyu kısmen telafi etmesi olarak gösterilebilir.

**e) Sıcaklık:** Elektrokimyasal büyütme tekniğinde önemli bir parametre çözeltinin sıcaklığıdır. Çözeltinin sıcaklığı ne kadar fazla ise büyüme oranının o kadar büyük olduğu gözlenmiştir. Çözeltinin sıcaklığı sulu çözeltilerde 100 °C'ye kadar artırılabilir. Bu da bir sınırlama teşkil eder. Bu yüzden daha yüksek sıcaklıklara çıkabilmek için DMSO'lu çözeltiler kullanılmıştır. Böylece 140 °C'ye kadar sıcaklık değiştirilebilmiş ve uygun kalitede büyütme yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda çözücü olarak DMSO kullanıldığında optik ve kristalografik anlamda en iyi büyümenin 130 °C de olduğu gözlemlenmiştir.

**f) Oksijen:** Çözeltinin içinden oksijen gazı geçirilerek çözeltinin oksijence doymuş olmasını sağlamak mümkündür. ZnO yarıiletkeninde stokiometri, optik ve yapısal karakteristiklerde çok önemli bir yer tutar. Bu yüzden çözelti içerisindeki oksijen akışı çok önemlidir. Bunu göstermek amacıyla çözelti içerisinde farklı oksijen miktarları geçirilerek büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir ve XRD ile PL ölçümleri alınmıştır. XRD ölçümleri hemen hemen tüm filmler için Şekil 3.2(d)'de verildiği gibidir ve sadece (0002) pikinin şiddetinde değişim gözlenmektedir. Şekil 3.6'de bu filmlerin PL ölçümleri gösterilmektedir. PL sonuçları çözelti içerisinde geçen oksijen miktarı değiştikçe filmlerin farklı derin seviye emisyonları verdiğini göstermektedir. Özellikle orta basınçtaki (68,5 ccm) büyütülen filmin PL sonuçları oldukça baskın UV emisyonuna sahip ZnO filmi büyütülebileceğini göstermektedir. Başlangıçta çözeltiden oksijen gazı geçirilmeden büyüttüğümüz ZnO filmlerinin optik özelliklerinin yeterince iyi olmamasından dolayı, diğer büyütme işlemlerinde çözelti içerisine oksijen gazı geçirilerek çözeltinin O<sub>2</sub> açısından doymuş olması sağlanmıştır.



Şekil 3.6. Farklı oksijen miktarına göre PL sonuçları

**g) Zaman:** Büyütme işleminin gerçekleşme süresi numunenin kalınlığını doğrudan etkilediği için 30 dk ile 120 dk arasında farklı zaman dilimlerinde büyütme gerçekleştirilmiştir. Uygun kalitede ZnO 60 dk'lık bir büyütme süresiyle elde edilmiştir ve genel olarak büyütme işlemleri 60 dk'da gerçekleştirilmiştir.

Yukarıdaki parametrelerin detaylı bir şekilde araştırılmasıyla yapısal ve optik anlamda ZnO için optoelektronik uygulamalara uygun büyütme parametreleri belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de özet olarak en uygun büyütme parametreleri gösterilmiştir. Ayrıca yüzey morfolojisinin iyileşmesi dolayısıyla iyi kalitede büyümenin gerçekleşmesi için ITO taban malzemeleri 300 °C de 30 dk tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Yukarıda ZnO için belirlenen en uygun büyütme parametreleri göz önüne alınarak elde edilen film için ayrıntılı yapısal ve optik karakterizasyonu araştırma bulguları ve tartışma kısmında verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Elektrokimyasal depozisyon tekniğiyle ZnO bileşik yarıiletkeninin en uygun büyütme parametreleri

|                       |                                           |
|-----------------------|-------------------------------------------|
| Çözücü olarak         | DMSO((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO); |
| Çinko kaynağı olarak  | 0,05 M Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
| Destekleyici elektrot | 0,1 M LiClO <sub>4</sub>                  |
| Potansiyel            | -1 V                                      |
| Süre                  | 1 saat                                    |
| Altlık ITO            | 300 °C de 30 dk tavlandı                  |
| pH                    | 6                                         |
| Sıcaklık              | 120 °C                                    |

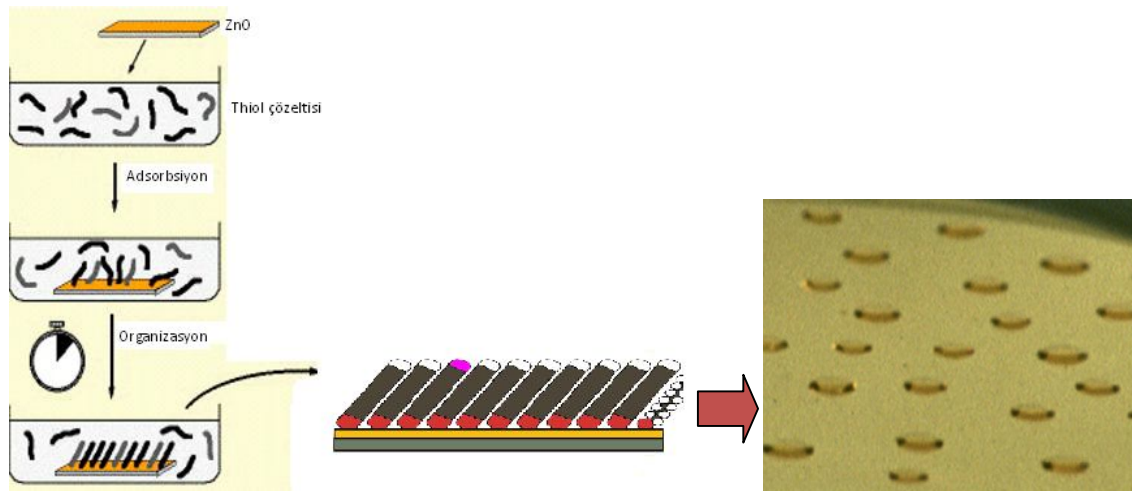
### 3.1.2. Nanogözenekli ZnO (Nanoporous ZnO) yapıların oluşturulması

Gözenekli yapılar elde etmek için ıslak kimyasal yöntem, elektrokimyasal anodizasyon, kalıp metot ve sol-gel metot gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bu çalışmada, ZnO ince filmleri elektro-kimyasal depolama (ECD) metoduyla büyütülmüş ve gözenekli yapıların oluşturulması için kendi kendine tek tabaka oluşturma (self-assembled monolayers, SAMs) tekniği kullanılmıştır. SAMs taban malzeme üzerinde moleküllerin tek tabaka halinde kendi kendine biriktirilmesi olayıdır. Moleküllerin yüzeyde biriktirilmesi için kimyasal buhar biriktirme ve moleküler ışın epitaksi gibi kompleks ve pahalı teknikleri kullanmaktan ziyade, SAMs tekniğini kullanarak istenilen moleküllerin yüzeye biriktirilmesi sağlanabilir. En yaygın SAMs örneği tiyollü bileşiklerdir. Tiyoller alkollerin kükürt analogları olup genel olarak R-SH şeklinde gösterilirler. Bu çalışmada gözenekli yapılar elde etmek için dodekanetiyol (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH) ve hekzantiyol (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>SH) SAMs çözeltileri kullanılmıştır. Çizelge 3.2’de verildiği gibi, gözenekli yapılar elde etmek için; 0,05 M C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH ve 0,05 M C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>SH çözeltileri ile 50ml etanol (% 99,6) çözeltisi hazırlanmış ve büyütülen ZnO ince filmi bu çözeltiler içerisine bırakılarak numune yüzeyi üzerinde gözeneklerin oluşması sağlanmıştır.

**Çizelge 3.2.** Gözenekli yapılar elde etmek için kullanılan parametreler

| Organik                        | Molarite | Çözücü | Zaman                 |
|--------------------------------|----------|--------|-----------------------|
| Dodekantiyol- $C_{12}H_{25}SH$ | 0,05 M   | Etanol | 30 dk; 1; 1,5; 2 saat |
| Hekzantiyol- $C_6H_{14}SH$     | 0,05 M   | Etanol | 30 dk; 1; 1,5; 2 saat |

ZnO bileşik yarıiletkeni ECD tekniğiyle büyütüldükten sonra, büyütülen numunelerin dodekantiyol ve hekzantiyol çözeltileri içerisinde zamana bağlı olarak (30dk, 1saat,1,5 saat ve 2 saat) bekletilmesiyle ZnO taban malzemesi üzerinde gözenekli yapılar elde edilmiştir (Şekil 3.7).

**Şekil 3.7.** SAMs tekniğiyle ZnO taban malzemesi üzerinde gözenek oluşturma işleminin şematik diyagramı

### 3.2. Nano-tel, Nano-çubuk ve Nano-çiçek ZnO Nanoyapıların Elde Edilmesi

#### 3.2.1. Numune hazırlama ve temizlik prosesi

ZnO nanoyapıların elde edilebilmesi için çalışma elektrotu olarak kullanılacak olan elektrotun temizlik prosesi son derece önemlidir. Bu çalışmada indiyum tin oksit (ITO) taban malzemesinin yanı sıra flor katkılı kalay oksit (FTO,  $SnO_2:F$ ) ve çinko levha olmak üzere üç farklı elektrot kullanılmıştır. ITO taban malzemesinin temizlik prosesi

bölüm 3.1.1 de verilmiştir. Taban malzeme olarak kullanılacak olan FTO ve çinko levha elektrotlarının temizlik prosesi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

| <b>FTO taban malzemesinin temizlik prosesi</b> | <b>Çinko levha taban malzemesinin temizlik prosesi</b> |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1. 2 dk Propan-2-ol                            | 1. 2 dk Trikloretillen                                 |
| 2. 2 dk Deiyonize Su (DI)                      | 2. 2 dk Deiyonize Su (DI)                              |
| 3. 2 dk Metanol (Ultrasonik banyoda)           | 3. 2 dk Aseton                                         |
| 4. 2 dk Deiyonize Su                           | 4. 2 dk Deiyonize Su (DI)                              |
|                                                | 5. 2 dk Metanol (Ultrasonik banyoda)                   |
|                                                | 6. 2 dk Deiyonize Su                                   |

Taban malzemelerin (altlık) yüzeyi nanoyapıların yönelimi için oldukça önemlidir ve altlık yüzeyi ile ZnO nanoyapılar arasındaki epitaksiyal ilişki, taban malzeme üzerine büyümenin olup olmayacağını gösterir. ITO ve FTO taban malzemeleri şeffaf iletken oksit (TCO) olarak adlandırılırlar ve bu elektrotların genel özelliği Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

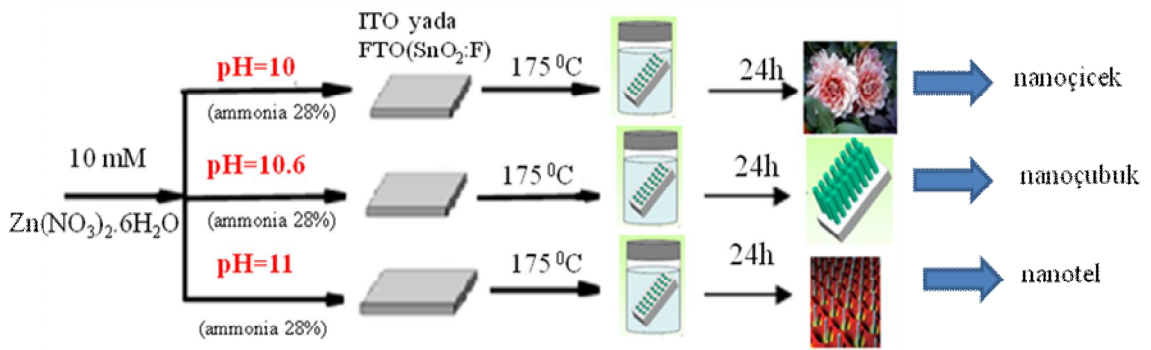
**Çizelge 3.3.** İletken şeffaf oksit kaplı cam elektrotların (TCO) özellikleri

| <b>Taban malzeme</b> | <b>Geçirgenlik (%)</b> | <b>İletkenlik (ohm/□)</b> | <b>Cam kalınlığı (mm)</b> |
|----------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| FTO                  | 85                     | 15                        | 2                         |
| ITO                  | 85                     | 12                        | 1                         |

### **3.2.2. ZnO Nano-tel, Nano-çubuk ve nano-çiçek yapıların elde edilme metotları**

ZnO nanoyapılar FTO, ITO ve çinko levha taban malzemeler üzerine hidrotermal metodla büyütülmüştür. Büyütme işlemi, pH, depozisyon zamanı, molarite ve kullanılan taban malzemenin özelliğine bağlı olarak ZnO nano-tellerden ZnO nano-çubuklara kadar farklı morfolojide ve yönelimde nanoyapılar elde edilebilmiştir. Farklı yüzey morfolojisi ile ZnO nanoyapılar aşağıda verilen deneysel parametrelere bağlı olarak büyütme mekanizmaları incelenmiştir.

**a) pH:** Çözeltinin pH değerine bağlı olarak farklı morfolojide ZnO nanoyapılar elde edilmiştir. Çelik bir otoklav içerisinde 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiği deiyonize su ile hazırlandıktan sonra %28 seyreltik amonyak çözeltisi eklenerek farklı pH değerinde farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar elde edilmiştir (Şekil 3.8).



**Şekil 3.8.** Çözelti pH'na bağlı olarak ZnO nanoçiçek, nanoçubuk ve nanotellerin büyütme mekanizması

**b) Çözelti Konsantrasyonu:** Çözelti konsantrasyonunun nanoyapıların büyüme mekanizması üzerine önemli etkilere sahip olduğu yapılan deneysel çalışmalar ile gösterilmiştir. ZnO nanoyapıların elde edilebilmesi için 10 mM, 20 mM ve 30 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiği deiyonize su içerisinde hazırlanmıştır ve çözelti pH ~ 11'de sabit tutularak, 175°C sabit sıcaklıkta taban malzemelerin çözelti içerisinde 24 saat süreyle bekletilmesi ile ZnO nanoyapılar elde edilmiştir (Çizelge 3.4).

**c) Sıcaklık:** Nanoyapıların büyütme tekniğinde önemli bir parametre çözeltinin sıcaklığıdır. Çözeltinin sıcaklığının değişmesiyle taban malzeme üzerinde oluşacak olan yapının da değiştiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada diğer deneysel parametrelere bağlı olarak yüksek kalitede nanoyapılar genelde sıcaklığın 175°C de sabit tutulmasıyla gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Çizelge 3.4).

**d) Zaman:** Büyütme işleminin gerçekleşme süresi nanoyapıların oluşum morfolojisini doğrudan etkilediğinden ZnO nanoyapıların elde edilmesinde de önemli rol oynamıştır.

Farklı deneysel parametrelere bağlı olarak büyütme işleminin gerçekleşme süresinin değişmesiyle farklı morfolojilerde ZnO nanoyapıların elde edildiği gözlemlenmiştir.

ZnO nanoyapıların yukarıda verilen deneysel parametrelere bağlı olarak FTO ve ITO taban malzemeleri üzerine büyütülmesine ilave olarak çinko levha taban malzemesi üzerine de ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapılar büyütülmüştür. Çinko levha taban malzemesi üzerine ZnO nano-tellerin elde edilmesi için; 10 mL etilendiamin, 15 ml etanol ve 12 ml deiyonize su çözeltisi bir Teflon-lined otoklav içerisinde hazırlanmıştır. Temizlik prosesine uygun olarak temizlenen çinko levha taban malzemesi, çözelti içerisinde konularak 175<sup>0</sup>C sabit sıcaklıkta 24 saat bekletilerek büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal büyütmeden sonra çözelti içerisinde çıkarılan çinko levha taban malzemesi deiyonize su ile yıkanmıştır ve Azot gazı ile kurutularak ZnO nano-tellerin elde edilmesi sağlanmıştır. Etilendiamin çözeltisinin molaritesi 10 mL'den 19 mL artırılmasıyla ZnO nano-çubukların elde edildiği gözlemlenmiştir. Buna ilave olarak etanol çözeltisinin molar konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak da ZnO nano-tel ve nano-çubuklar elde edilmiştir.

**Çizelge 3.4.** ZnO nanoyapıların oluşum mekanizması ve uygun deneysel durumları

| <b>ZnO nano-tel<br/>(Nanowires )</b>                                                               | <b>ZnO nano-çubuk<br/>(Nanorods)</b>                                                                  | <b>ZnO nano-çiçek<br/>(nanoflowers )</b>                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| pH=11<br>10 mM Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>24 saat, 175 <sup>0</sup> C | pH=10.60<br>10 mM Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>24saat, 175 <sup>0</sup> C  | pH=10<br>10 mM Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>24 saat, 175 <sup>0</sup> C  |
| 10mM<br>Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>24 saat, 175 <sup>0</sup> C, pH=11 | 20mM<br>Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>24saat, 175 <sup>0</sup> C, pH=11     | 30 mM<br>Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>24 saat, 175 <sup>0</sup> C, pH=11 |
| 24 saat<br>10 mM Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>pH=11, 175 <sup>0</sup> C | 12–20 saat<br>10 mM Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>pH=11, 175 <sup>0</sup> C | 6 saat<br>10mM Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O<br>pH=11, 175 <sup>0</sup> C    |

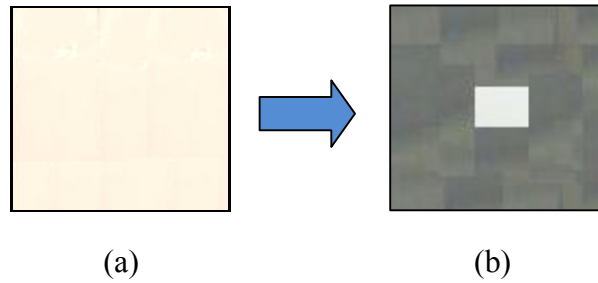
### 3.3. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pillerinin (DSSCs) Fabrikasyonu

#### 3.3.1. ZnO nano-yarıiletken ince filmlerin güneş pilleri uygulamaları için hazırlanması

DSSC uygulamalarında ince filmlerin kararlı bir yapıya sahip olması ve belirli bir kalınlıkta olması gerekir. Yarıiletken ince filmlerde istenmeyen durumları ortadan



kaldırmak ve filmleri kararlı hale getirmek için filmlerin tavlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Yarıiletken ince filmlerin tavlama sıcaklığı güneş pilleri uygulamaları ve verimin artırılması için oldukça önemlidir. Çok yüksek sıcaklıklarda tavlama, filmin yüzey morfolojisini değiştirebilir ya da taban malzemeye zarar verebilir. Tavlama sıcaklığını artması ile ince filmleri yüzey alanının azaldığı ve düşük tavlama sıcaklıklarında yarıiletken ince filmlerin yüksek difüzyon katsayısına sahip oldukları görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalarda Bölüm 3.2’de verilen büyütme şartları altında büyütülen ZnO nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek morfolojisine sahip ince filmler için en uygun tavlama sıcaklığı  $500^{\circ}\text{C}$ ’de 30 dakika olarak belirlenmiş ve ince filmlerin tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Tavlama işleminden sonra, 2cmx3cm boyutlarındaki FTO taban malzeme üzerine büyütülmüş ZnO nanoyapılar, sıyırma yöntemi ile film yüzeyinde  $0.5\text{ cm}^2$ ’lik aktif alan kalacak şekilde ince film üzerindeki ZnO kaplı kısımlar, ince bir cam ile kazınmıştır (Şekil 3.9). İnce film üzerinde sıyrılan kısımlar metanol ile temizlendikten sonra  $450^{\circ}\text{C}$ ’de 10 dk bekletilen FTO taban malzemesi, hazırlanan boya çözeltisi içerisine konacak şekilde hazır hale getirilmiştir.

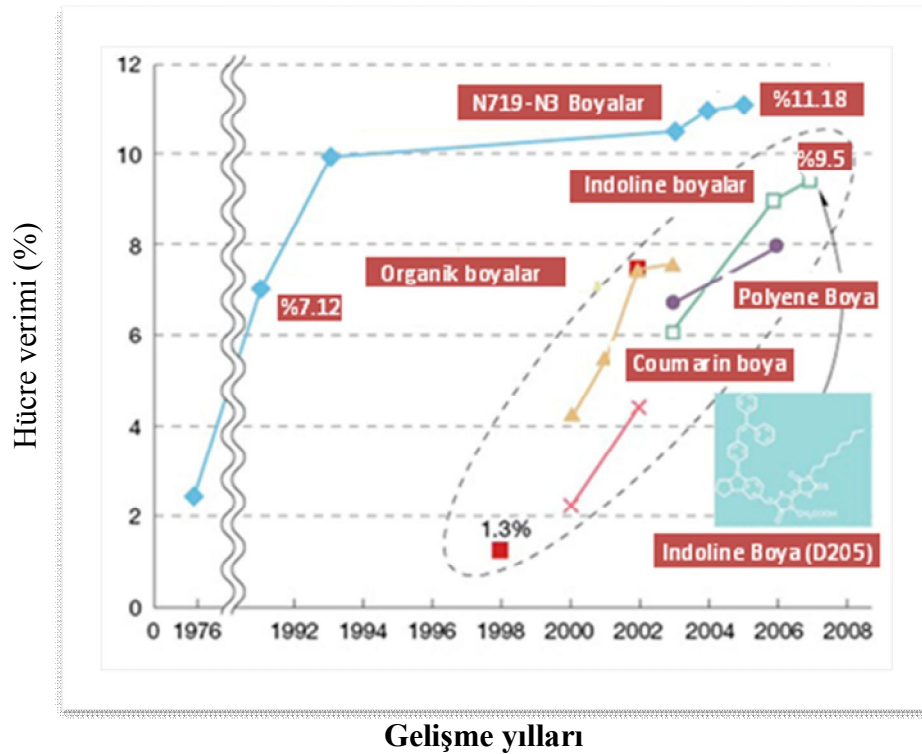


**Şekil 3.9.** FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nanoyapıların, (a) yüzeyden sıyrılmadan önce, (b) sıyırma işleminden sonraki görünümü

### 3.3.2. Rutenyum kompleks boyalarının (N719, N3) hazırlanması ve ince filmler üzerine boya adsorplaması

Bu çalışmada N719 ve N3 olmak üzere iki farklı organo-metalik rutenyum kompleksi boyalar kullanılmıştır. N719 boyası hazırlamak için; 0.5 mM cis-bis (isothiocyano) bis (2,2’-bipyridyl-4,4’-dicarboxylato)-rutenyum (II) bis-tetrabutylammonium (N719) çözeltisi tert-butanol / asetonitril (50:50) çözelti karışımı içinde 24 saat ultrasonik ortamda bekletilerek hazırlanmıştır. N3 boyası için; 0.5 mM cis-bis (isothiocyano) bis

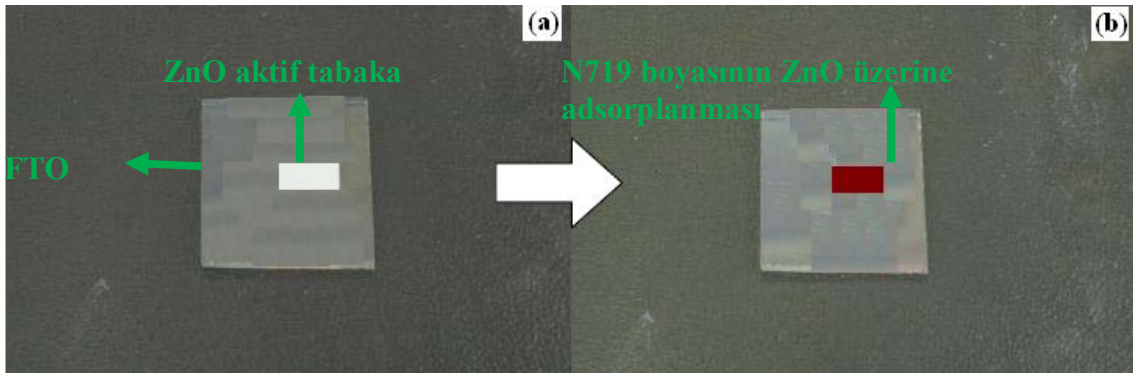
(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)dithiocyanato rutenyum (II) (N3) çözeltisi tert-butanol / asetonitril (1:1)/24h çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeni için en yüksek verim N3 rutenyum kompleks boyasından elde edilirken,  $\text{ZnO}$  yarıiletkeni için şu ana kadar en yüksek verim N719 boyasından elde edilmiştir. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi DSSC uygulamalarında kullanılan boya türü verimi önemli ölçüde etkilemekte ve farklı boya türleri üzerinde araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmada birçok farklı boya türü denenmiş ve en yüksek verim N719 boyasından elde edilmiştir. N3 boyasından da nispeten yüksek verim elde edilmiş olmasına rağmen N719 ile kıyaslandığında N3 boya ile  $\text{ZnO}$  yarıiletkeni için elde edilen güneş pillerinde verimin düşük olmasından dolayı bu çalışmada genel olarak N719 boyası kullanılmıştır.



**Şekil 3.10.** Rutinyum kompleks boyalarının veriminin yıllara göre araştırma sonuçları

Boya çözeltisi ve elektrotlar hazırlandıktan sonra DSSC için diğer önemli parametre olan adsorplama sürecine geçilmektedir.  $\text{F:SnO}_2$  ince filmi üzerine büyütülmüş  $\text{ZnO}$  nanoyapılardan oluşan elektrot, N719 boya çözeltisi içerisine batırılarak boyanın yüzeyde adsorplanması ve elektrotun çözücü ile yıkanma süreci adsorplama süreci

olarak ifade edilmektedir. ZnO elektrotun havanın nemini adsorplamasını önlemek için 150°C ısıtıldıktan sonra çözeltiye batırılmıştır. Kullanılan boyanın türüne göre ZnO ince filmlerin yüzeyinde adsorplama süresi değişmektedir. N719 boyası için ZnO ince filmleri 48 saat çözelti içerisinde bekletilmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından elektrotlar çözeltilerden çıkarılarak butanol / asetonitril (50.50) çözeltisi içerisinde yıkandı ve güneş pilleri fabrikasyonu için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.11).



**Şekil 3.11.** N719 rutenyum kompleksinin ZnO ince film üzerine etkisi, (a) adsorplanmadan önceki ZnO aktif tabaka, (b) adsorplanmadan sonraki ZnO aktif tabaka

### 3.3.3. Redoks elektrolit

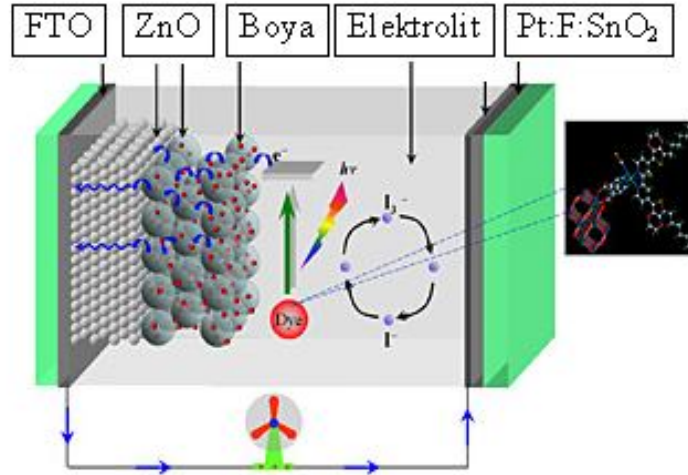
DSSC’de karşıt elektrot ile ZnO fotoelektrotun arasında aracı elektronlar olarak bulunan  $I^-/I_3^-$  redoks iyonlarını içeren elektrolit kullanılmıştır. 0.1:0.5 mM LiI gibi iyodür karışımları ve 0.05:0.1 M  $I_2$  protonik olmayan (asetonitrile) çözücülerde hazırlanmışlardır. DSSC’in hücre performansı  $Li^+$ ,  $K^+$  ve  $R_4N^+$  gibi iyodürlerin karşıt kanyonlarına bağlıdır. Çözücülerin viskoziteleri elektrolitte iyon iletkenliğini direkt olarak etki edecektir ve sonuç olarak hücre performansını etkileyecektir. Hücre performansını geliştirmek için düşük viskoziteli çözücüler kullanılır.  $I_3^-$  iyodürün difüzyon katsayısı  $5.4-6.2 \times 10^{-6}$  olarak  $cm^2 s^{-1}$  olarak tahmin edilmektedir.  $Br^-/Br_2$  iyon çifti de redoks elektrolit olarak kullanılsa da en iyi sonuçlar iyodür redoks elektrolitinden elde edilmiştir.

### 3.3.4. Karşıt elektrot

DSSC'in sürekli olarak ve yüksek verimde çalışabilmesi, elektrolitten boyaya sürekli olarak elektron transferi yapmasına bağlıdır.  $I^-/I_3^-$  çiftinin elektron transferi iyot-iyodür dönüşümü ile olmaktadır. Bu dönüşüm hızı, platin (Pt) kaplı yüzeyde, TCO (FTO, ITO) yüzeyinde olduğundan çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Pt katalizör etkisi yaparak dönüşüm reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu amaçla boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri fabrikasyonunda, Pt kaplı TCO taban malzemeleri ( $5-10\mu\text{g cm}^{-2}$  ya da yaklaşık 200 nm kalınlığında) karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

### 3.3.5. Güneş pillerinin fabrikasyonu

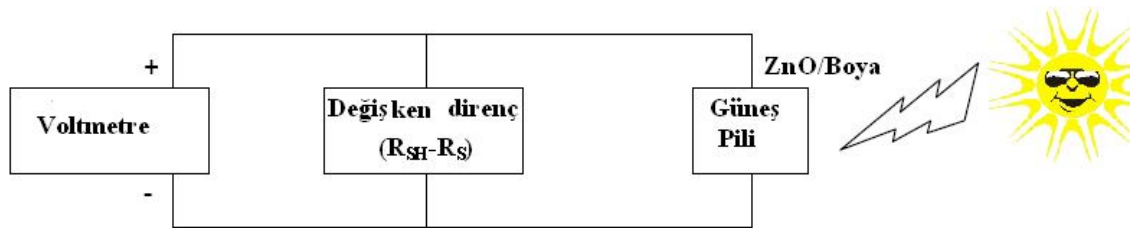
Yukarıda belirtildiği gibi ZnO yarıiletkeni,  $0.5\text{ cm}^2$  aktif tabaka kalacak şekilde FTO taban malzemesi üzerinden sıyrıldıktan sonra boya adsorblama işlemine tabi tutulmuş ve güneş pilleri fabrikasyonu için hazır hale getirilmiştir.  $1.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  boyutundaki Pt kaplı ve ortasında  $0.5\text{ cm}$  yarıçapında delik bulunan Pt: F:SnO<sub>2</sub> karşıt elektrot yüzeyleri bir birine bakacak şekilde sandviç geometrisinde bir araya getirilmektedir. İki elektrot bir birine şeffaf termoplastik polimer kullanılarak yapıştırılmıştır. Hem çalışma elektrotun hem de karşıt elektrotun  $1\text{ cm}$ 'lik kısımları ölçüm ve karakterizasyon için dışarıda bırakılmıştır. Elektrotlar  $150^\circ\text{C}$ 'deki ısıtıcı üzerinde, yüzeye karşıt elektrot temas edecek şekilde 10 sn hafif bastırılarak tutulur. Termoplastik polimer  $100^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde erimeye başlamakta ve iki elektrot bir birine çok iyi yapışarak arada  $I^-/I_3^-$  elektrolit için  $20\text{ }\mu\text{m}$  genişliğinde bir boşluk kalmaktadır. Hazırlanan elektrolit hücre içerisine enjekte edilerek vakum altında yaklaşık 5 dakika bekletilmektedir. Vakum çemberinden çıkarılan hücrenin Pt kaplı elektrolit üzerindeki delik bir parça Al kaplı termal plastik ile kapatılarak güneş pili fabrikasyonu tamamlanmıştır.



**Şekil 3.12.** Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin şematik diyagramı

### 3.3.6. Fotovoltaik parametrelerin belirlenmesi

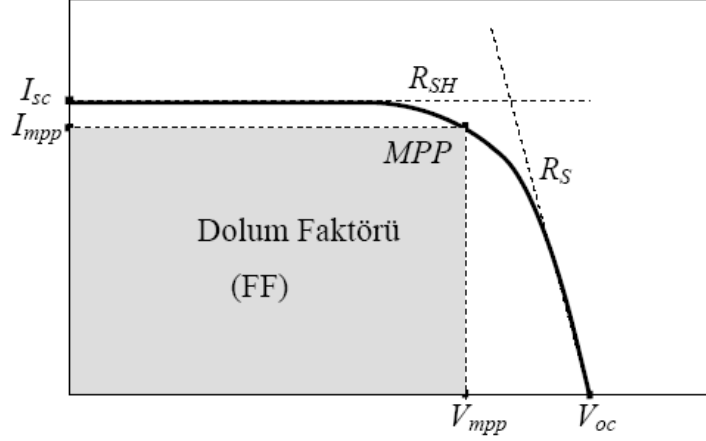
Fotovoltaik parametreler farklı ışınım şiddetlerinde uygulanan gerilime göre değişen akım yoğunluğunun ölçülmesi ile karakterize edilir. Akım yoğunluğu-Voltaj karakteristiğinden güneş pillerinin; Verimi ( $\% \eta$ ), Dolum Faktörü (FF), Açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), Maksimum güç noktası (MPP), Kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) gibi fotovoltaik parametreler belirlenmektedir. Güneş ışığı altındaki tüm güneş pilleri elektriksel bir devre gibi davranır (Şekil 3.13).



**Şekil 3.13.** Boya esaslı güneş piline denk elektriksel devre şeması

Şekil 3.13’de organik boya esaslı güneş pillerinin basit şematik diyagramı gösterilmektedir. Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), pil üzerine uygulanan gerilim  $V_a=0$  iken ölçülen akımdır (Şekil 3.14) ve bu durumda kısa devre akımı  $I_{sc}=I_{aydınlık}$  şeklinde yazılır. Kısa devre akımının ışınımın bir

fonksiyonudur. Kısa devre akım yoğunluğu ise ( $J_{sc}$ ), kısa devre akımının fotoaktif yüzey alanına bölümüdür.



**Şekil 3.14.** Güneş pilinin akım-gerilim (I-V) grafiği

Devre üzerinde hiç akım geçmiyor iken ( $I=0$ ) ölçülen gerilim açık devre gerilimi olarak ifade edilir ( $V_a=V_{oc}$ ). Güneş piline  $V_a$  gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin ( $V_a$ ) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün maksimum olduğu noktaya maksimum güç noktası (MPP) denir ve  $MPP=V_{mpp}$ .  $I_{mpp}$  şeklinde ifade edilir. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranı Dolum Faktörü (FF) olarak tanımlanır ve pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür.  $FF= MPP/V_{oc}$ .  $I_{sc}$  ifadesi ile dolum faktörü hesaplanmaktadır. Maksimum gücün güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine ( $P_{ışık}$ ) oranı ise pilin verimi ( $\eta$ ) olarak ifade edilir ve güneş pilinin performansının ifadesidir. Güneş pillerinde verim,  $\eta = MPP/P_{ışık}= I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF/P_{ışık}$  ifadesi ile hesaplanır. Düşük ışıyım şiddetindeki monokromatik ışık altında gelen fotonun, elektrik akımına dönüşüm verimi olarak nitelendiren IPCE de (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) fotovoltaiik sistemlerde sık ölçülen bir parametredir ve sistemin çalışması hakkında önemli bilgiler verir. IPCE belirli bir dalga boyunda güneş pilini aktif yüzeyi üzerine gelen foton sayısına karşılık, oluşan elektron-boşluk çifti sayısı oranı olarak tanımlanmaktadır ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$IPCE(\lambda) = n_{\text{elektron}}/n_{\text{foton}} = \frac{I(\lambda)/e}{P_{\text{ışık}}(\lambda)/h} = \frac{I(\lambda)}{\lambda \cdot P_{\text{ışık}}(\lambda)} \frac{hc}{v} \quad (3.1)$$

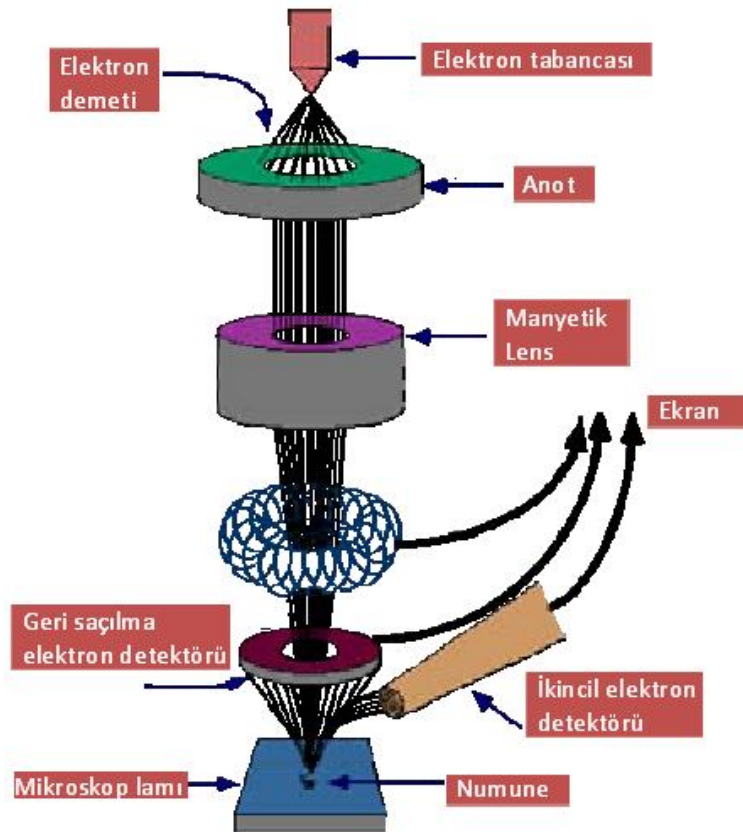
### 3.4. Karakterizasyon Teknikleri

Numunelerin hazırlanmasından sonra, farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapısal ve optiksel özellikler incelenmiştir. ZnO ince filmlerin büyütülmesinden sonra yüzey morfolojilerini belirlemek için, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Numunelerin üç boyutlu (3D) görünümü ve herhangi bir kimyasala tabi tutulmaksızın yüzey morfolojileri, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir. Büyütülen ince filmlerin kristal yapıları hakkındaki detaylı bilgiler, X-Işını kırınım spektroskopisiyle elde edilmiştir. Fotoluminesans (PL), Mor ötesi görünür (UV-Visible) Soğurma ve Transmittans ile Raman spektroskopisi teknikleri kullanılarak ince filmlerin optik özellikleri araştırılmıştır. Yapısal ve optiksel karakterizasyonu tamamlanan ince filmlerin güneş pilleri fabrikasyonundaki fotovoltaiik parametreleri ise, akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri ve IPCE ölçüm sistemleriyle belirlenmiştir.

#### 3.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektron demeti ile yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. SEM’de görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen numunenin yüzeyi ile yaptığı atomik etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanmaktadır. Elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışmalar sonucu ikincil elektronlar (secondary electrons) olarak bilinen elektronlar ortaya çıkar ve bu elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, numunenin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. Elektronların numune ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 350 nm) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu elektronlar çok yüksek enerjiye sahip olduklarından genellikle

katıhal dedektörleri yardımıyla tespit edilirler. Bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak bu elektronlar incelenen numunenin kompozisyonu hakkında bilgi verirler. Şekil 3.15’de ince filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemede kullanılan SEM ‘in çalışma prensibinin şematik diyagramı verilmiştir.



**Şekil 3.15.** SEM ölçüm sisteminin şematik gösterimi

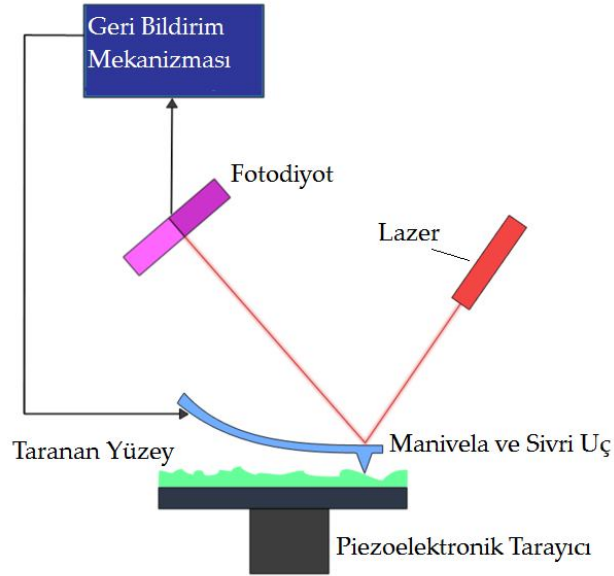
SEM’in yukarıdaki şematik diyagramından da görüldüğü gibi elektron demeti, mikroskopun zirvesinde metalik filamentin ısıtılmasıyla üretilir. Elektron demeti mikroskopun sütunu boyunca dikey bir yol izler. Elektromanyetik mercekler yardımıyla elektron demetleri numune üzerine odaklanır. Elektron demetinin ilki numuneye çarparken, diğer elektronlar (ikincil ya da geri saçılma elektronları) numuneden uzaklaştırılırlar. Detektörler ikincil ya da geri saçılan elektronları toplar ve onları bir sinyal olarak bilgisayar ekranına gönderir. Böylece numunelerin yüzey morfolojilerinin görüntüleri ekranda elde edilmiş olur. Bu çalışmada ince filmler üzerine büyütülen ZnO



nanoyapıların yüzey morfolojisi, JEOL JSM-6301F taramalı mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. Çember basıncı  $10^{-6}$  mbar olarak ayarlanmış ve elektron tabancası voltajı 8 kV alınmıştır. Yüzey morfolojisi 10 nm kadar inilerek yüksek çözünürlükte incelenebilmiştir.

### 3.4.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı prob mikroskop çeşidi olup, nano boyutta bir probun numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin izlendiği bir sistem olarak ifade edilmektedir. AFM, genel olarak üç boyutlu yüzey görüntüleri elde etmek, nanolitografya, yüzey pürüzlülüğünün tespiti ve nano boyutta kalınlık ölçümü gibi parametreleri belirlemek için kullanılmaktadır. Şekil 3.16'da bu çalışmada kullanılan AFM sisteminin blok diyagramı gösterilmiştir. Blok diyagramından da görüldüğü gibi, AFM sisteminde, ucunda numune yüzeyini taramak için kullanılan keskin bir sivri uç (iğne) ve manivela bulunmaktadır. İğne numune yüzeyine yaklaştığı zaman iğne ve numune arasındaki van der Waals kuvvetleri manivelanın bükülmesine sebep olacaktır. Bükülme miktarı bir lazer tarafından tutulur ve kullanılan AFM mod türüne göre görüntü elde edilir. AFM sistemleri kontak mod ve vurma mod olmak üzere iki mod da çalışır. Bu çalışmada, Veeco silicon nitride manivela ile kontak mod, MFP3D Asylum Research AFM kullanılarak ölçümler alınmıştır. SEM ölçümlerinden farkı; numunelerin üçboyutlu görüntüsü elde edilmektedir ve numune yüzeyi incelenirken herhangi bir özel kaplamaya gerek duymaksızın görüntü elde edilebilmiştir.

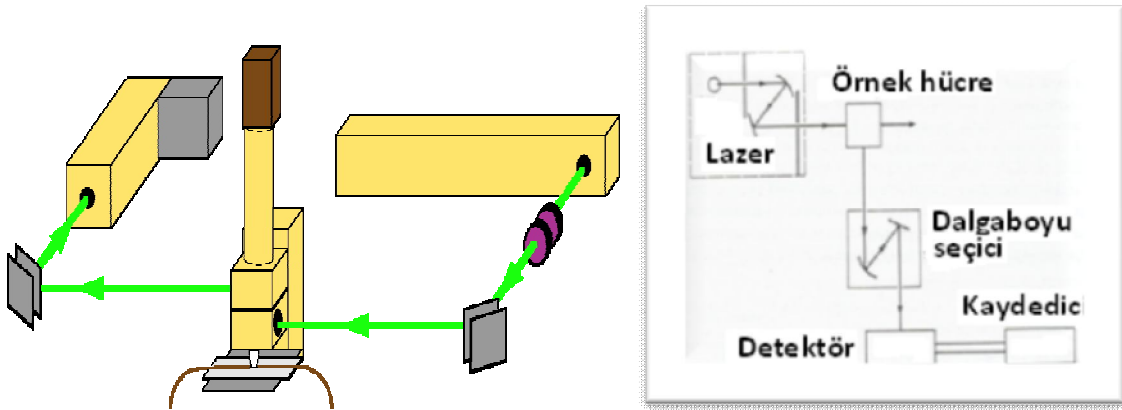


**Şekil 3.16.** Atomik kuvvet mikroskobunun blok diyagramı

### 3.4.3. Raman spektroskopisi

Raman saçılımı molekül ve kristallerin içyapılarını tanımlamada kullanılan güçlü bir ışık saçılımı tekniğidir. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması (Raman shift) olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi bir lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre olmak üzere üç ana bileşenden oluşur (Şekil 3.17). Raman spektroskopisinin şematik diyagramından da görüldüğü gibi, lazer kaynağından çıkan ışın flitrelenerek tek renkli (monokromatik) ışın olarak numune

üzerine odaklanır. Numune üzerine odaklanan tek renkli ışın buradan saçılarak aynı yol ile geri dönüp ikinci lensten geçer. Sonunda ışık yeniden odaklanır ve spektrometrenin spektrograf kısmına gönderilir ve yayınlanan ışın dalgaboyunun pozisyonuna göre analiz edilir. Yayınlanan sinyal dalgaboyu pozisyonun bir fonksiyonu olarak sistem detektöründen okunur. Bu çalışmada, oda sıcaklığında 514.5 nm'lik  $\text{Ar}^+$ /lazer uyarıcı bir kaynak ile micro Raman Renishhaw 2000 sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.17. Raman spektrometrenin şematik gösterimi

#### 3.4.4. XRD, PL ve UV-visible karakterizasyonları

Büyütülen numunelerin kristal yapılarını belirlemek için; X-ınları saçılımı (XRD) (Rigaku D/Max-IIIC diffractometer)  $2\theta$  açısı değeri 20–80 arasında alınarak  $1.54 \text{ \AA}$  Cu  $K\alpha$ , X-ışını kırınım spektroskopisi kullanılmıştır. Fotolüminesans özellikleri, oda sıcaklığında RF5301 PC Shimadzu spectrofluorometer ile belirlenmiştir. UV-Visible soğurma ve transmitans özellikleri, Perkin-Elmer UV-VIS Lambda 2S spectrometer ile incelenmiştir.

#### 3.4.5. Güneş pilleri karakterizasyonu

Güneş pillerinde akımyoğunluğu-voltaj karakteristiği, Keithley 175A dijital multimetre kullanılarak yapılmıştır. Işık kaynağı 250W tungsten halojen bir lamba  $100 \text{ mW/cm}^2$ 'de

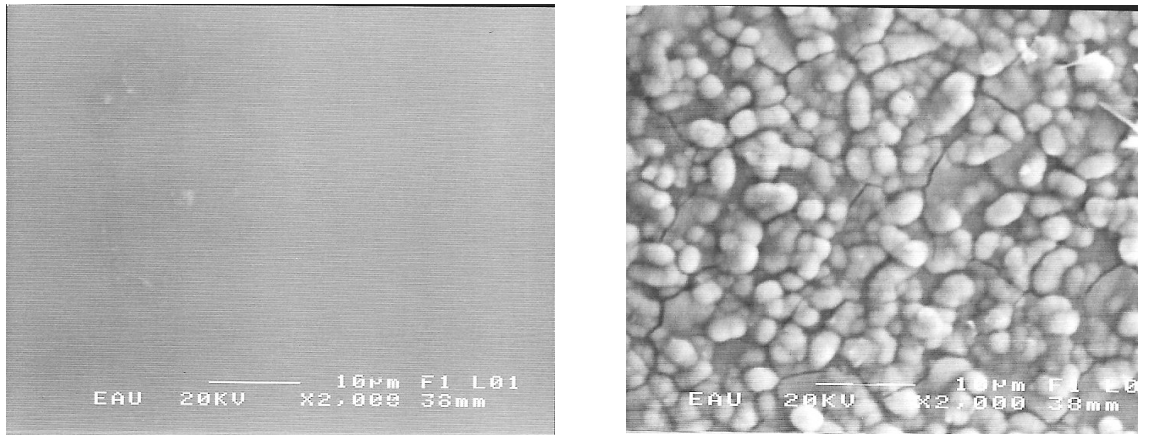
kalibre edilmiştir (IL1700 International Light). IPCE ölçümleri, 1000W Xenon lamba ve 1.5 AM ve 10 W/m<sup>2</sup> şiddetinde monokromatik ışık kullanılarak yapılmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

##### 4.1. Elektrokimyasal Büyütme Metodu (ECD) ile ZnO Yarıiletkeninin Büyütülmesi

###### 4.1.1. SEM sonuçları

Üretilen filmlerin yüzey yapıları hakkında bilgi edinmek için SEM (Scanning Electron Microscopy) ölçümleri yapıldı. Yukarıda verilen ideal büyütme şartları altında büyütülen örnek bir film için büyütme işleminden önce ve sonra alınan SEM sonuçları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi, solda büyütme öncesi ITO üzerinde herhangi bir çekirdeklenme mevcut değildir. Büyütme işleminden sonra ZnO filmi için yüzeyde homojen bir büyümenin gerçekleştiği ve yoğun bir çekirdekleşmenin olduğu gözlenmektedir (sağ).

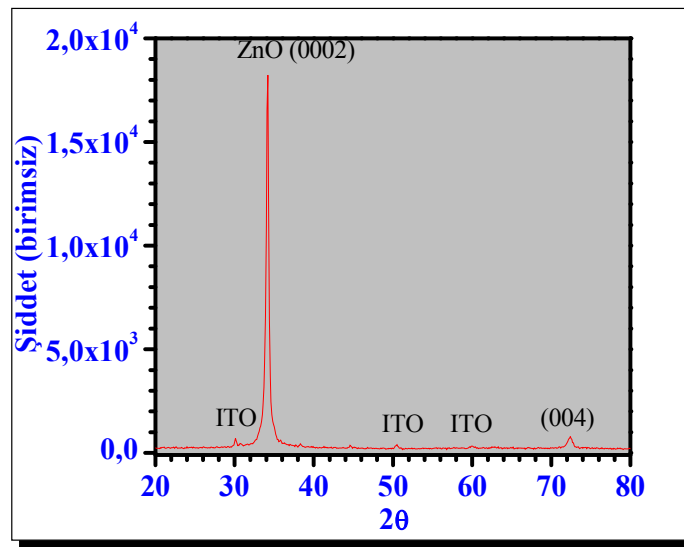


Şekil 4.1. Büyütme öncesi (sol) ve sonrası (sağ) SEM sonuçları

###### 4.1.2. XRD sonuçları

Büyütülen filmlerin XRD ölçümleri alınarak kristal yapıları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. 300 °C de 30dk tavlanan ITO üzerine elektrokimyasal yolla 3.1 bölümünde verilen uygun şartlar altında büyütülen örnek bir ZnO filminin XRD grafiği şekil 4.2’de

verilmiştir. Aşağıdaki şekilden de görüldüğü gibi ZnO filmi oldukça c-eksenli (0002) tercihli yönelimine sahiptir. Aynı zamanda bu film ile aynı şartlarda büyütülen filmlerde hemen hemen aynı kristalografik özelliklere sahip olması, filmlerin tekrar büyütülebilirliğini göstermektedir. Bunun yanında bu filmde elde edilen kristal yapı literatürle de kıyaslandığında oldukça iyi olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.2.** ITO üzerine büyütülen ZnO'nun XRD grafiği

Çizelge 1'de (0002) piki için açı, şiddet gibi parametreler verilmiştir. Tanecik büyüklüğü;

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$$
 ile verilen Scherrer formülüyle hesaplanmıştır (D: Tane büyüklüğü, K: Açı değerine ve kristal şekline bağlı bir sabit,  $\lambda$ : X-ışını dalgaboyu).

Tanecik büyüklüğünün literatürde elde edilen 15-20 nm değerinden daha büyük olması, literatüre kıyasla iyi kalitede film elde edildiğini göstermektedir. ITO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO ince filmleri için yaptığımız yapısal karakterizasyon sonucunda yüzeyde oldukça homojen yapıda ve iyi kristal yapısına sahip filmlerin üretildiği gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Elektrokimyasal yolla üretilen n tipi ZnO ince filmlerin yapısal parametreleri

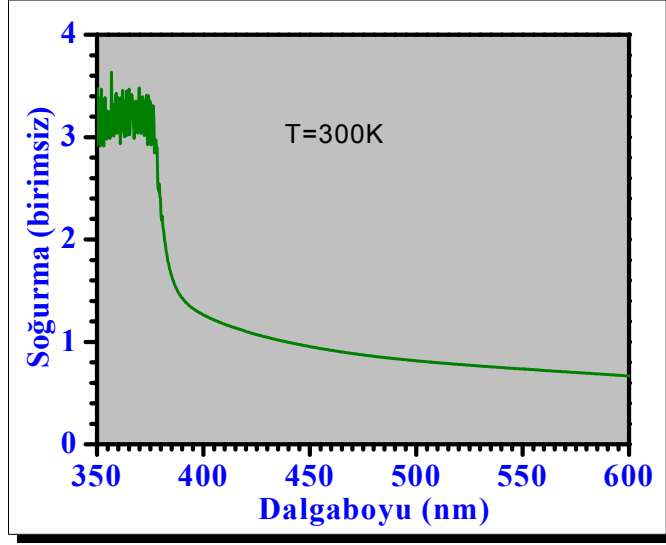
|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Açı (2θ)                 | 34,167 |
| Şiddet (I) (Keyfi birim) | 18236  |
| FWHM (Derece)            | 0,300  |
| Yönelim                  | (0002) |
| Tanecik büyüklüğü (nm)   | 27,74  |

#### 4.1.3. Soğurma sonuçları

Büyütülen filmlerin optik özellikleri hakkında bilgi edinmek için soğurma ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.3’de verildiği gibi bir filmin soğurma ölçümü gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bant kenarı soğurması oldukça keskindir. Bu da büyütülen filmin optik kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Filmlerin yasak enerji aralığını bulmak için ham soğurma sonuçları, soğurma katsayısı değerlerine dönüştürülmüştür. Aşağıda verilen formülasyon genel olarak III-V yarıiletkenlerde gelen ışık için önerilen eşitliktir.

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha t)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha t)} = \exp(-A) \quad (4.1)$$

Burada R,T,A sırasıyla yansıma, geçirgenlik ve soğurmayı temsil eder.  $\alpha$  soğurma katsayısı ve t film kalınlığıdır. Soğurmanın dalga boyuna (ya da enerjiye) bağlı fonksiyonunun hemen hemen düz olduğu ve en düşük seviyesine 1100 nm (1,127eV) de ulaştığı gözlenmiştir.



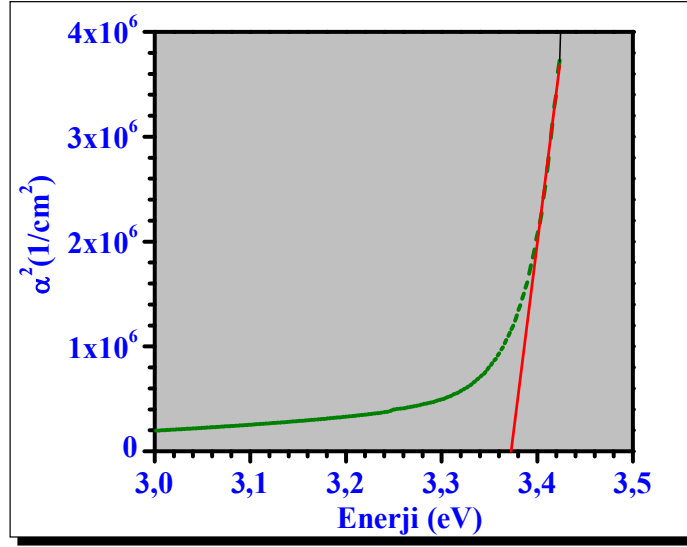
Şekil 4.3. ZnO filminin soğurma karakteristiği

Bu yüzden bu dalga boyunda yasak enerji bant aralığında derin seviyelerden kaynaklanan optik soğurmayı 0 olarak aldık. Böylece yukarıdaki denklem aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$T = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} = \exp(-A) \quad \lambda = 1100nm \quad (4.2)$$

Şekil 4.4’de soğurma katsayısının karesinin enerjiye karşı grafiğinde, büyütülen ZnO’nun yasak enerji aralığı 3,37 olarak saptanmış olup bu sonucun literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

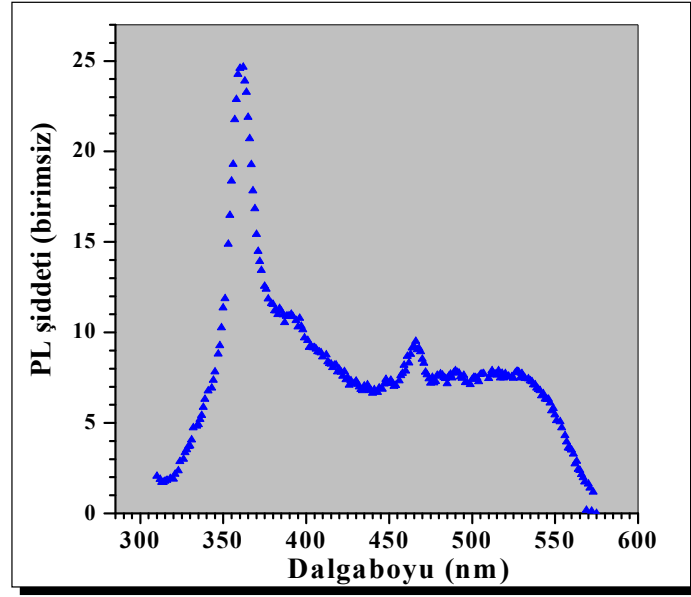




**Şekil 4.4.** Elektrokimyasal yolla büyütülen ZnO'nun soğurma karakteristiği

#### 4.1.4. Fotoluminesans sonuçları (PL)

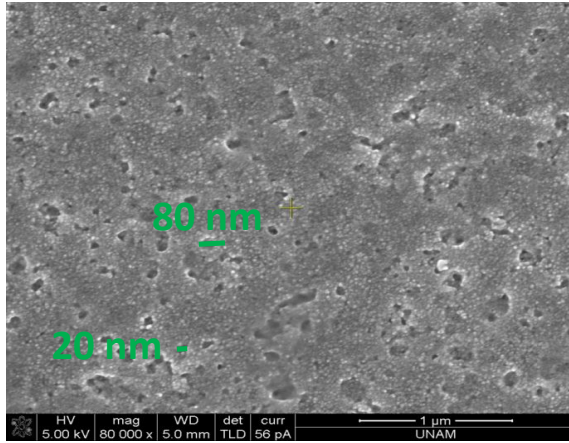
Elektrokimyasal yolla büyütülen ZnO filmlerinin emisyon özelliklerini belirlemek için fotoluminesans (PL) ölçümleri alınmıştır. Bölümü 3.1'de belirlenen en uygun şartlarda büyütülen film için alınmış olan PL ölçümü Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 362 nm dalgaboyunda oldukça dar bir UV emisyonu gözlenmektedir. Pikin FWHM değerinin <15 nm olması filmin oldukça kaliteli emisyon özelliklerine sahip olduğunun göstergesidir. Bunun yanında 467 nm dalgaboyunda ZnO'da mavi luminesans merkezi olarak bilinen ve genellikle sıkı bir donor ile valans bandı arasındaki geçişten kaynaklandığı bildirilen merkezde görülmektedir.



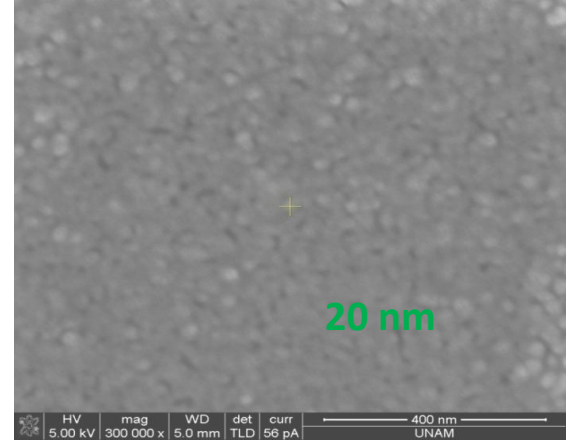
**Şekil 4.5.** Elektrokimyasal yolla büyütülen ZnO'nun PL karakteristiği

#### 4.1.5. Gözenekli ZnO ince filmlerinin yapısal ve optiksel karakterizasyonu

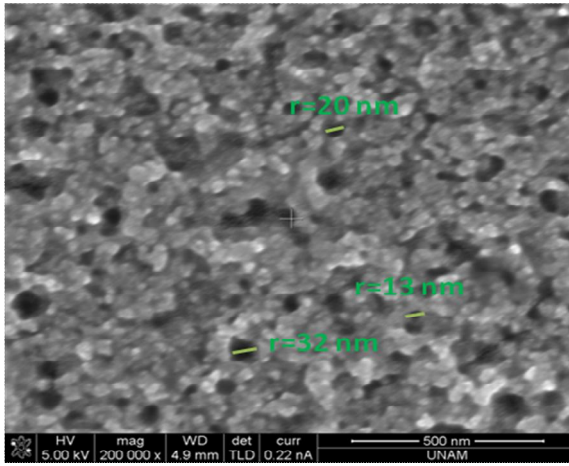
Büyütülen ZnO ince filmler taban malzeme olarak kullanılmış ve dodekantiyol-SAM ( $C_{12}H_{25}SH$ ) ile hekzantiyol-SAM ( $C_6H_{14}S$ ) çözeltileri kullanılarak gözenekli yapılar oluşturulmuştur. Filmlerin yapısal ve optik özellikleri; x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), soğurma ve fotoluminesans (PL) ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 4.6'da ZnO ince filminin hekzantiyol içerisinde 1 saat, 1,5 saat ve 2 saat bekletme süresine bağlı olarak ZnO ince filmi üzerinde elde edilen gözenekli yapıların SEM ölçümleri gösterilmektedir. SEM görüntüleri ZnO taban malzemesi üzerinde nano-gözenekli yapıların oluşturulabildiğini ve taban malzemenin hekzantiyol çözeltisi içerisinde bekletme süresine bağlı olarak gözenek yarıçaplarının ve gözenek dağılımlarının değiştiğini açıkça göstermektedir. Şekil 4.6(a)'dan açıkça görülebileceği gibi, ZnO ince filmi hekzantiyol içerisinde 1 saat bekletildikten sonra yaklaşık 50 nm yarıçapında nano gözeneklerin elde edildiği ve ZnO taban malzeme üzerinde yoğun gözenek dağılımları oluşturduğu gözlemlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

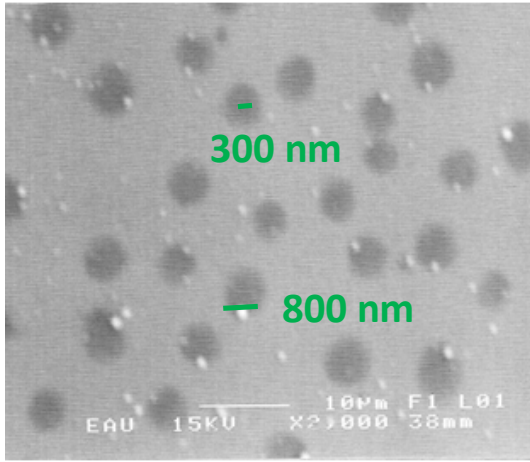
|          |                             |
|----------|-----------------------------|
| 2 saat   | Gözenek yarıçapı=10 nm-70nm |
| 1,5 saat | Gözenek yarıçapı= 20nm-80nm |
| 1 saat   | Gözenek yarıçapı=30nm-90nm  |

(d)

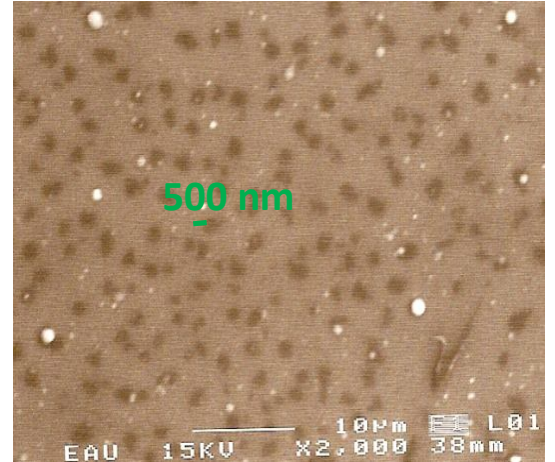
**Şekil 4.6.** Gözenekli ZnO ince filmlerinin hekzantiyol çözeltisi içerisinde bekletme süresine bağlı olarak SEM görüntüleri a) 1 saat b) 1.5 saat c) 2 saat d) Gözenek yarıçap dağılımı

Bununla birlikte ZnO ince filminin çözelti içerisinde bekletme süresinin artması ile ince film üzerinde gözenekli yapıların küçüldüğü ve düşük yoğunlukta dağılımların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.6b-c). Taban malzemenin SAMs çözeltisi içerisinde bekletilme süresinin artırılması ile gözenek yarıçapının ve numune üzerindeki dağılımının azalması, oda sıcaklığında zaman bağlı olarak SAMs çözeltisinin etkisini kaybettiğini göstermektedir. Sonuç olarak hekzantiyol SAMs çözeltisi ile zaman bağlı olarak ortalama 20 nm civarında ZnO taban malzeme üzerinde nano-gözenekli yapılar elde edilebilmiştir. Makro-gözenekli (macro-porous) yapılar dodekantiyol ( $C_{12}H_{25}SH$ ) SAMs çözeltisi kullanılarak ZnO ince filmleri üzerinde oluşturulabilmiştir. Şekil 4.7'den

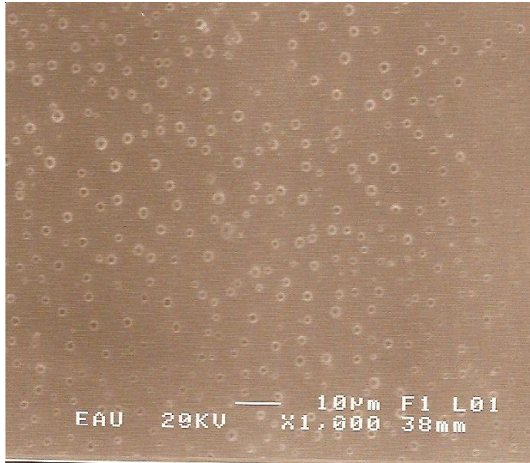
gözeneklerin ince film üzerine homojen olarak dağıldığı ve ince filmler üzerinde,  $C_{12}H_{25}SH$  SAMs çözeltisi kullanarak yüksek yoğunlukta makro-gözeneklerin oluşturulduğu görülmektedir. ZnO ince filmlerinin çözelti içerisinde 30 dk, 1 saat ve 1,5 saat bekletilmesiyle 300 nm ile 800 nm arasında değişen yüksek yoğunlukta makro-gözenekler ince film üzerinde elde edilebilmiştir. Dodekantiyol SAMs çözeltisi ile elde edilen gözenekli yapılar, hekzantiyol çözeltisi ile elde edilen yapılara benzer olarak, taban malzemenin çözelti içerisinde bekletme zamanının artması ile gözenek yarıçapının azaldığı gözlemlenmiştir. Dodekantiyol ve hekzantiyol çözeltileri ile taban malzeme üzerinde elde edilen gözenek yarıçapları arasında büyük farklılıklar görülmektedir. Bunun sebebi olarak; hexanethiol molekülleri 6 karbon atomu içerirken dodekantiyol molekülleri 12 karbon atomu içermektedir. Dodekantiyol'un iki kat daha büyük zincire sahip olması numune yüzeyi üzerinde daha fazla etkiye neden olacağından dolayı gözenek yarıçapının da büyümesine neden olacaktır. Elektrokimyasal depozisyon metoduyla büyütülen ZnO ince filmlerinin üzerinde gözenekli yapılar elde edildikten sonra yapısal ve optik karakterizasyonu yapılmıştır. XRD karakterizasyonu (0002) yönünde pik şiddetinin gözenek oluşumundan sonra yarı yarıya azaldığını göstermektedir (Şekil 4.8). Gözenekli ZnO ince filminin pik şiddetinin azalması, gözenekli yapıların kristalleşme üzerine negatif bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Soğurma ölçümleri, ZnO ince filmlerinin gözenek oluşumundan önce 3.37 eV olan bant aralığının gözenek oluşumundan sonra 3.43 eV arttığını göstermiştir (Şekil 4.9). ZnO ince filmleri üzerine oluşturulan nano ve makro gözenekli yapıların PL ölçümleri şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi makro gözenek oluşturulan ZnO ince filmi yeşil emisyon piki (green emission) olarak bilinen bölgede yüksek şiddette emisyon değeri vermektedir. Bu emisyon pikinin ZnO yarıiletkeninde son derece önemli olan oksijen boşluklarına atfedilmektedir. Bunun sebebi olarak ise ZnO ince filmi üzerinde gözenekli yapıların oluşturulması ile taban malzeme üzerinde kusur seviyelerinin olduğu ve gözenekli ZnO ince filminin üzerinde yüzey hacim oranının artması ile yeşil emisyon pikinin şiddetinin artması olarak gösterilmektedir. Nano-gözenekli ince filmleri bu bölgede herhangi bir pik değeri göstermemesi, bu yapıların taban malzeme üzerinde herhangi bir kusur seviyesi oluşturmamasına bağlanmaktadır (Liu *et al.*2006)



(a)



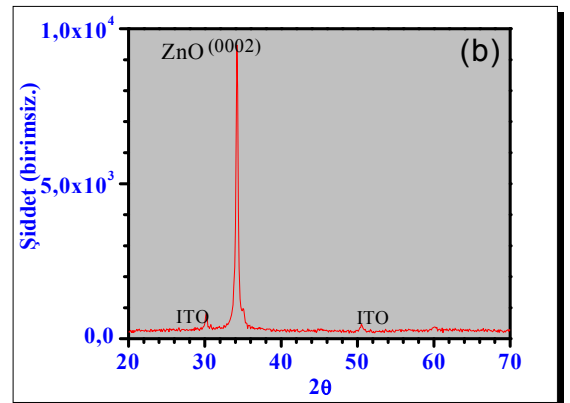
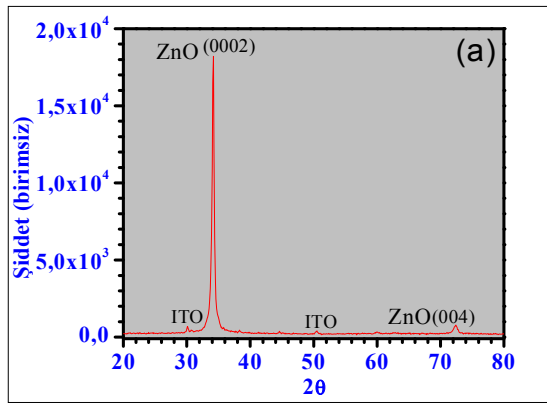
(b)



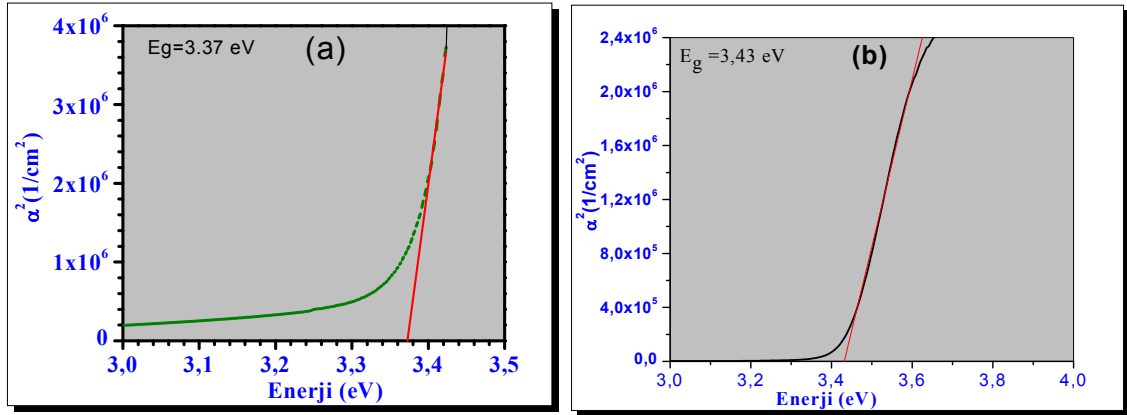
|          |                              |
|----------|------------------------------|
| 1.5 saat | Gözenek yarıçapı=200nm-300nm |
| 1 saat   | Gözenek yarıçapı=300nm-500nm |
| 30 dk    | Gözenek yarıçapı=400nm-800nm |

(c)

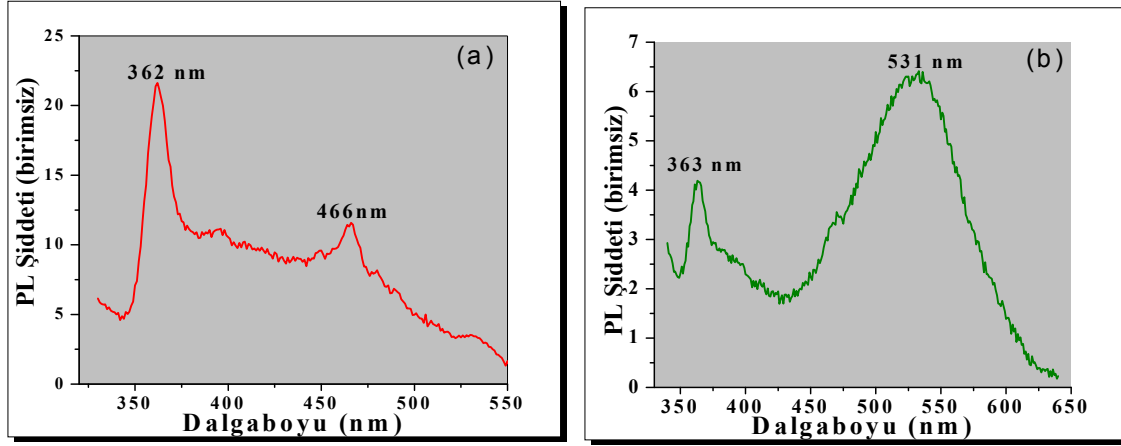
**Şekil 4.7.** Gözenekli ZnO ince filmlerinin dodekantiyol çözeltisi içerisinde bekletme süresine bağlı olarak SEM görüntüleri a) 30dk b) 1 saat c) 1.5 saat d) Gözenek yarıçap dağılımı



**Şekil 4.8.** ZnO ince filminin a) Gözenek oluşumundan önce b) Gözenek oluşumundan sonra ki XRD grafiği



**Şekil 4.9.** ZnO ince filminin a) Gözenek oluşumundan önce b) Gözenek oluşumundan sonraki soğurma karakteristiği

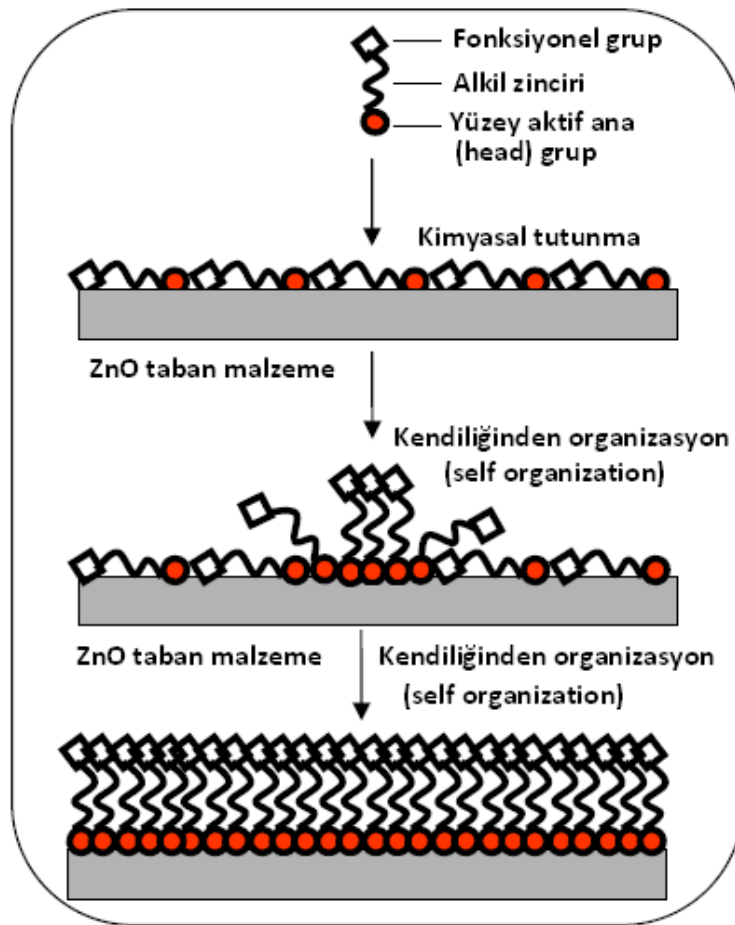


**Şekil 4.10.** (a) Hekzantiyol çözeltisi ile (b) Dodekantiyol çözeltisi ile gözenek oluşturulduktan sonraki ZnO ince filminin PL spektrumu

#### 4.1.6. Gözenekli ZnO yapıların oluşum mekanizması

SAMs, numune üzerine düzenli moleküler tabakaları kendiliğinden oluşturabilen organik bileşikler içeren bir çözelti içerisinde uygun bir numunenin daldırılmasıyla elde edilmektedir. Bu çalışmada, ZnO ince filmlerinin  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$  ve  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  SAMs çözeltileri içerisinde bekleme süresine bağlı olarak ZnO yarıiletkeni üzerinde gözenekli yapıların oluşumu gösterilmiştir.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$  ve  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  çözeltilerinin taban malzeme üzerinde kendiliğinden bir araya gelme olayı (self-assebling) üç kısımda açıklanmaktadır. İlk kısım ana (head) grup olarak ifade edilmektedir. Bu grup numune üzerine tutunarak ekzotermik proseslere neden olur.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$  ve  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  çözeltilerinin

organizasyon prosesi kimyasal tutunma vasıtasıyla, baş grup ve numune arasındaki etkileşme ile başlar ve termodinamik denge ile sonuçlanır. İkinci kısım alkil zincirleridir. Bu grup moleküller arası mesafe, moleküler yönelim ve film üzerinde düzenlenme açılarından sorumludur. Üçüncü grup fonksiyonel grup olup filmin en dış yüzeyinde bulunurlar (Şekil 4.11).

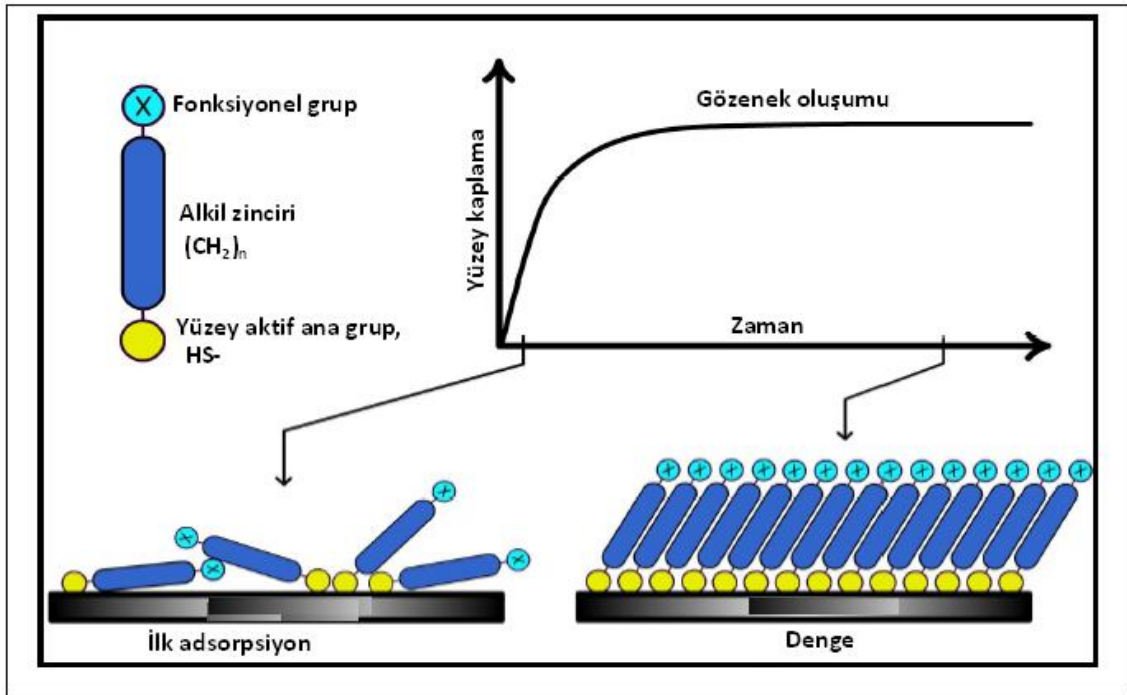


**Şekil 4.11.** Katı bir yüzey üzerine yüzey aktif moleküllerin SAM oluşumunun şematik gösterimi

Numune yüzeyi ile ana grup arasında spesifik bir etkileşme meydana gelir ve numunenin  $C_6H_{14}S$  ve  $C_{12}H_{25}SH$  SAMs çözeltileri içerisinde bekletilme süresine bağlı olarak kararlı SAM yapılar numune üzerinde elde edilmektedir. Gözenekli yapılar, bu aşamada oda sıcaklığında çözücülerin buharlaşmasıyla elde edilmektedir. H.Ma ve J.Hao altın taban malzeme üzerine  $C_{12}H_{25}SH$  çözeltisini kullanarak makro gözenekli yapıları, oda sıcaklığında çözelti buharlaşması ve su damlaması yoğunluğundan dolayı



elde ettiklerini açıklamışlardır (Ma and Hao 2009). Oda sıcaklığında çözücülerin buharlaşmasıyla taban malzemenin içerisinde bulunduğu SAMs çözeltisinin azalması, yüzeye bağlı olan zayıf bağların kopmasına ve gözenekli yapıların oluşmasına neden olmaktadır. Benzer olarak Cai ve arkadaşları, farklı çözelti buharlaşması oranının gözenek oluşumuna ve gözenek boyutuna etki ettiğini göstermişleridir (Cai *et al.* 2005)



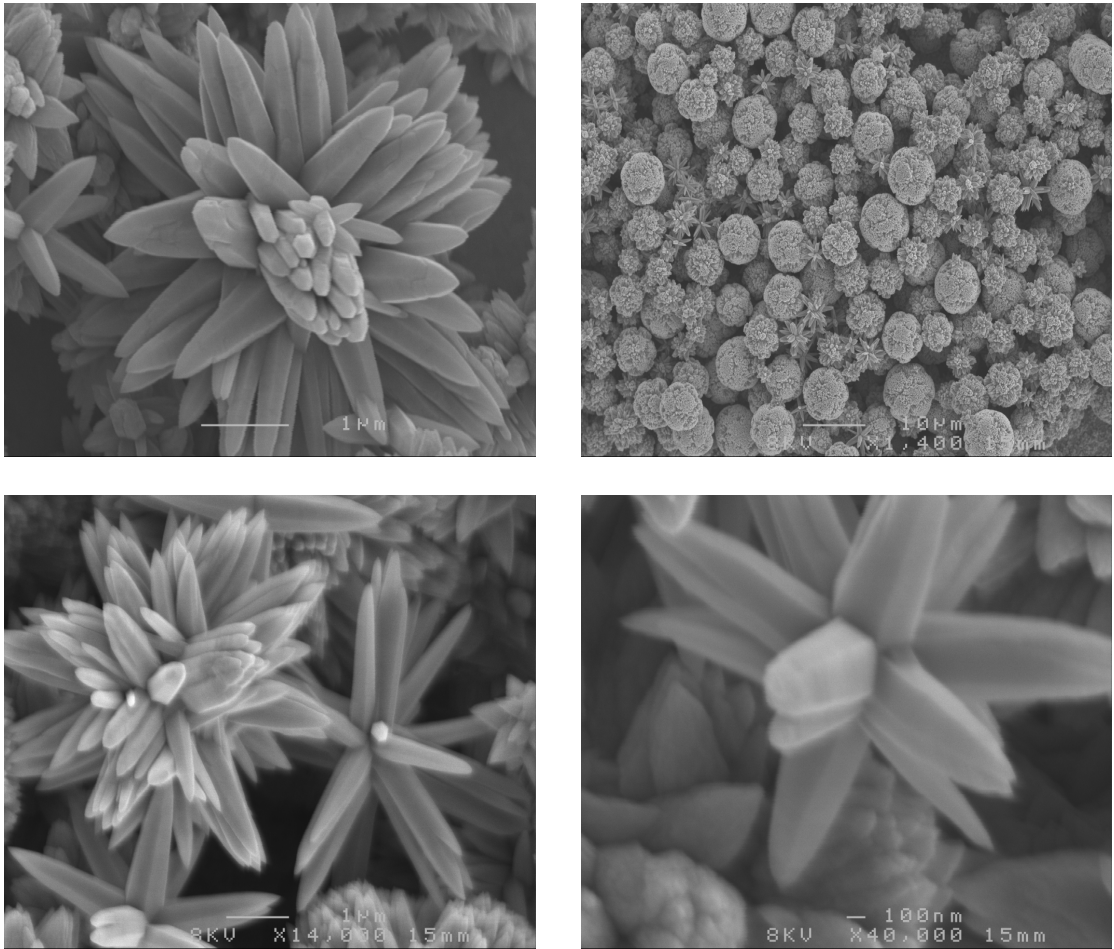
**Şekil 4.12.** SAMs tekniği ile ince film üzerinde zamana bağlı olarak gözenekli yapıların oluşumunun şematik diyagramı

SAMs tekniği ile elde edilen gözenekli yapıların yapısal özellikleri alkil zincirini kapsayan fonksiyonel grup ile moleküler fonksiyonel grup arasındaki etkileşme ile önemli ölçüde değişmektedir. Gözenekli yapıların oluşumunda moleküler-taban malzeme etkileşimi de oldukça önemlidir. ZnO taban malzeme üzerinde  $C_6H_{14}S$  ve  $C_{12}H_{25}SH$  çözeltileri ile gözenekli yapılar oluşturulurken, kısa alkil zincirinin ve uzun alkil zincirinin bir birinden farklı karakteristikler sergilediği gözlemlenmiştir. Alkil zinciri ve fonksiyonel grubun gözenek oluşumuna önemli ölçüde etki ettiği bulunmuştur.



## 4.2. Nano-tel, Nano-Çubuk ve Nano-Çiçek Tabanlı ZnO Nano Yapıların Hidrotermal Metotla Büyütülmesi

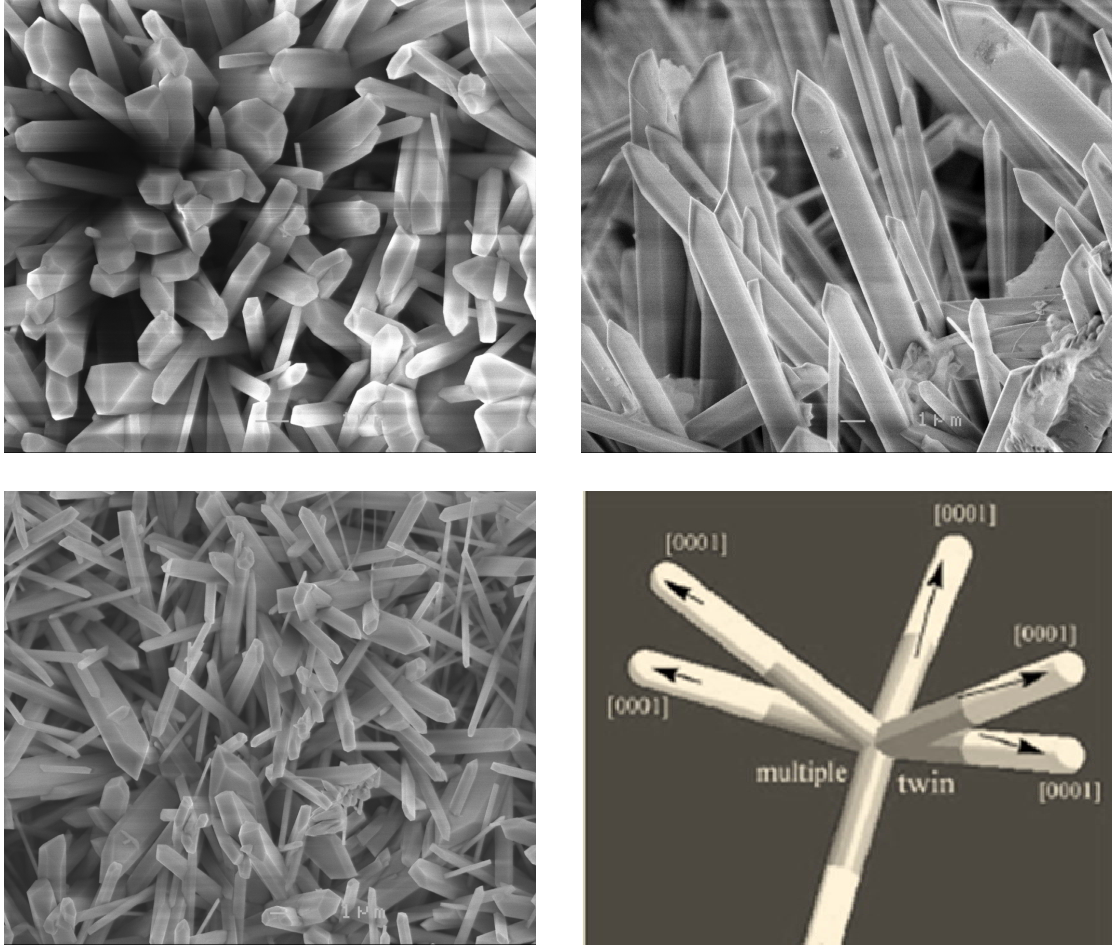
### 4.2.1. SEM sonuçları



**Şekil 4.13.** 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH=10 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçekler

Bölüm 3.2’de verilen ideal büyütme şartları altında büyütülen filmlerin SEM görüntüleri, kullanılan taban malzemeler ve pH’a bağlı olarak gösterilmiştir. Hidrotermal büyütme metoduyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçeklerin (nanoflowers) SEM sonuçları Şekil 4.13’de gösterilmektedir. 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisi pH~10 olarak ayarlandığında ve taban malzemenin (FTO) bu çözelti içerisinde  $175^\circ\text{C}$ ’de 24 saat bekletilmesiyle ZnO nano-çiçeklerin elde

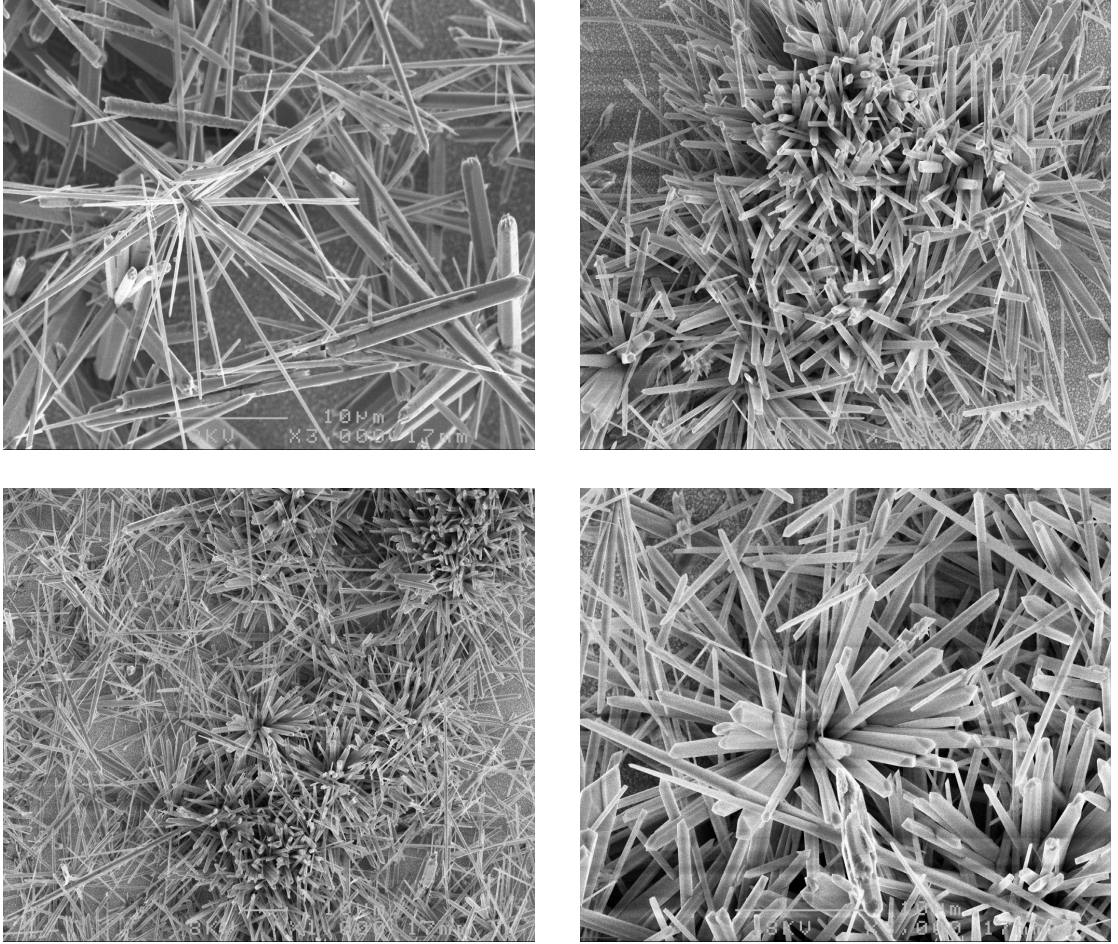
edildiği gözlemlenmiştir. SEM sonuçları, ZnO nano-çiçeklerin yaklaşık 150 nm–1  $\mu$ m boyutunda olduklarını ve taban malzeme üzerine homojen olarak başarıyla büyütüldüğünü göstermektedir.



**Şekil 4.14.** 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH=10.60 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubuklar

Hidrotermal büyütme metoduyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubukların SEM sonuçları Şekil 4.14’de gösterilmiştir. 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisi pH~10.60 olarak ayarlandığında ve taban malzemenin (FTO) bu çözelti içerisinde 175  $^{\circ}\text{C}$ ’de 24 saat bekletilmesiyle ZnO nano-çubuklar elde edilmiştir. SEM sonuçları, ZnO nano-çubukların yaklaşık 250 nm yarıçapında, 1 $\mu$ m uzunluğunda olduklarını ve taban malzeme üzerine homojen olarak başarıyla büyütüldüğünü

göstermektedir. SEM sonuçlarından çözelti pH'nın 10'dan pH~10.60 artırılmasıyla ZnO nano-çiçeklerin nano-çubuklara dönüştüğü gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.15.** 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nanoteller

Şekil 4.15'de hidrotermal büyütme metoduyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-tellerin SEM sonuçları gösterilmiştir. 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisi pH~11 olarak ayarlandığında ve taban malzemenin (FTO) bu çözelti içerisinde  $175^\circ\text{C}$ 'de 24 saat bekletilmesiyle ZnO nano-teller elde edilmiştir. SEM sonuçları, ZnO nano-tellerin yaklaşık 20–50 nm yarıçapında ve 10 µm uzunluğunda olduklarını göstermektedir. SEM sonuçlarından çözelti pH'nın 10.60'dan pH~11 artırılmasıyla ZnO nano-çubukların, nano-tellere dönüştüğü açıkça görülmektedir.

#### 4.2.2. Çözelti pH'na bağlı olarak elde edilen ZnO nanoyapıların oluşum mekanizması

ZnO nanoyapılar pH, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve zaman gibi bazı deneysel parametrelere bağlı olarak farklı morfolojide ve farklı boyutlarda elde edilebilmektedir. Bu çalışmada ilk olarak çözelti pH'nın farklı morfolojide ZnO nanoyapıların oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. ZnO yarıiletkeni polar kristal olarak tanımlanmaktadır ve polar eksen c-eksen (0001) yönelimindedir. Çinko ve oksijen atomları c-eksen yönünde birikmeyi tercih ederler. Yüzey dipolleri ile polar kristaller termodinamik olarak polar olmayan kristallerden daha az kararlıdır ve çok çabuk büyüme eğilimi göstermektedirler. ZnO kristalinin çeşitli deneysel parametreler ve hidrotermal büyütme şartları altında farklı yönelimlerdeki büyüme hızları  $V_{(001)} > V_{(01\bar{1})} > V_{(010)} > V_{(011)} > V_{(00\bar{1})}$  şeklinde gösterilmektedir. Buna ilave olarak ZnO nano-tellerin ve nano-çubukların en hızlı büyüme oranının [0001] yönünde olduğu ve en düşük büyüme oranının [000 $\bar{1}$ ] yönünde olduğu görülmüştür (Zhang *et al.* 2005). Buna karşın Y.Zhang ve arkadaşları tüm nano-çiçek yapıların tercihen c-eksen boyunca büyüdükleri gösterilmiştir (Zhang *et al.* 2006).

Kristal büyütme prosesi çekirdekleşme ve büyütme olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Farklı pH değerlerinden dolayı  $Zn(OH)_2$ 'nin miktarı ve  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  büyütülmesi sırasıyla çekirdekleşmelere ve ZnO farklı sulu çözeltilerde büyütülmesine sebep olmaktadır. Bu çalışmada çözeltinin pH'ı amonyak çözeltisi ile (%28 seyreltik) ayarlandı. Amonyak reaksiyon prosesi sırasında iki önemli etkiye sahiptir. İlk olarak, amonyak kompleks oluşturunca görev yapar ve ikinci olarak, çinko iyonları ile kompleks çinko ammonia  $(Zn(OH)_4)^{2-}$  bileşimini oluştururlar. Wang ve arkadaşları amonyak miktarının çözelti içerisinde artmasıyla çözelti pH'ın da arttığını göstermişlerdir (Wang *et al.* 2004). ZnO nanoyapıların sulu çözelti içerisinde büyütülmesinin kimyasını anlamak için, çözeltinin kimyasal reaksiyonlarının incelenmesi ve belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada çinko kaynağı olarak kullandığımız çinko nitrat-6-su ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) bileşiği amfoterik çinko oksit ve

nitrik asit tuzudur.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin suda çözülmesi ile bu bileşik aşağıda gösterildiği gibi çinko ve nitrat iyonlarına ayrışacaktır.



Sentez sırasında, amonyak çözeltisi kullanarak ZnO kristalinin oluşum mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Yukarıdaki denklemlere ilave olarak ZnO yarıiletkeni  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  kompleks iyonlarından da aşağıdaki gibi elde edilebilir.



$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ve  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleks iyonları çinko nitrat ve amonyak karışımlarından dolayı elde edilebilmektedir. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 10 iken  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  bileşiğinin çözelti içerisindeki miktarı düşüktür. Hidrotermal büyütme sırasında  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  bileşiği serbestçe  $\text{Zn}^{2+}$  şeklinde iyonlarına ayrışa bile,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  için büyüme miktarı yeterli değildir. Düşük pH değerlerinde (pH~10), ZnO çekirdekleri etrafında birkaç aktif bölgenin olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak, çözelti pH~10 iken yalnızca birkaç branş (dal ya da yaprak şeklindeki yapılar) merkez noktasından büyütülebilmektedir. Ayrıca,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  miktarı  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarına serbestçe ayrışa bilmesi için yerli değildir ve  $\text{OH}^-$  miktarı sınırlıdır. Sonuç olarak, birkaç mızrak

şeklindeki gibi petal (yaprak şeklinde) ZnO çekirdeklerinin merkez noktasından itibaren aktif bölgeden büyütülürler nano-çiçek tabanlı ZnO yapılar elde edilmiştir fakat çözeltinin pH değeri düşük olduğundan,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  büyütülmesi ZnO nano-tel ve nano-çubukların oluşturulması için yeterli değildir. Düşük pH değerinde taban malzeme üzerinde yalnızca nano-çiçek tabanlı yapıların oluşturulabildiği açıkça görülmektedir. Çözelti pH'nın artmasıyla  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  ın konsantrasyonları da artacaktır. pH~10.60 aldığımızda ZnO çekirdekleri çevresinde  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  ile birlikte nispeten daha çok aktif bölgeler oluşacaktır. Çözeltinin pH değerinin artmasıyla  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  bileşiği kolayca ve fazla miktarda  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarına ayrışacaktır ve böylece  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları aktif bölgede birleşerek  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ün oluşması için hareket edeceklerdir. Sonuç olarak, ZnO yarıiletkeninin anizotropik büyümeden dolayı aktif bölgelerden [0001] yönünde ZnO kristali büyütülmüştür ve çözelti pH'nın 10.60 alınmasıyla ZnO nano-çubuklar taban malzemeler üzerinde elde edilebilmiştir. Benzer olarak çözelti pH'nın 11 alınmasıyla  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ve  $\text{OH}^-$  ın konsantrasyonları daha çok artacak ve ZnO nano-tellerin oluşmasına sebep olacaktır (Çizelge 4.2).

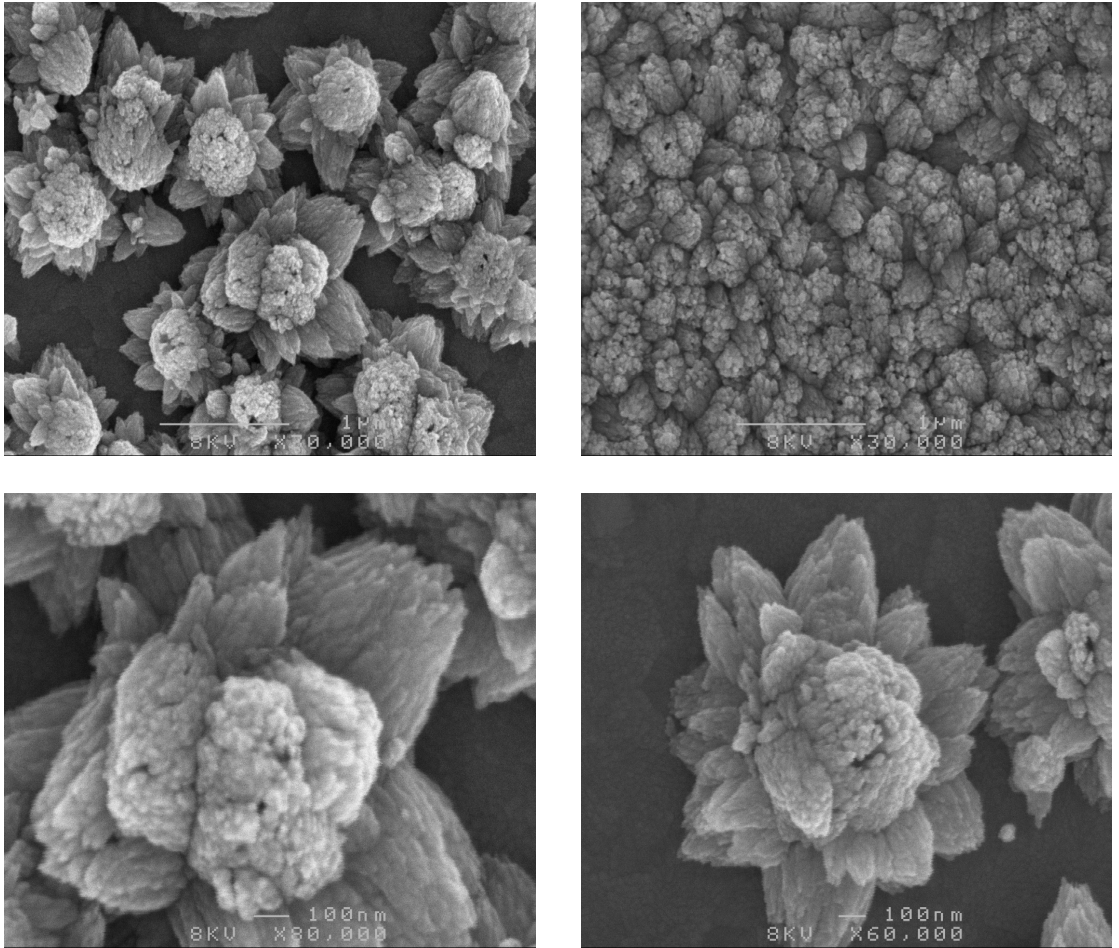
**Çizelge 4.2.** Çözelti pH'na bağlı olarak ZnO nanoyapıların elde edilmesi

| pH=10          | pH=10.60       | pH=11        |
|----------------|----------------|--------------|
| ZnO nano-çiçek | ZnO nano-çubuk | ZnO nano-tel |

#### 4.2.3. Çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak ITO taban malzemesi üzerine elde edilen ZnO nanoyapıların SEM sonuçları

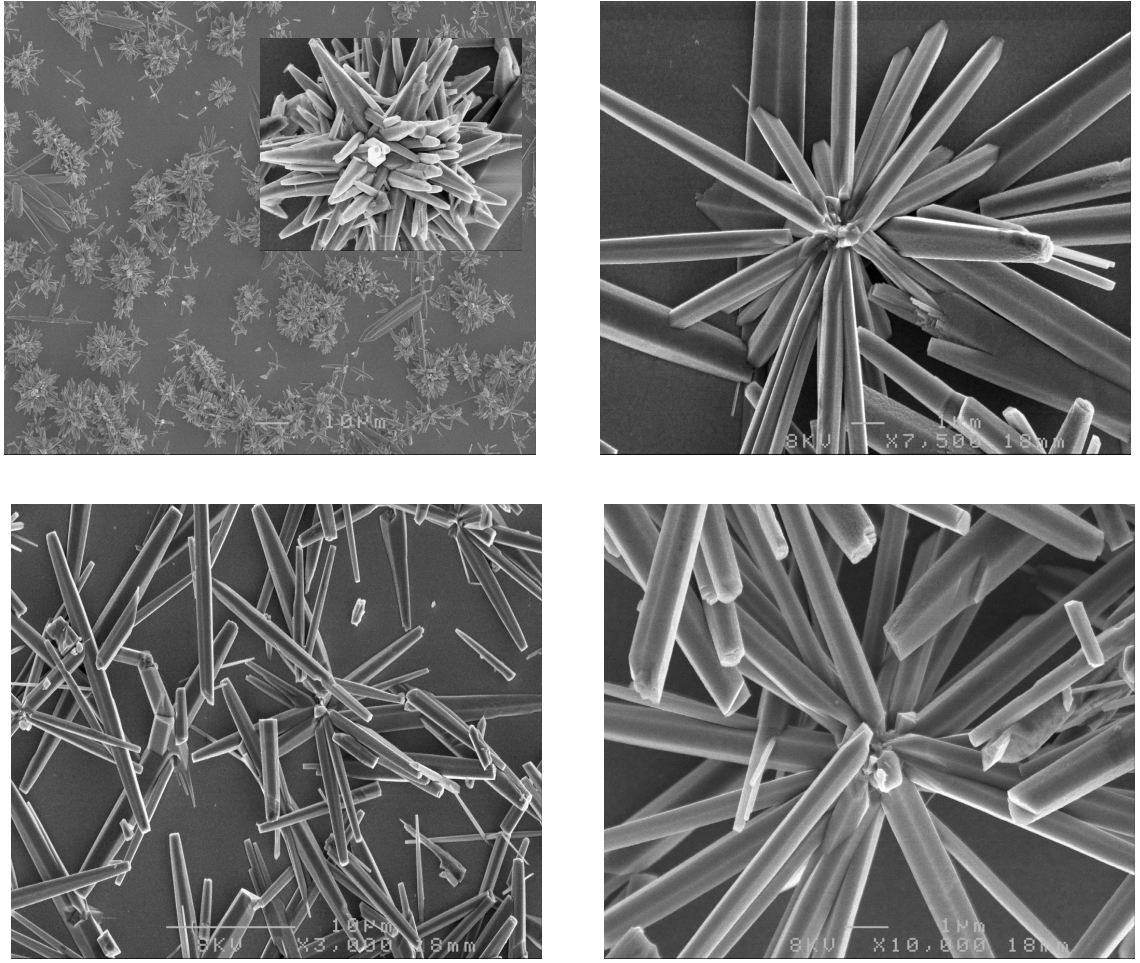
ZnO nanoyapıların fiziksel özellikleri ve yüzey morfolojisi hidrotermal büyütme sırasında pek çok faktör tarafından etkilenmektedir. ZnO nano-çiçek, nano-tel ve nano-çubuk yapılar çözelti pH'na bağlı olarak elde edildiği gibi farklı çözelti konsantrasyonu  $\text{Zn}^{2+}$  kullanılmasıyla da elde edilebilmektedir. Çözelti konsantrasyonunun 10 mM, 20 mM ve 30 mM olarak hazırlanmasıyla ITO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nanoyapıların SEM sonuçları aşağıda gösterilmiştir. SEM sonuçları ZnO nanoyapıların yaklaşık 20–150 nm yarıçapında ve 1–10 µm uzunluğunda ITO taban malzemesi

üzerine çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak elde edildiğini göstermektedir. 30 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisi pH~11 olarak ayarlandığında ve taban malzemenin (ITO) bu çözelti içerisinde  $175^\circ\text{C}$ 'de 24 saat bekletilmesiyle ZnO nano-çiçekler elde edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun 20 mM olarak değiştirilmesiyle ZnO nano-çubuk yapılar ve 10 mM için ise ZnO nano-teller elde edilebilmiştir. SEM sonuçları üç farklı ZnO nanoyapının, ITO taban malzemesi üzerine çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek yoğunlukta ve homojen dağılımlı büyütülebildiğini açıkça göstermektedir.



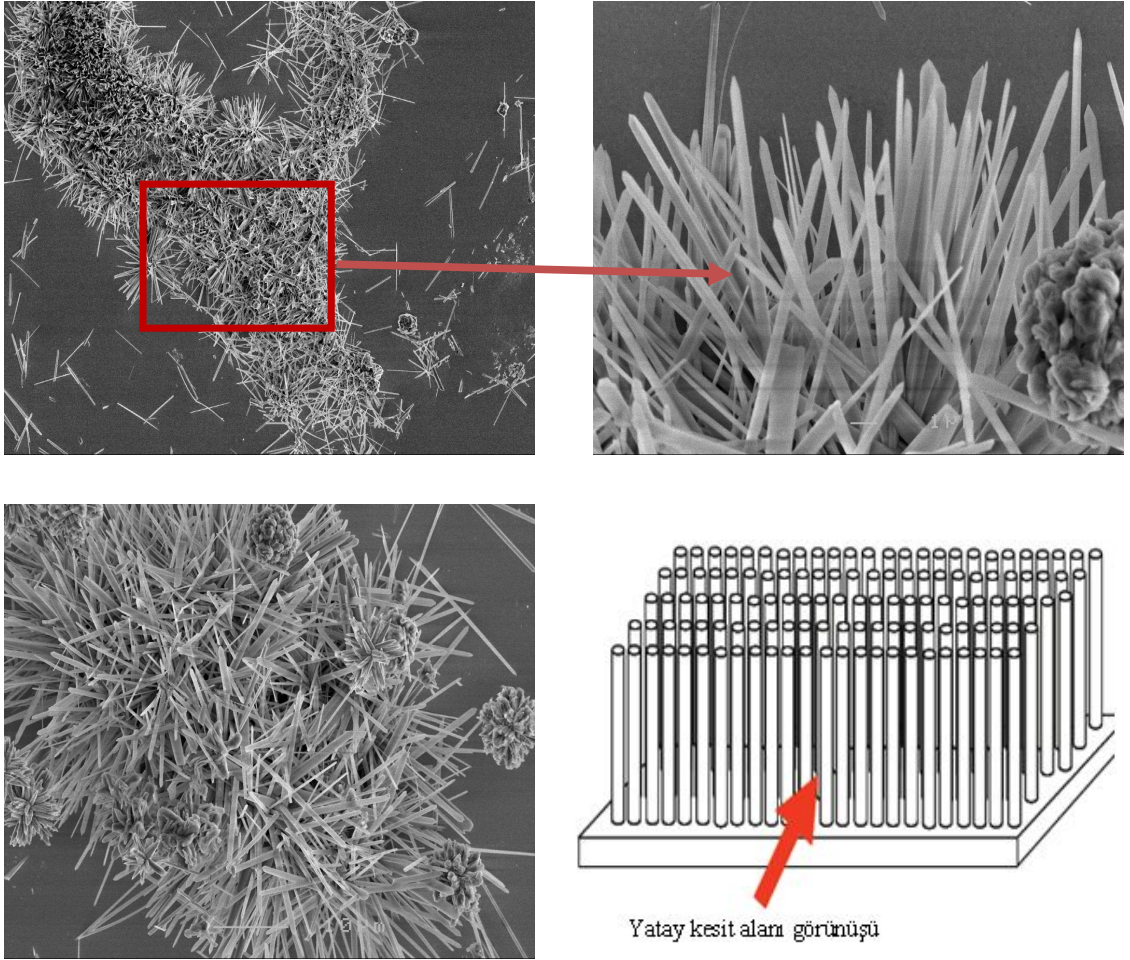
**Şekil 4.16.** 30 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçekler





**Şekil 4.17.** 20 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubuklar



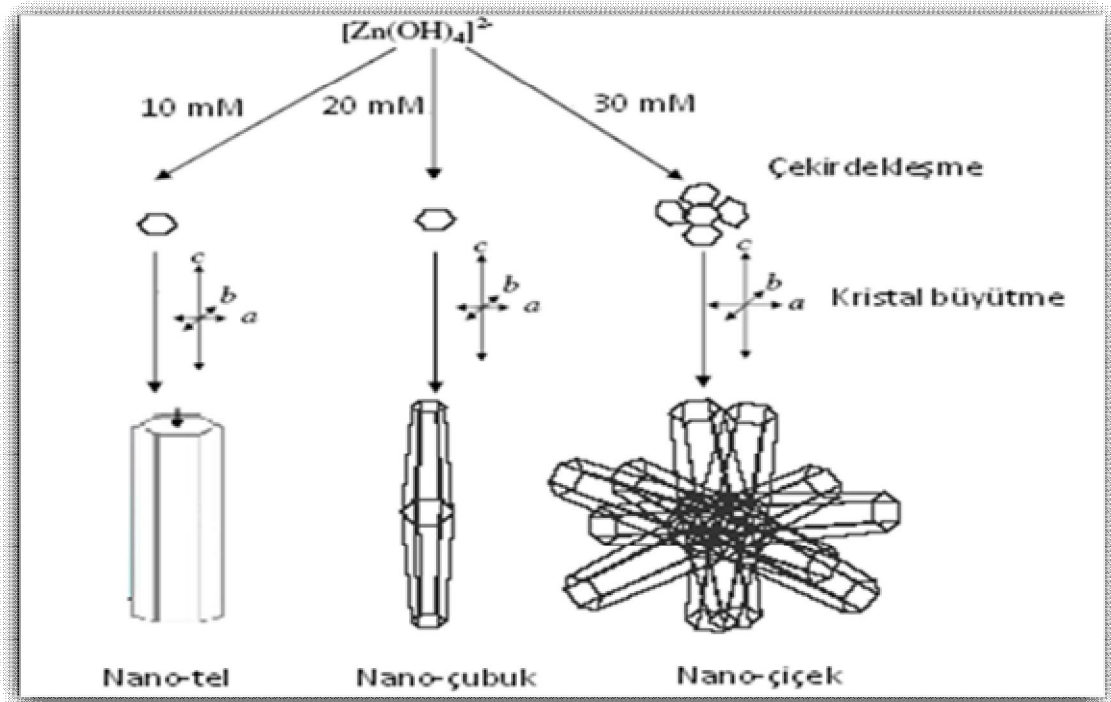


**Şekil 4.18.** 10 mM  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin pH=11 alınmasıyla FTO taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nanoteller ve yatay kesit alanı görünüşü

#### 4.2.4. Çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen ZnO nanoyapıların oluşum mekanizması

Çözelti içerisinde kristal oluşumu, kristal çekirdeklenmesi ve sonrasında kristal büyütülmesi olarak iki ana kısma ayrılarak incelenmektedir. Büyütülen kristalin yüzey morfolojisi ve yönelimi hem çekirdeklenme hızına hem de kristal büyüme hızına bağlıdır. Genel olarak  $\text{Zn}^{+2}$  katyonlarının konsantrasyonlarının artmasıyla çekirdeklenme hızı da artar.  $\text{Zn}^{+2}$  katyonlarının kritik konsantrasyon değerleri altında herhangi bir çekirdeklenme olmaz ve kristal büyütülmesi yapılamaz. Çözelti içerisindeki  $\text{Zn}^{+2}$  nin konsantrasyonunun artmasıyla çekirdeklenme meydana gelebilir ve kristal büyütülebilir. ZnO bir çeşit polar kristaldir ve yönelimi c-eksen (001) yönündedir.

Çinko ve oksijen atomları tercihen c-eksen yöneliminde dizilirler. Polar yüzeyler termodinamik olarak polar olmayan yüzeylerden daha az kararlıdır ve çok çabuk büyüme eğilimi gösterirler. Çözelti konsantrasyonunun düşük olduğu durumda çözelti içerisindeki  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  konsantrasyonu da düşük olacaktır ve kristal büyüme hızı c-eksen yöneliminde nispeten yavaş olacaktır. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla kritik konsantrasyon değerinin üzerine çıkılarak (10 mM) büyüme hızı artar ve ZnO kristalleri c-eksen boyunca hızlı bir şekilde büyür ve SEM sonuçları bu konsantrasyonda ZnO nano-tellerin oluştuğunu göstermiştir. Çözelti konsantrasyonu 20 mM alındığında çekirdeklenme ve büyüme hızı daha da artacak ve ZnO nano-çubuklar oluşacaktır. Çözelti konsantrasyonunun 30 mM alınması durumunda ZnO çekirdekleri, elektrostatik kuvvetler, yüzey enerjisi gibi etkiler altında bir araya kümelenirler ve bu kümedeki her bir çekirdek c-eksen boyunca büyür. Sonuç olarak bazı nano-çubuklar çekirdek etrafında ortak olarak paylaşılırlar ve böylece nano-çubuk yapıdan nano-çiçek yapıya bir dönüşüm sağlanır (He *et al.* 2009). Şematik büyütme prosesi Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



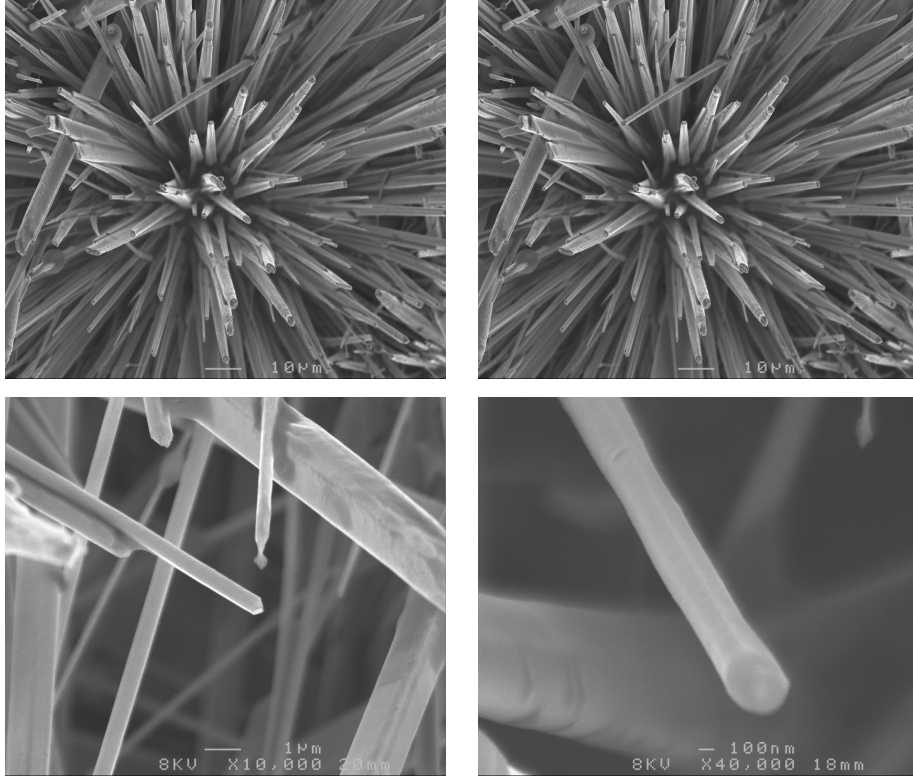
**Şekil 4.19.** Farklı  $\text{Zn}^{2+}$  konsantrasyonlarında ZnO nano-kristalinin büyüme mekanizmasının şematik diyagramı

#### 4.2.5. Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nanoyapıların SEM sonuçları

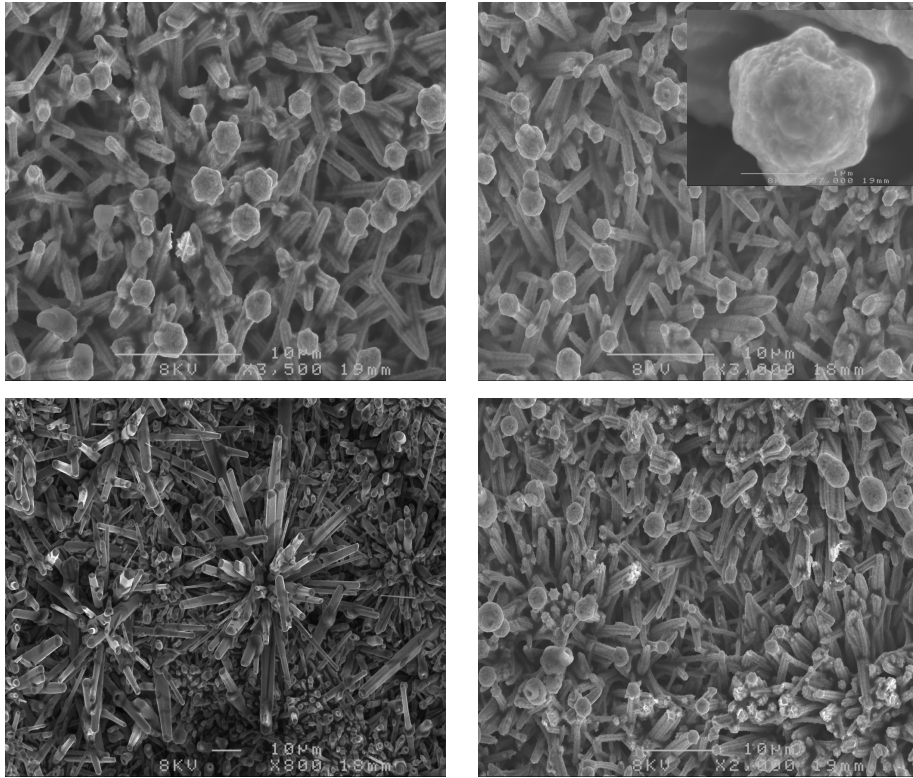
Taban malzemelerin yüzeyi nanoyapıların yönelimi için oldukça önemlidir ve taban malzemenin yüzeyi ile ZnO nanoyapılar arasındaki epitaksiyel ilişki çeşitli morfolojileri ile nanoyapıların taban malzeme üzerine büyütülüp büyütülemeyeceği hakkında bilgi vermektedir. ZnO nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek yapılar hidrotermal metodunu kullanarak FTO ve ITO taban malzemeleri üzerine başarıyla büyütülebilmektedir. Bu çalışmada ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapılar ITO ve FTO taban malzemelerinde farklı olarak zinc levha taban malzemesi üzerinde de elde edilebilmiştir. 10 mL etilendiamin, 15 mL etanol ve 12 mL deiyonize su, Teflon-lined çelik otoklav içerisinde hazırlanarak bir parça temiz çinko levha bu çözelti içerisine konulup 175°C de 24 saat bekletilmesiyle ZnO nano-teller elde edilmiştir (Şekil 4.20). SEM sonuçları ZnO nano-tellerin yaklaşık 50–100 nm arasında yarıçapa sahip olduklarını ve 1–10 µm arasında uzunluklara sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca SEM sonuçlarından ZnO nano-tellerin çinko levha taban malzemesi üzerine yüksek yoğunlukta ve homojendağılımda büyütülebildiği açıkça görülmektedir. Diğer deneysel parametreler aynı kalmak şartıyla çözeltideki etilendiamin miktarı 10 mL den 19 mL çıkartılmasıyla ZnO nano-çubuk yapılar elde edilmiştir (Çizelge 4.3). SEM sonuçları zinc levha taban malzemesi üzerine elde edilen ZnO nano-çubukların ortalama 200–250 nm yarıçapında olduklarını ve 4–10 µm arasında uzunluğa sahip olduklarını göstermektedir.

**Çizelge 4.3.** Çinko levha taban malzemesi üzerine ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların elde edilme parametreleri

| ZnO nano-tel                                             | ZnO nano-çubuk                                            |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 10 mL etilendiamin<br>15 mL etanol<br>12 mL deiyonize su | 19 mL etilendiamine<br>15 mL etanol<br>12 mL deiyonize su |



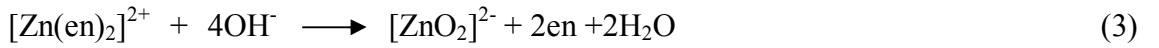
Şekil 4.20. Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-teller



Şekil 4.21. Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubuklar

#### 4.2.6. Çinko levha taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların oluşum mekanizması

Liu ve arkadaşları etilendiamin, ethanol ve su çözeltilerini kullanarak çinko levha taban malzemesi üzerine ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıları elde etmişlerdir ve ZnO nanoyapıların oluşumu için aşağıdaki mekanizmayı açıklamışlardır ( Liu *et al.* 2009).

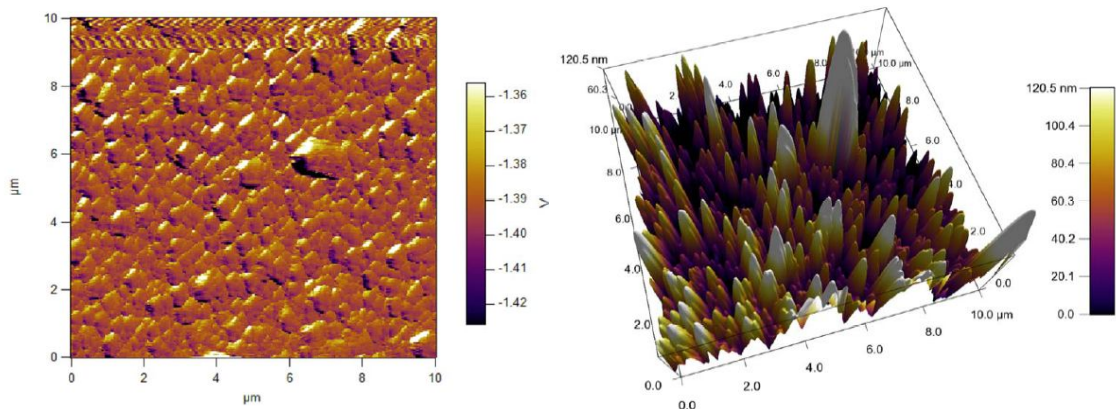


Deneysel parametrelerin değiştirilmesiyle farklı morfolojilerde ZnO nanoyapılar elde edilebilmektedir. Etilendiamin/ethanol/su çözeltileri nanoyapıların oluşumu için oldukça önemlidir. ZnO nanoyapıların yüzey morfolojisi etilendiamin [(en)<sub>2</sub>], ethanol ve su çözeltilerine bağlıdır. Bu çalışma da etilendiamin çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak nano-tel ve nano-çubuk yapılar elde edilmiştir. 10 mL etilendiamin çözeltisi etanol/su karışımına eklendiğinde  $[\text{ZnO}_2]^{2-}$  açığa çıkar ve pozitif polar yüzey (0001) ve negatif  $[\text{ZnO}_2]^{2-}$  arasındaki elektrostatik kuvvetten dolayı taban malzeme üzerine c-eksen boyunca büyüme gerçekleşerek nano-teller oluşur. Etilendiamin çözeltisinin konsantrasyonu 19 mL çıkarıldığında, nano-boyutta ZnO çekirdeklerinin yüzey enerjisi artar ve c-eksen yönelimde sınırlı büyüme gerçekleşir. Sonuç olarak ZnO nanoyapıların yüzey morfolojisi nano-telden nano-çubuk yapıya dönüşür.

### 4.3. AFM Sonuçları

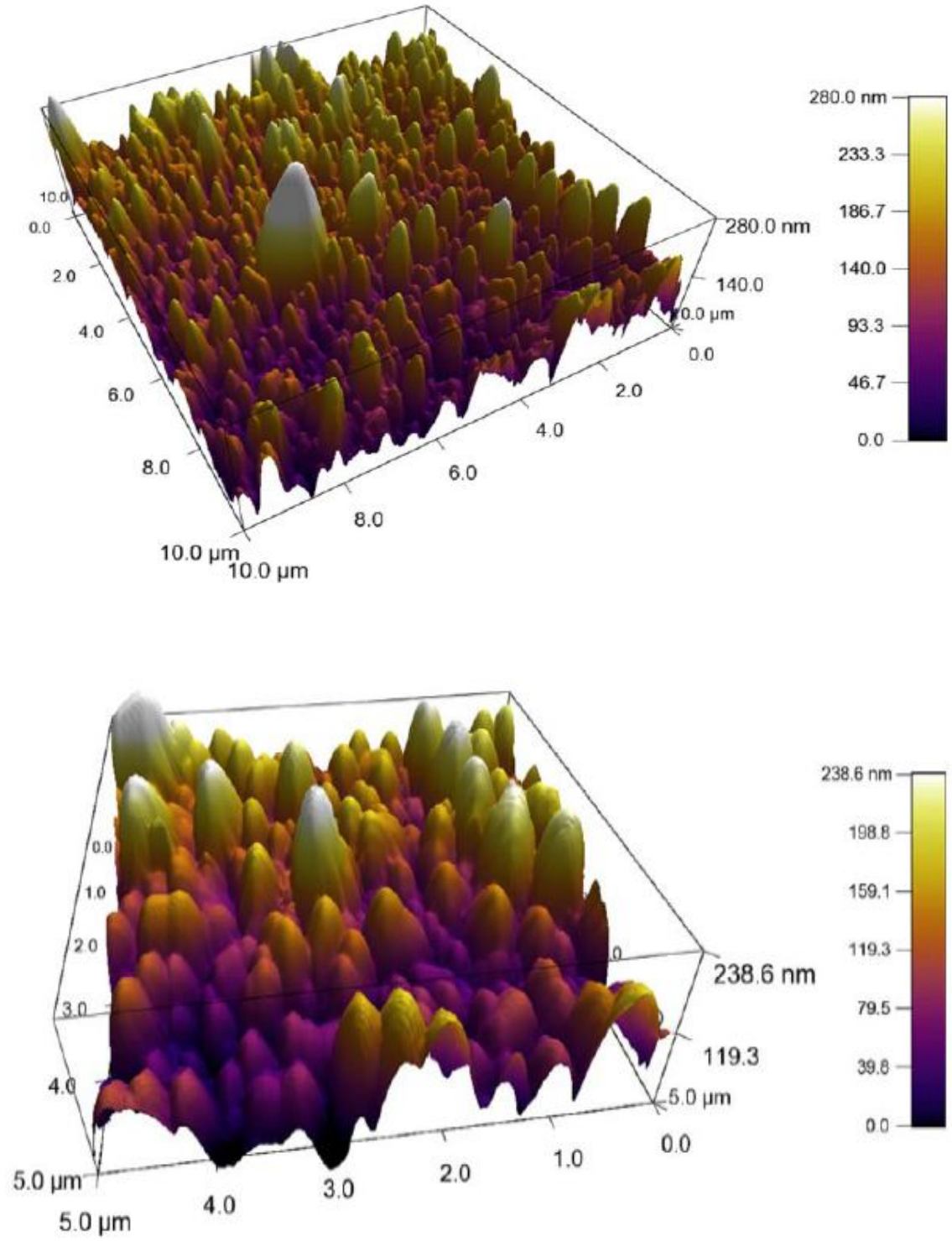
ZnO nanoyapıların yüzey morfolojisi SEM ölçümlerine ilave olarak kontak mod AFM ile de araştırılmıştır. SEM ile kıyaslandığında, AFM ölçümleri yüzey özellikleri hakkında daha net bilgi vererek mükemmel yüzey görüntüleri elde etmemizi sağlamıştır. AFM ölçümlerinin SEM ölçümlerine göre bazı önemli avantajlara sahip olduğu bilinmektedir. SEM ölçümlerinden taban malzemenin (numunenin) iki boyutlu görüntüler elde edilirken, AFM ölçümleri üç boyutlu yüzey profili elde etmemizi sağlamaktadır. Buna ilave olarak, numunenin yüzey morfolojisi AFM ile incelendiği zaman yüzey yapısını bozacak ya da değiştirecek herhangi bir özel kaplama (metal ya da karbon kaplama gibi) yapılmaz. Elektron mikroskobunda pahalı vakum sistemleri gerekirken, AFM ölçümleri yüksek vakum sistemlerine ihtiyaç duymadan hava ortamında ya da sıvı ortamda bile çalışabilir. Bu da biyolojik moleküllerin incelenmesini mümkün kılmaktadır. Bu çalışmada AFM ölçümleri; ZnO nano-tellerin yaklaşık 10 nm yarıçapında ve 100 nm uzunluğunda olduğunu ve ZnO nano-çubukların ise yaklaşık 20–40 nm yarıçapında ve 200 nm uzunluğunda olduğunu ve taban malzeme üzerine homojen dağılımlı olarak elde edildiğini üç boyutlu (3D) olarak göstermektedir (Şekil 4.22–26). AFM sonuçları ZnO nano-çiçeklerin ise yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  boyutunda olduklarını ve yüzeyde oldukça pürüzlü bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir.

#### 4.3.1. ZnO nano-tellerin AFM sonuçları



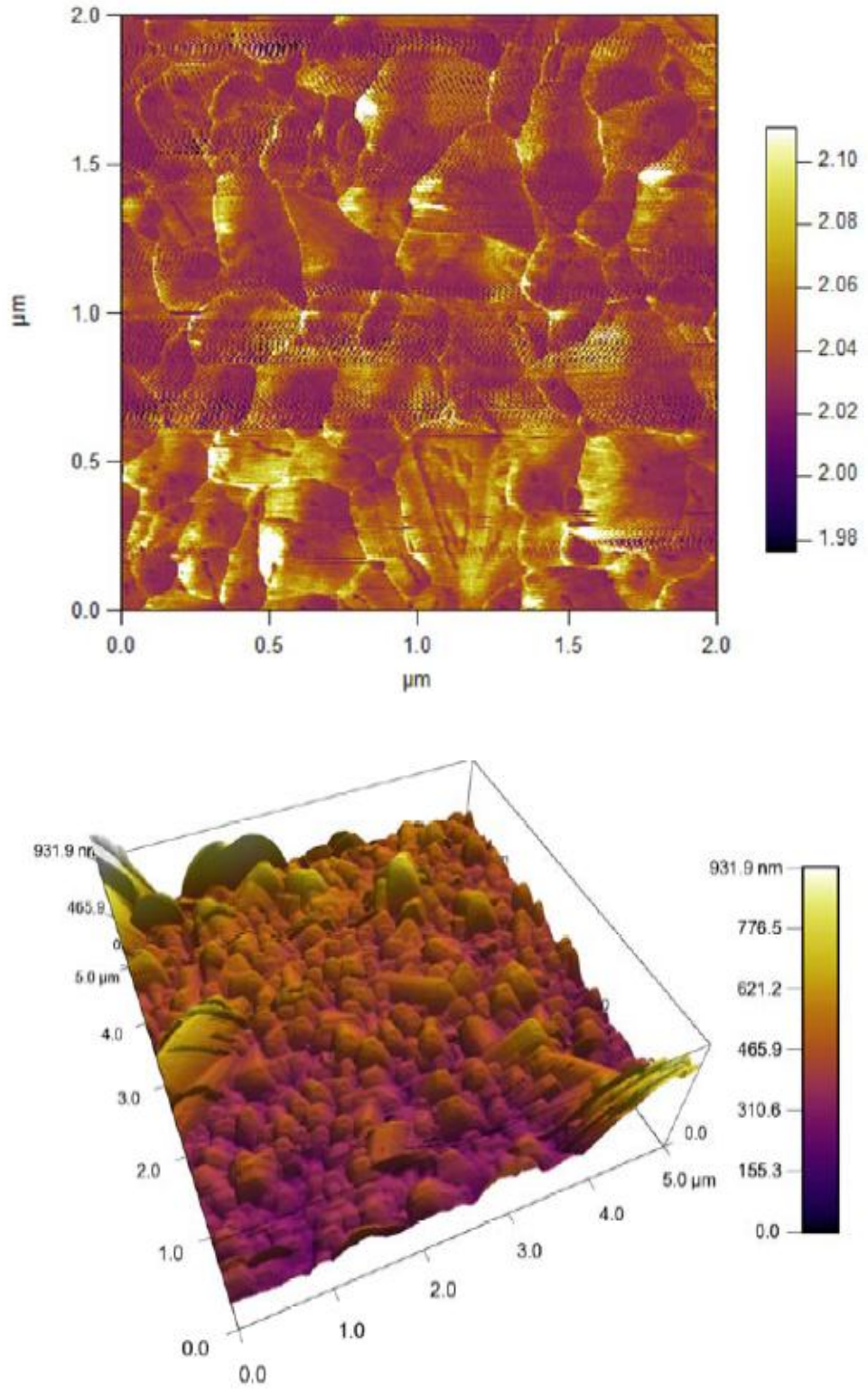
Şekil 4.22. İki boyutlu ve üç boyutlu görünümü ile ZnO nano-tellerin AFM sonuçları





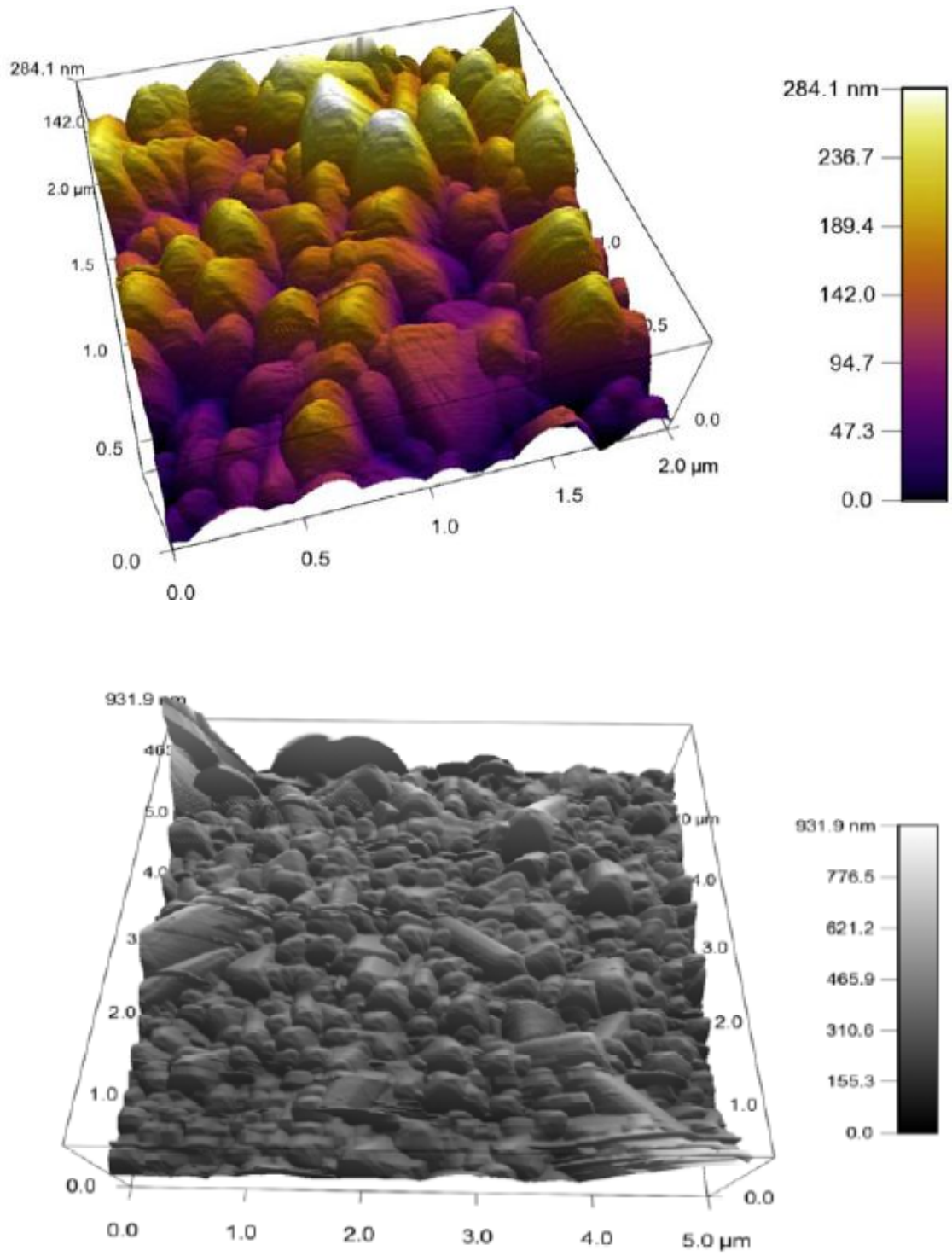
Şekil 4.23. 10x10 ve 5x5  $\mu\text{m}$  boyutunda ZnO nano-tellerin AFM görüntüleri

#### 4.3.2. ZnO nano-ubukların AFM sonuçları



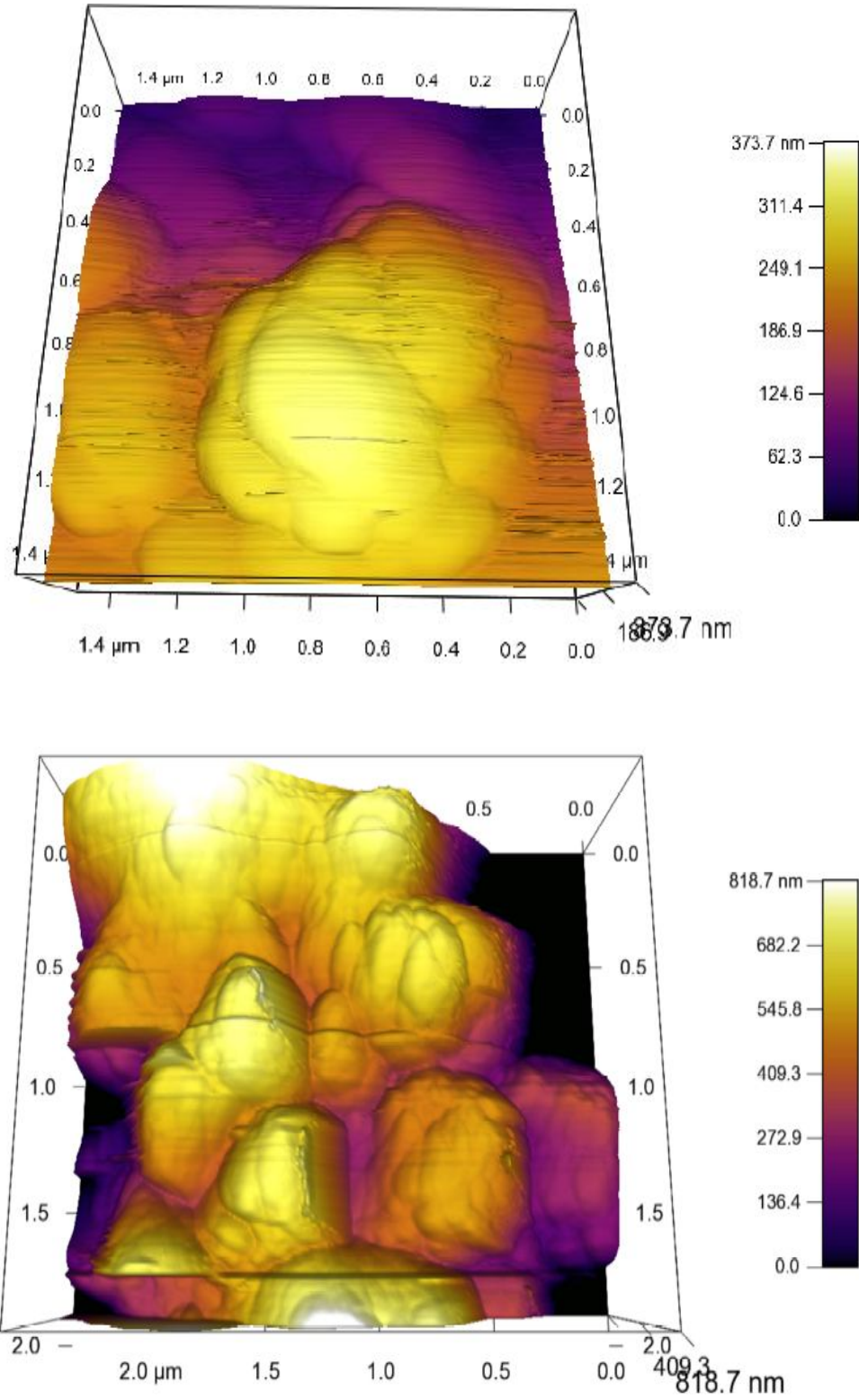
Şekil 4.24. İki boyutlu ve üç boyutlu görünümü ile ZnO nano-tellerin AFM sonuçları





Şekil 4.25. 2x2 ve 5x5  $\mu\text{m}$  boyutunda ZnO nano-çubukların AFM görüntüleri

### 4.3.3. ZnO nano-çiçeklerin AFM sonuçları



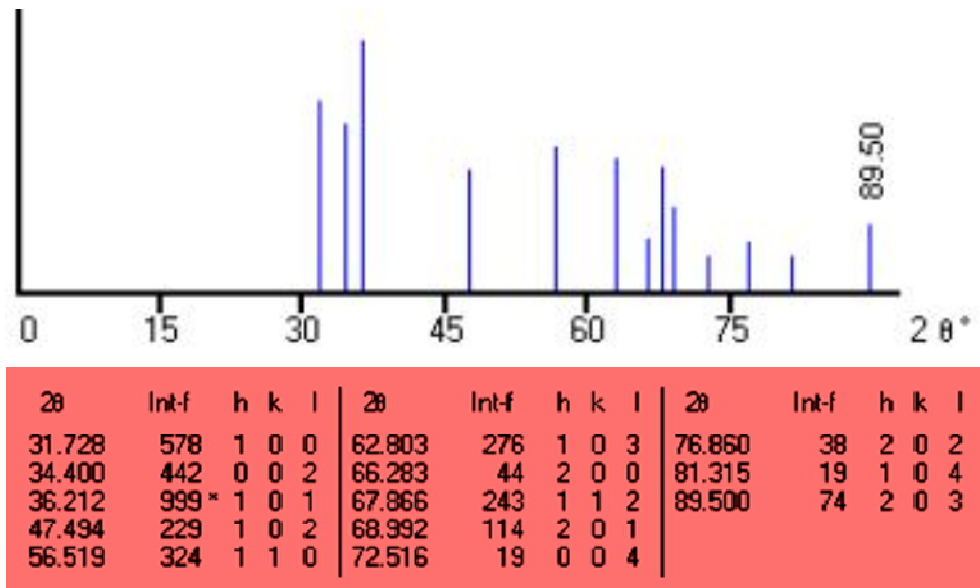
Şekil 4.26. ZnO nano-çiçeklerin AFM görüntüleri

#### 4.4. XRD Sonuçları

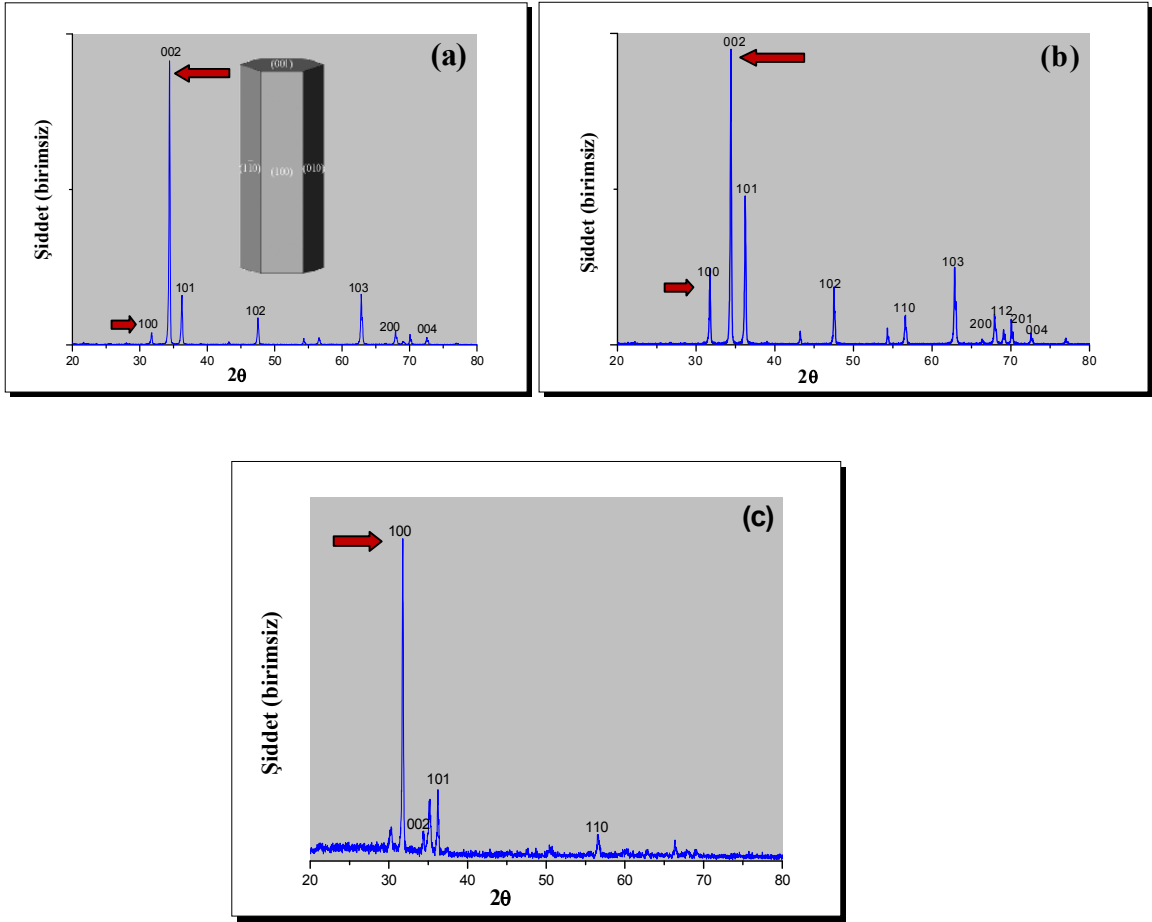
X-ışını kırınımı (XRD) katıhal kimyası ve materyal biliminde en önemli karakterizasyon tekniklerinden biri olarak kullanılmaktadır. Kristallerde X-ışını kırınımı tekniği ile sağlanan bilgiler şunlardır;

- Kristalin yapısını belirleme
- Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığını belirleme
- Kristal doğrultularını belirleme
- Kristalin örgü sabitlerini belirleme.

İnce filmler üzerine büyütülen ZnO nano-kristallerinin kristal yapısı ve kristal doğrultuları XRD ile analiz edildi. XRD sonuçları yüksek kalitede ZnO nanoyapıların taban malzeme üzerine büyütülebildiğini ve tüm XRD piklerinin uluslararası standartlarla belirlenen ölçümlerle (JCPDS kartı No. 36-1451) bire bir uyumlu olduğu görülmüştür. ZnO kristali için standart JCPDS card XRD pikleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



**Şekil 4.27.** Hekzagonal yapısı ile ZnO yarıiletkeninin standart XRD pikleri (JCPPDS kart No:36–451) (Yang 2008)



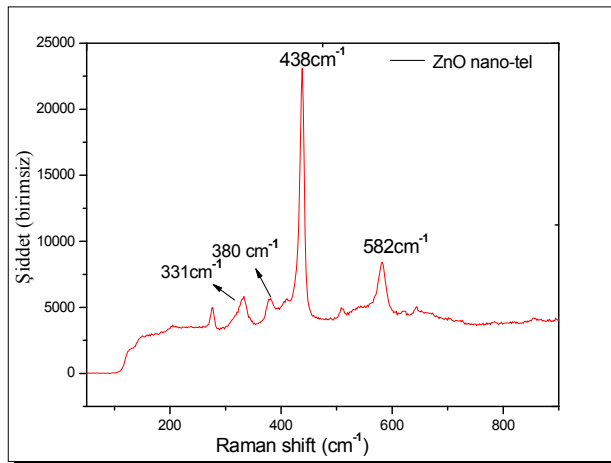
**Şekil 4.28.** (a) ZnO nano-tellerin (b) ZnO nano-çubukların (c) ZnO nano-çiçeklerin XRD karakterizasyonu

ZnO nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek yapıların XRD sonuçları Şekil 4.28’de gösterilmiştir. Tüm XRD pikleri hexagonal wurtzite yapısı ile ZnO nano-kristallerinin taban malzeme üzerine başarıyla büyütüldüğünü göstermektedir. XRD sonuçları,  $2\theta \approx 31.64^\circ$ ,  $34.46^\circ$  ve  $36.23^\circ$  açı değerlerinde elde edilen piklerin sırasıyla (100), (002) ve (101) yöneliminde ZnO nanoyapıların elde edildiğini göstermektedir. Şekil 4.28 (a) ve (b)’den ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların  $2\theta \approx 34.46^\circ$  açı değerindeki (002) kırınım piklerinin şiddetinin (100), (101) gibi diğer kırınım piklerinin şiddetlerinden büyük olduğunu ve bu yapıların c-eksen [0001] yöneliminde kristalleştikleri görülmektedir. Şekil 4.28 (c)’den ZnO nano-çiçek yapıların (100) yönelimindeki kırınım piki şiddetinin diğer kırınım pik değerlerinden yüksek olduğu ve wurtzite hexagonal yapısıyla c-eksen boyunca nano-kristallerin elde edildiği görülmektedir.

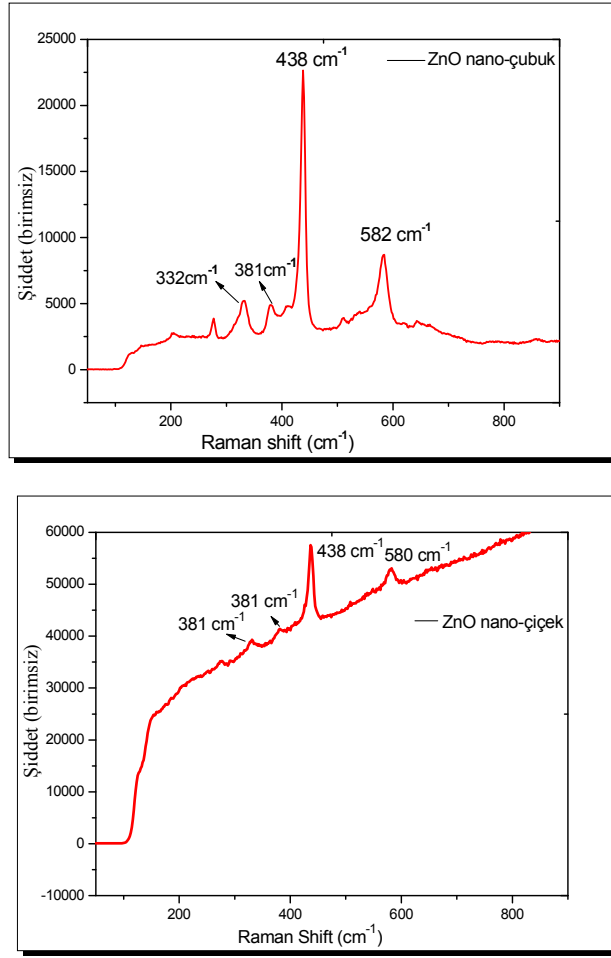
## 4.5. Optik Karakterizasyon

### 4.5.1. Raman spektroskopisi

ZnO nanoyapıların optik özellikleri Raman saçılması, Fotolüminesans (PL), UV-visible soğurma ve geçirgenlik ölçümleriyle incelendi. Raman spektroskopisi; kristal kalitesi, yapısal kusurlar ve büyütülen numunenin bozukluklarına karşı duyarlıdır. Bu çalışmada Raman spektroskopisi ZnO nano-kristallerin titreşimsel özelliklerini ve yapısal kusurlarını belirlemek için kullanılmıştır. Wurtzite hekzagonal yapısı ile ZnO,  $C_{6v}^4(P6_3mc)$  simetri grubuna aittir (Tong *et al.* 2006). Grup teorisi, Brillouin bölgesinde  $\Gamma$  noktasında optik modların varlığını belirtir. Optik modlar;  $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$  formülüyle gösterilmektedir (Decremps *et al.* 2002).  $B_1^{düşük}$  ve  $B_1^{yüksek}$  modları Raman aktif değildir.  $A_1$ ,  $E_1$  ve  $E_2$  modları Raman aktiftir.  $A_1$  ve  $E_1$  kızıl ötesi aktiftir ve boylamsal ve enlemsel (LO ve TO) olmak üzere iki optik bileşenle ayrılırlar (Umar *et al.* 2005). Enlemsel ve boylamsal fonon modlarına ilave olarak, ZnO yarıiletkeninde  $E_2$  simetrisi ile iki polar olmayan Raman aktif fonon modları bulunmaktadır.



Şekil 4.29. ZnO nanoyapıların Raman spektroskopisi



**Şekil 4.29.** (devam)

Düşük frekans  $E_2$  modları ağır Zn alt-örgülerinin titreşimiyle ilgiliyken, yüksek frekans  $E_2$  modları yalnızca oksijen atomlarını içerir. ZnO nanoyapıların Raman saçılımı daima ana (bulk) fonon frekanslarının değişimini (kayma, shift) gösterir. Bu değişimin temeli kuantum noktalara ve mukavemete bağlıdır. ZnO nanoyapıların özelliklerinin anlaşılması ve Raman spektroskopisinin yorumlanması için değişimin (shift) incelenmesi oldukça önemlidir. Şekil 4.29 sentezlenen ZnO nanoyapıların Raman saçılımı sonuçlarını göstermektedir. Raman sonuçlarından  $438 \text{ cm}^{-1}$  frekans değişiminde, keskin ve güçlü bir pikin varlığı ZnO materyalinin wurtzite hegzagonal yapısına ve optik fonon  $E_2$  moduna atfedilir. Ayrıca, yaklaşık  $331$  ve  $380 \text{ cm}^{-1}$ 'deki oldukça küçük Raman pikleri sırasıyla  $E_{2H}$ - $E_{2L}$  multi fonon prosesine ve  $A_{1T}$  modlarına atfedilmektedir (Çizelge 4.4). Buna ilave olarak ZnO nanoyapılar için  $582 \text{ cm}^{-1}$ 'de ekstra bir Raman piki spektrumdan belirlenmiştir ve bu pik değeri  $E_{1L}$  modun'a

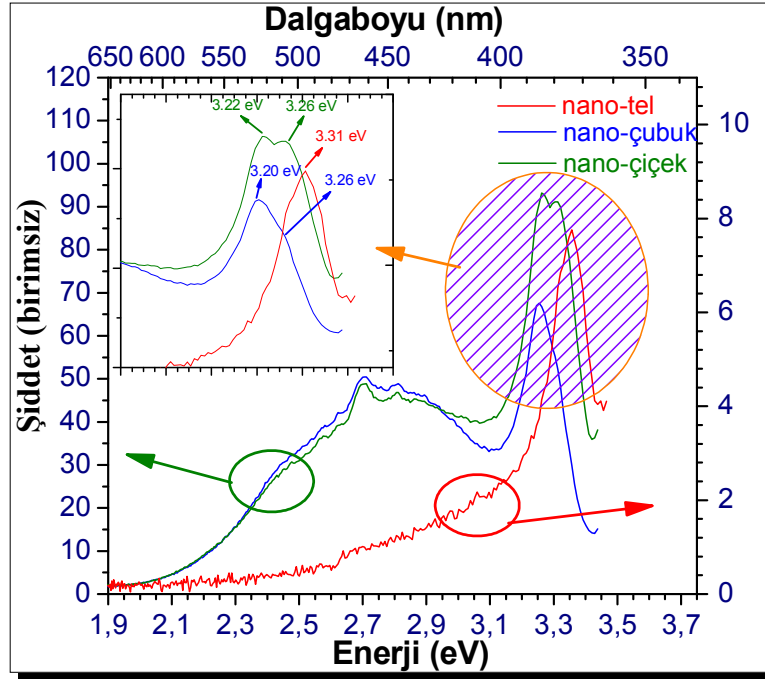
atfedilmektedir. Raman saçılımında  $E_{1L}$  optik fononun varlığı sentezlenen ürünün safsızlıklarına ve yapısal kusurlarına (oksijen boşlukları, Zn arayer) bağlı olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir. Sonuç olarak, Raman saçılımında yüksek şiddetli  $E_2$  modu ve çok düşük şiddette ekstra bir  $E_{1L}$  modunun varlığı sentezlenen ZnO nanoyapıların iyi kristal kalitesine ve wurtzite hekzagonal kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.4.** Sentezlenen ZnO nanoyapıların Raman aktif fonon modlarının frekansları

| $E_{2H}-E_{2L}$ (multi fonon) | $A_{1T}$             | $E_2$                | $E_{1L}$             |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 332 $\text{cm}^{-1}$          | 380 $\text{cm}^{-1}$ | 438 $\text{cm}^{-1}$ | 582 $\text{cm}^{-1}$ |

#### 4.5.2. Fotolüminesans sonuçları (PL)

ZnO nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek yapıların fotolüminesans özellikleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. ZnO nano-tellerin PL şiddetleri nano-çubuk ve nano-çiçek yapılarla kıyaslandığında yaklaşık 10 kat daha küçük olduğu için ve tüm emisyonları birlikte görebilmek için ZnO nano-tellerin PL spektrum ölçümleri farklı skalada belirtilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ZnO nano-çubuk ve nano-çiçek yapılar benzer spektruma sahipken, ZnO nano-teller farklı emisyon karakteristikleri göstermektedir. En önemli farklılık ise nano-tel yapıların ZnO'nun bant aralığında kusur seviyelerinden olduğu bilinen her hangi bir derin seviye emisyonuna sahip olmamasıdır. Bu sonuç ZnO nano-tellerin nano-çubuk ve nano-çiçek yapılarla kıyaslandığı zaman daha az sayıda kusur seviyesi içerdiğini kanıtlamaktadır. Bununla birlikte fotolüminesans özellikleri incelenen her üç yapının da yaklaşık 3.20 eV civarında ZnO'da eksitonlarla ilgili emisyon olarak atfedilen güçlü bir yakın bant kenarı emisyon spektrumu göstermektedir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. ZnO nanoyapıların PL karakteristikeri

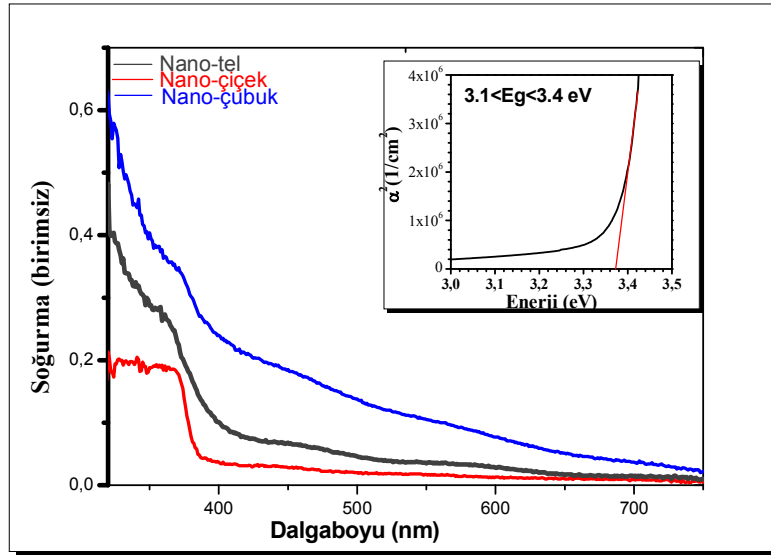
ZnO nano-çubuk ve nano-çiçeklerin 468 nm’de göstermiş oldukları pik ise ZnO’da mavi emisyon piki olarak adlandırılır. Wang ve arkadaşları 468 nm dalga boyunda ZnO ince filmlerinde mavi emisyonu rapor etmişlerdir ve mavi emisyon şiddetinin büyüme durumlarına bağlı olarak oksijen basıncının artmasıyla arttığı gösterilmiştir fakat mavi emisyon spektrumun sebebi halen daha tartışma konusudur (Wang *et al.* 2002).

#### 4.5.3. Mor ötesi-görünür (UV-visible) spektrum

ZnO nanoyapıların UV-Vis soğurma spektrumu Şekil 4.31’da gösterilmiştir. ZnO nanoyapıların soğurma spektrumu 300 ve 360 nm arasında ( $\approx 4.14$  eV ve  $3.45$  eV) güçlü soğurma göstermektedir. ZnO nano-tellerin soğurma spektrumu eksiton bandı olarak bilinen 315 nm dalgaboyunda soğurma piki vermektedir ve nano-çubuk, nano-çiçek ve bulk ZnO (375nm) ile kıyasladığımızda güçlü maviye-kayma (blue-shift) göstermektedir. Maviye-kayma genel olarak kuantum hapsileme etkisinden kaynaklandığı belirtilmektedir. 360 nm ve 420 nm arasında zayıf bir soğurma bandının



varlığı bant aralığındaki kusur seviyelerinden kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmaktadır (Şekil 4.31).



**Şekil 4.31.** ZnO nanoyapıların soğurma karakteristiği

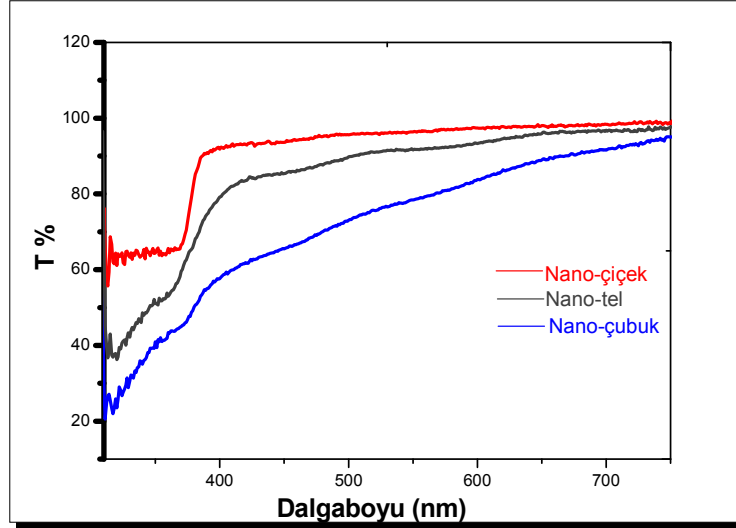
Şekil 4.31’de soğurma katsayısının karesinin enerjiye karşı grafiğinde, büyütülen ZnO nano yapıların yasak enerji aralığının ZnO nano-çubuklar için 3.32 eV, nano-çiçekler için 3,36 eV ve nano-teller için 3,42 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.5). ZnO nanoyapıların soğurma karakteristiklerine ilave olarak geçirgenlik özellikleri de incelenmiştir.

**Çizelge 4.5.** ZnO nanoyapıların yasak enerji aralığı ve geçirgenlik özellikleri

| ZnO nano-tel                      | ZnO nano-çiçek                    | ZnO nano-çubuk                    |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $E_g = 3.42 \text{ eV}$ ( 363 nm) | $E_g = 3.36 \text{ eV}$ ( 369 nm) | $E_g = 3.32 \text{ eV}$ ( 373 nm) |
| % 80 Geçirgen                     | % 90 Geçirgen                     | % 60 Geçirgen                     |

Geçirgen karakteristiğinden görüldüğü gibi ZnO nano-çiçek yapılar yaklaşık % 90 geçirgenlik gösterirken, ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapılar sırasıyla % 80 ve % 60 geçirgenlik göstermektedirler (Çizelge 4.5). Bu sonuçlardan ZnO nanoyapıların

geçirgenliğinin ince filmlerin yüzey morfolojisine ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olduğunu ve ışığın saçılmasına önemli ölçüde etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.32. ZnO nanoyapıların geçirgenlik spektrumu

#### 4.6. Boya ile Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pilleri (DSSCs)

##### 4.6.1. Organik boya ile duyarlı hale getirilmiş nano-kristal ZnO tabanlı güneş pilleri

Geleneksel p-n eklem tabanlı inorganik yarıiletken güneş pilleri yüksek üretim maliyetinden dolayı üretimi sınırlı olarak yapılmaktadır. Son yıllarda daha düşük maliyette ürün elde edebilmek için oksit yarıiletken tabanlı DSSCs ve organik boyalar ile metal-organik boyalar, solar enerji dönüşümü verimliliği için alternatif bir yaklaşım olarak çalışılmaya başlanmıştır. En yüksek verimde DSSCs, TiO<sub>2</sub> nano-kristali ile rutenyum kompleks boyası kullanılarak %11 verimle elde edilmiştir. Bununla birlikte, TiO<sub>2</sub> yarıiletkeninde elektron ve boya molekülleri arasında rekombinasyondan dolayı meydana gelen kayıplar bu yarıiletkende verimin artırılmasını engellemektedir. ZnO yarıiletkeni TiO<sub>2</sub> yarıiletkeni ile benzer enerji bant yapısına ve fiziksel özelliklere sahip olmasından dolayı TiO<sub>2</sub> yarıiletkenine alternatif bir materyal olarak kullanılmaya başlanmıştır (Çizelge 5.1). ZnO yarıiletkeni TiO<sub>2</sub> yarıiletkeni ile kıyaslandığında

oldukça yüksek elektronik mobiliteye sahiptir ve bu durum DSSCs kullanımında rekombinasyon kayıplarının azaltılması ile elektron transferi için önemlidir.  $\text{TiO}_2$  ile kıyaslandığında ZnO yarıiletkeninde enerji dönüşüm verimliliği düşük olmasına rağmen (yaklaşık % 0.4–5), ZnO yarıiletkeni kolay kristalleşe bilme ve anisotropik büyümeden dolayı  $\text{TiO}_2$  yarıiletkenine karşı önemli bir alternatif olarak gösterilmektedir.

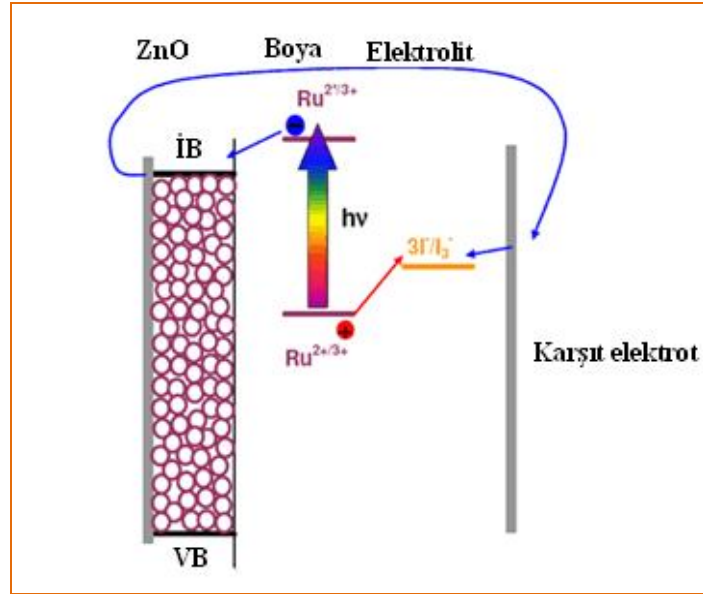
**Çizelge 4.6.** ZnO ve  $\text{TiO}_2$  yarıiletkenlerinin fiziksel özelliklerinin kıyaslanması

|                                                         | ZnO                                         | $\text{TiO}_2$  |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|
| Kristal yapısı                                          | zinc blende, wurtzite                       | anatase, rutile |
| Enerji bant aralığı (eV)                                | 3.2–3.4                                     | 3.0–3.2         |
| Elektron mobilité ( $\text{cm}^2\text{Vs}^{-1}$ )       | 200-300 (bulk ZnO), 1000 (nano-ZnO)         | 0.1-4           |
| Elektron etkin kütle ( $m_e$ )                          | 0.26                                        | 9               |
| Dielektrik sabiti                                       | 8.5                                         | 170             |
| Elektron difüzyon sabiti ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) | 5.2 (bulk), $1.7 \times 10^{-4}$ (nano-ZnO) | $0.5 - 10^{-8}$ |

DSSCs’lerin fabrikasyonunda verim, kullanılan yarıiletkenin yüzey morfolojisine, duyarlaştırıcı olarak kullanılan boya türüne ve film kalınlığına bağlıdır. Bu tez çalışmasında ZnO nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek yarıiletken malzemeleri ile rutenyum esaslı kompleks N719 ve N3 boyaları kullanılarak DSSCs’lerin fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda ZnO nano-yarıiletken tabanlı DSSCs için en uygun boyanın N719 olduğu anlaşılmıştır ve elde edilen sonuçlardan organik güneş pillerinde verimin, ince filmin yüzey morfolojisine bağlı olduğu görülmüştür.

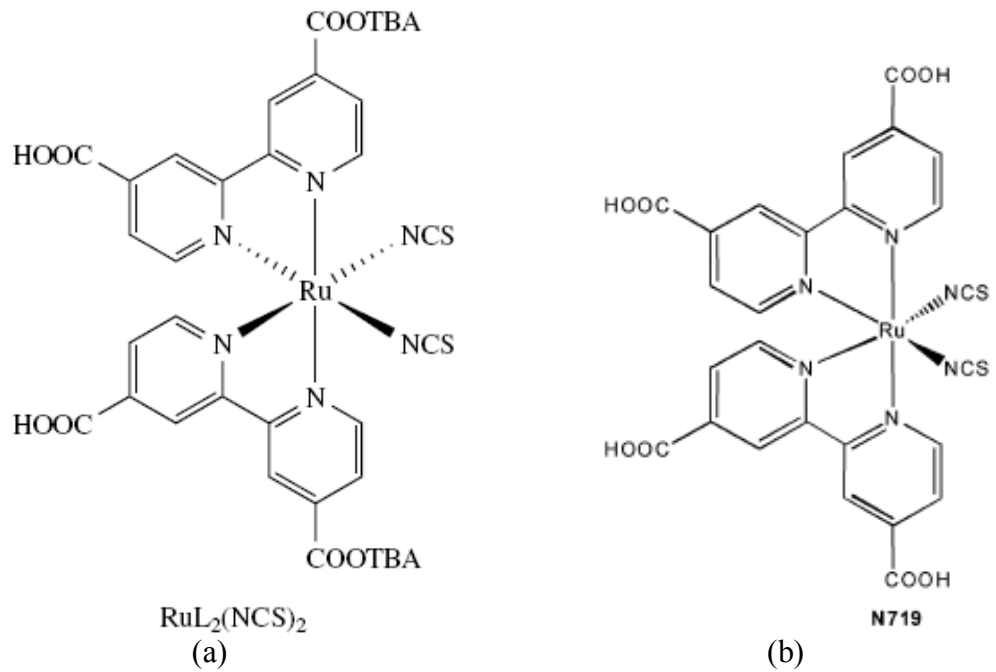
#### 4.6.2. Rutenyum kompleksi esaslı DSSCs

Boya ile duyarlı hale getirilmiş pillerinde, kullanılan boyanın türü yüksek güç dönüşüm verimi için anahtar parametredir.  $\text{TiO}_2$  yarıiletkeninde en yüksek verim %11 ile Z-907 boyası ile elde edilirken ZnO yarıiletkeninde en yüksek verim % 5 ile N719 rutenyum kompleksinden elde edilmiştir.

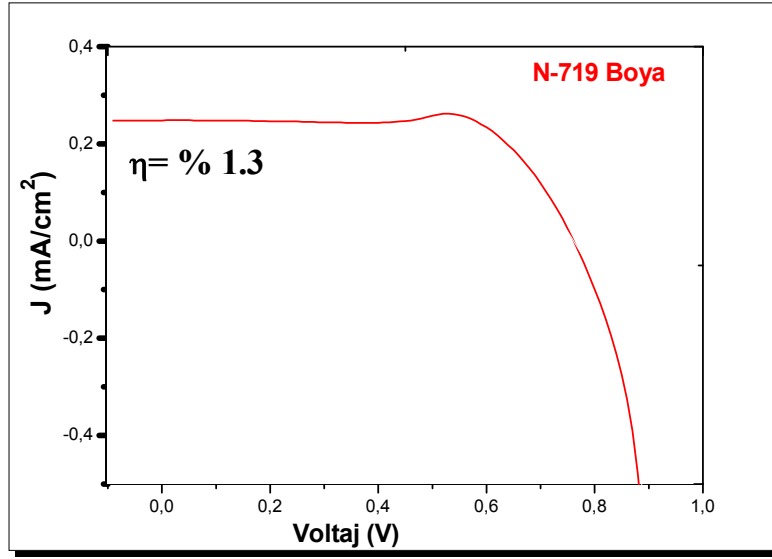


**Şekil 4.33.** DSSC’de elektron yolunun şematik gösterimi

Rutenyum kompleksi esaslı DSSC’s’in şematik diyagramında gösterildiği gibi DSSC’lerin çalışması ışığın nano-kristal ZnO üzerine adsorblanmış rutenyum tabanlı boya molekülleri tarafından soğurulması ile olmaktadır.



**Şekil 4.34.** Gratzel ve grubu tarafından sentezlenen yüksek verimde çalışan rutenyum kompleksleri a) N3 b) N719

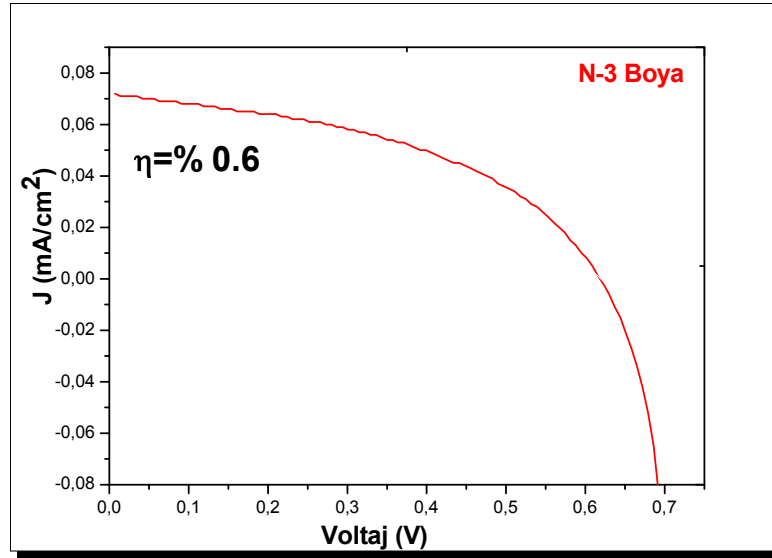


**Şekil 4.35.** N719 rutenyum kompleksi ile duyarlı hale getirilmiş ZnO elektrotun fotoakım-voltaj karakteristiği

**Çizelge 4.7.** N719 rutenyum kompleksinin fotovolatik performansı

| Boya  | Voltaj ( $V_{oc}$ ) | Jsc ( $\text{mAcm}^{-2}$ ) | FF   | Verim (% $\eta$ ) | Hücre boyutu ( $\text{cm}^2$ ) |
|-------|---------------------|----------------------------|------|-------------------|--------------------------------|
| N-719 | 0.65                | 0.25                       | 0.40 | 1.3               | 0.25                           |

N719 boyası ile duyarlı hale getirilmiş ZnO nano-kristalinin aygıt performansı Şekil 4.35 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Fotovoltaik parametreler; voltaj, akım yoğunluğu, dolum faktörü (FF), verim ( $\eta$ ) ve hücre boyutu özellikleri kullanılan N719rutenyum kompleksinin ZnO yarıiletkeni için uygun olduğunu göstermiştir. Yapılan araştırmalarda genel olarak rutenyum komplekslerini (N3, N719 gibi) molar adsorpsiyon sabitlerini ve redoks çevrimlerinin düşük olmasından dolayı DSSCs’de bazı istenmeyen durumlar oluşturabileceği bildirilmiştir. Keis ve arkadaşları bu problemleri boya çözeltisine bazı katkı maddeleri (KOH) ilave ederek ve numunenin boya çözeltisi içerisinde bekletme süresini kısaltarak çözmüştür (Keis *et al.* 2000). Kakiuchi ve çalışma arkadaşları ise mikro yapıda ZnO filmlerle hücre performansını geliştirmişlerdir.

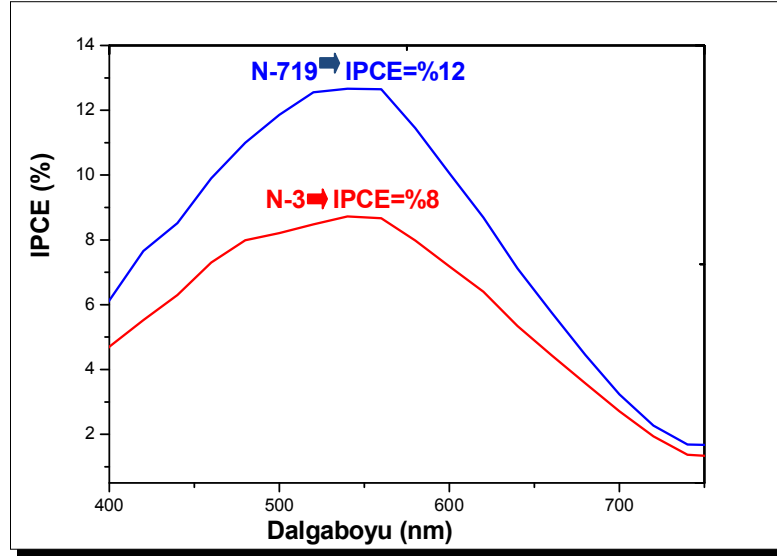


**Şekil 4.36.** N3 rutenyum kompleksi ile duyarlı hale getirilmiş ZnO elektrotun fotoakım-voltaj karakteristiği

**Çizelge 4.8.** N3 rutenyum kompleksinin fotovolatik performansı

| Boya | Voltaj ( $V_{oc}$ ) | Jsc ( $mAcm^{-2}$ ) | FF   | Verim (% $\eta$ ) | Hücre boyutu ( $cm^2$ ) |
|------|---------------------|---------------------|------|-------------------|-------------------------|
| N3   | 0.60                | 0.07                | 0.32 | 0.6               | 0.25                    |

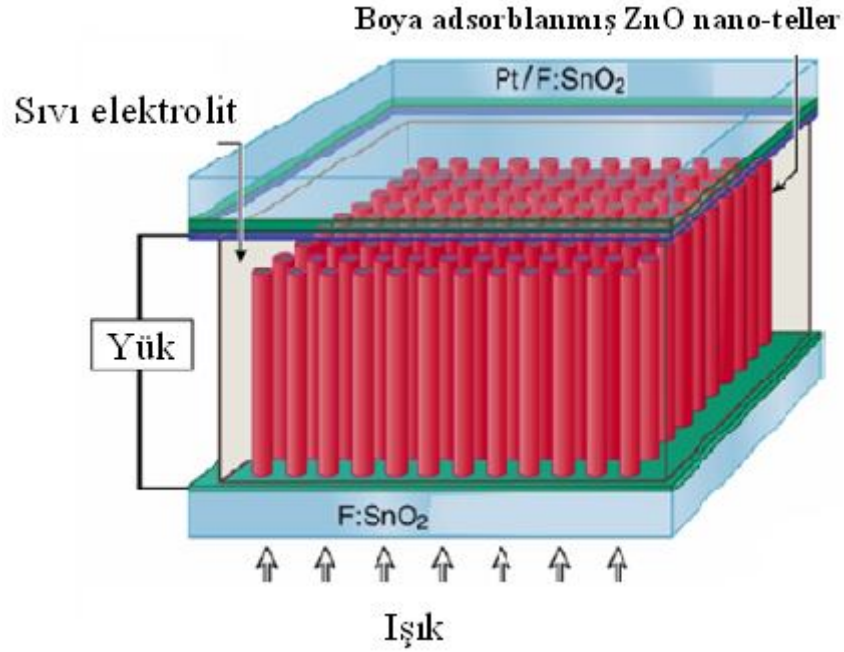
Yukarıdaki sonuçlar göstermiştir ki, ZnO yarıiletkeninde N719 rutenyum kompleksi ile yüksek verimde aygıtlar üretilmektedir (Şekil 4.36 ve Çizelge 4.8). Ayrıca  $RuL_3$  ve siyah boya gibi rutenyum kompleksleri de DSSC'lerin fabrikasyonunda N719'a göre düşük verimde sonuçlar vermektedir. Şekil 4.37'de her iki rutenyum kompleksinin gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE spektrumu) gösterilmektedir. IPCE spektrumundan N719 boya kompleksini N3 göre yaklaşık iki kat daha fazla verime sahip olduğu ve ZnO nano-kristali tarafından daha iyi adsorplandığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında ZnO nano-tel, nano-çubuk ve nano-çiçek yapılar elde edildikten N719 rutenyum kompleksi ile duyarlı hale getirilerek organik güneş pilleri elde edilmiştir.



**Şekil 4.37.** Rutenyum kompleksinin IPCE spektrumu, mavi çizgi N719, kırmızı çizgi N3 boya

#### 4.6.3. ZnO nano-tel tabanlı DSSCs

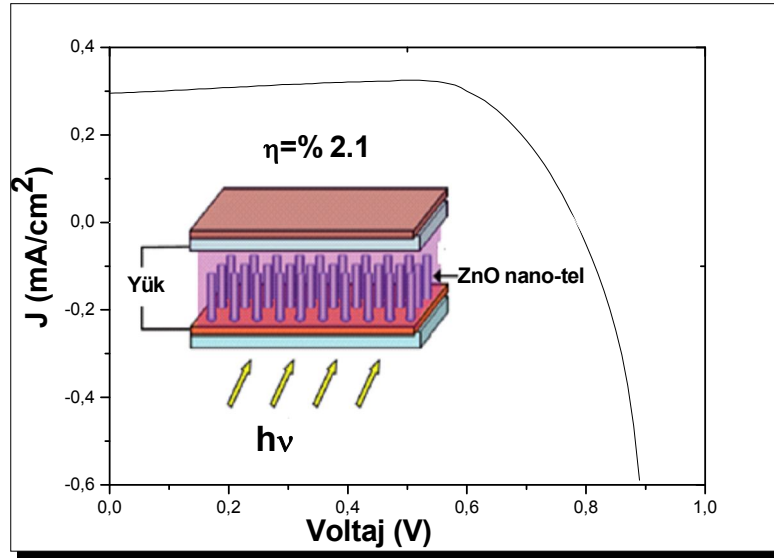
Güneş pillerinde kullanılan taban malzemenin yüzey morfolojisi yüksek verimde çalışan aygıtların elde edilmesi, optik kayıpların minimuma indirgenmesi ve etkili yük transferi için oldukça önemlidir. Yarıiletkenlerin yüzey morfolojisi maksimum boya adsorplanması için yüksek yüzey alanına sahip olması gerekir ve herhangi bir rekombinasyon olmaksızın etkili elektron transferine uygun olmalıdır. ZnO nanoyapılar arasında bir boyutlu (1D) nanoyapılar farklı yönelimlere sahip olması ve taban malzeme üzerine düzenli sıralanışı bu yapıların DSSC fabrikasyonunda önemli avantajlar sağlayacağını göstermektedir. Geniş bant aralıklı yarıiletken nano-tel yapılar (1D) elektronların enjeksiyon noktasından toplanma noktasına kadar direkt iletim yolu sağladığı için bu yapılar DSSC fabrikasyonunda tercih edilmektedir. Bir boyutlu ZnO filmlerin ana avantajı yüksek mobiliteden dolayı taşıyıcı transferini etkili yapması ve taşıyıcı yol uzunluğunu büyük ölçüde kısaltmasıdır. Genel olarak nano-tel ve nano-çubuk tabanlı bir boyutlu ZnO yarıiletkeninin boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri uygulamalarında verim % 1,2 ile % 3 arasında değişmektedir.



**Şekil 4.38.** Nano-tel tabanlı boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin şematik diyagramı

ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların ince film üzerine sıralı sütunlar halinde büyütülmesi ile rastgele büyütülmesi de verimi ayrıca etkilemektedir. Bununla birlikte nano-tel ve nano-çubuk yapıların yeterince yüksek yüzey alana sahip olmamasından dolayı DSSC uygulamalarında boya adsorplamasını sınırlandırmakta ve verimi düşürmektedir. Şekil 4.39 ve Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi ZnO nano-tel morfolojisi ile yapılan denemeler sonucu oldukça iyi verimde çalışan DSSC elde edilmiştir. Elde edilen veriler,  $V_{oc}$ : 0,70 mA/cm<sup>2</sup>,  $J_{sc}$ : 0,3 mAcm<sup>-2</sup>,  $FF$ : 0,52,  $\eta$  (%): 2,1 olup literatürle kıyaslandığında nano-tel morfolojisi için oldukça iyi sonuçlar olduğu söylenebilir. IPCE ölçümü ZnO nano-tellerin yüzeyinde yeterince N719 rutenyum kompleks boyasının adsorplanması ile yüksek enerji dönüşümü elde edildiğini desteklemektedir. Maksimum IPCE pikinin yaklaşık %25 (~500-550 nm) oranında N719 boya maddesinin 24 saat süreyle ZnO nano-tellerinin üzerine adsorplanması sonucu elde edilmiştir (Şekil 4.40). Bu sonuçlar boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinde verimin yüzey morfolojisi ve boya kompleksinin yüzeye adsorplanması ile güçlü şekilde bağlantılı olduğunu göstermektedir.

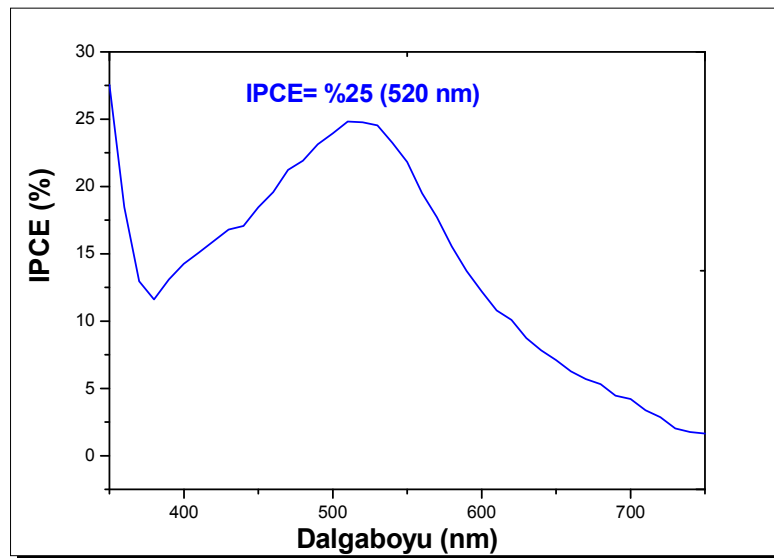




**Şekil 4.39.** FTO (F:SnO<sub>2</sub>) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-tellerin akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği

**Çizelge 4.9.** FTO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-tellerin fotovoltaiik parametreleri

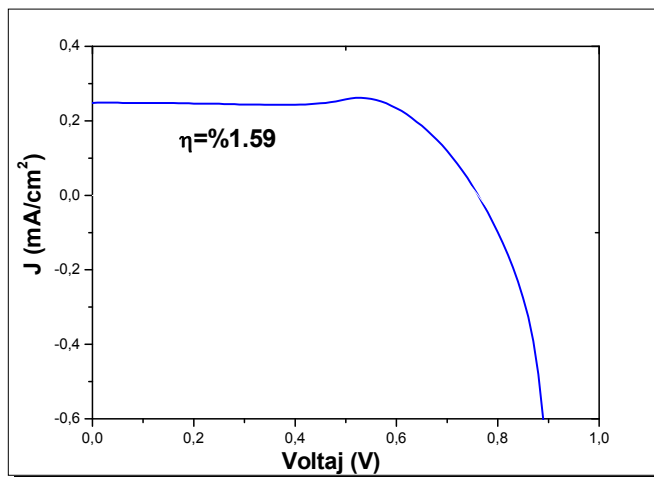
| Morfoloji | Voltaj (V <sub>oc</sub> ) | Jsc (mAcm <sup>-2</sup> ) | FF   | Verim (%η) | Hücre boyutu (cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------------------|---------------------------|------|------------|---------------------------------|
| Nano-tel  | 0.70                      | 0.3                       | 0.52 | 2.1        | 0.25                            |



**Şekil 4.40.** FTO (F:SnO<sub>2</sub>) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-tellerin IPCE spektrumu

#### 4.6.4. ZnO nano-çubuk tabanlı DSSCs

ZnO nano-çubuk yapılar F:SnO<sub>2</sub> (FTO) taban malzemesinin üzerine büyütüldükten sonra N719 kompleksi ile duyarlı hale getirilerek foto-voltaik özellikleri incelenmiştir. Fotoakım yoğunluğu-Voltaj ölçümlerinden ZnO nano-çubuk yapılar için 100 mWcm<sup>-2</sup> güneş şiddeti altında gerçekleştirilen ölçümlerde; **FF: 0.77**,  **$\eta$  (%): 1.59**, **V<sub>oc</sub>: 0.74**, **J<sub>sc</sub>: 0.27 mA/cm<sup>2</sup>** olarak bulunmuştur (Çizelge 4.10). Nano-çubuk yapılar için güneş enerjisi verimi kullanılan boya maddesinin türüne, yüksek yüzey hacim oranına ve film kalınlığına bağlı olduğu gibi, elde edilen nano-çubuk yapıların uzunluğuna da bağlıdır. Patcharee ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada nano-çubukların uzunluğunun artması ile akım yoğunluğunun ve güneş enerjisi veriminin arttığını göstermişlerdir (Patcharee *et al.* 2006). Bu çalışmada 100–250 nm yarıçapında ve 1–10µm boyunda nano-çubuk yapılar kullanarak fabrikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Uzun nano-çubuk yapılar ile yüksek miktarda boyanın adsorplanmasını sağlamış ve yüzeyde daha çok fotonun soğrulması ile yüksek foto-akım dönüşümü elde edilmiştir. ZnO nano-tel ile nano-çubuk yapılar için elde edilen parametrelerle kıyaslandığında nano-tel yapılarıdaki verimin ( $\eta=2.1$ ) nano-çubuk yapılarıdaki verimden ( $\eta=1.59$ ) fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar hücre performansının yüzey morfolojisine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu desteklemektedir.

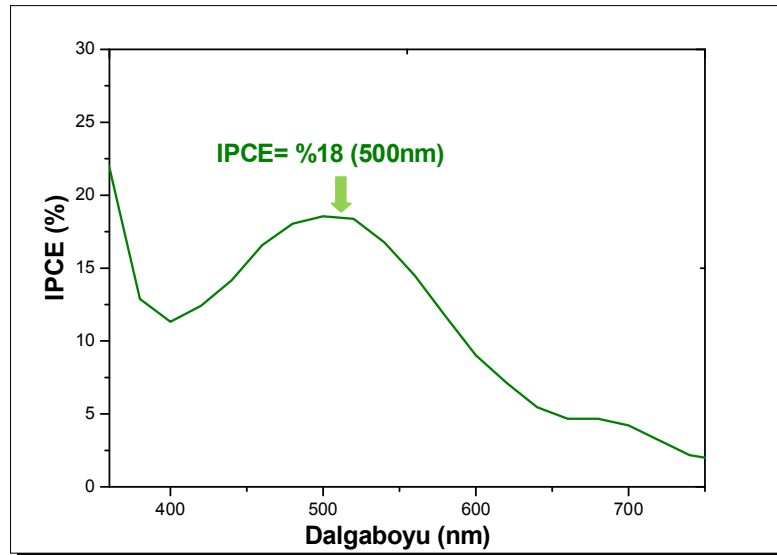


**Şekil 4.41.** FTO (F:SnO<sub>2</sub>) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubukların akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği

**Çizelge 4.10.** FTO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-çubukların fotovoltaiik parametreleri

| Morfoloji  | Voltaj ( $V_{oc}$ ) | Jsc ( $\text{mAcm}^{-2}$ ) | FF   | Verim ( $\% \eta$ ) | Hücre boyutu ( $\text{cm}^2$ ) |
|------------|---------------------|----------------------------|------|---------------------|--------------------------------|
| Nano-çubuk | 0,77                | 0,27                       | 0,77 | 1,59                | 0,25                           |

Şekil 4.42’de ZnO nano-çubuklar için alınmış IPCE spektrumu verilmiştir. IPCE sonuçları ZnO nano-çubuklar için elde edilen güneş pili aygıtının yüksek kalitede olduğunu ve literatürle kıyaslandığında yüksek enerji verimine sahip ZnO nano-çubuk tabanlı güneş pillerinin elde edildiğini göstermektedir. ZnO nano-çubuklar için elde edilen 500 nm dalgaboyunda % 18 oranında IPCE değeri, nano-teller ile kıyaslandığında (%25) yaklaşık % 40 civarında daha düşük bir verime sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, yüksek enerji dönüşüm verimliliğinin yüzeye adsorblanan boya miktarına bağlı olduğunu ve ZnO nano-tellerin, nano-çubuk yapılara göre yüksek yüzey hacim oranına sahip olduğu ve daha iyi N719 boya maddesini adsorplayarak güneş pilleri uygulamalarında %40 daha fazla verimde çalıştığını göstermektedir.



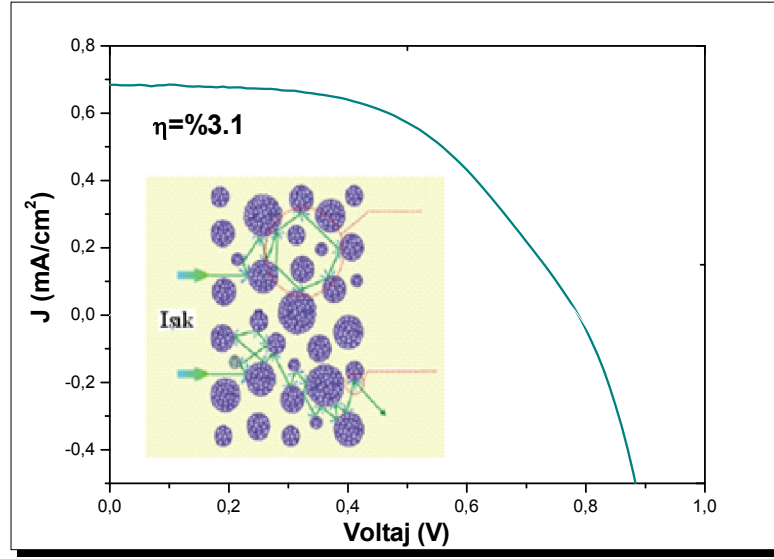
**Şekil 4.42.** FTO ( $\text{F:SnO}_2$ ) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çubukların IPCE spektrumu

#### 4.6.5. ZnO nano-çiçek tabanlı DSSCs

ZnO nano-tel ve nano-çubuk gibi bir boyutlu nanoyapılar (1D) DSSC uygulamalarında başarılı sonuçlar vermesine rağmen yüzey morfolojisinde bulunan boşluklardan dolayı gelen fotonları yakalayamama ihtimalleri vardır. Buna karşın nano-çiçek yapılar nano-boyutta dallara sahiptir ve bu dallar boşluklara doğru uzanarak aralıkları kapatırlar. Yüzey morfolojisindeki bu nano-boyuttaki dallardan dolayı, ZnO nano-çiçek yapılar hem yüksek yüzey alanına sahiptir hem de nano-boyuttaki dallardan 1D nano-yapılarda olduğu gibi kanallar boyunca elektron transferi yapacak direkt elektron taşıma yoluna sahiptir (Şekil 4.43).



**Şekil 4.43.** Nano-tel (ya da nano-çubuk) ve nano-çiçeklerin yüzey morfolojisinin ışık ile etkileşiminin şematik gösterimi ve Hidrotermal metotla büyütülmüş ZnO nano-çiçekler

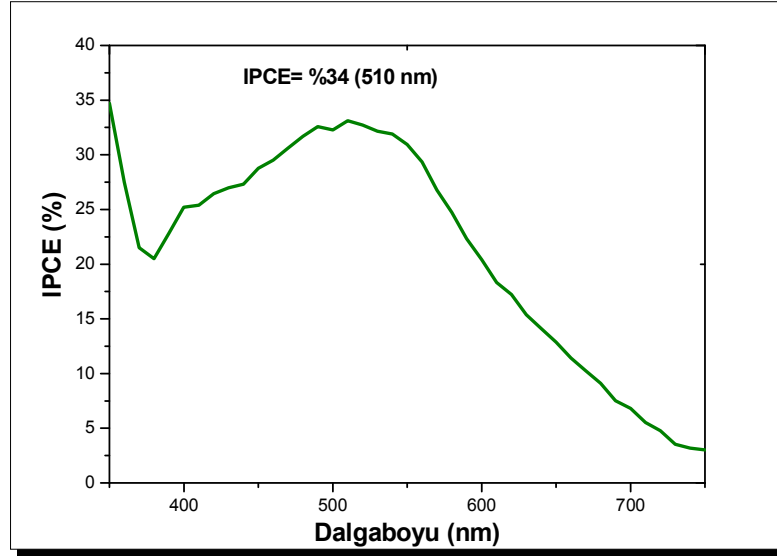


**Şekil 4.44.** FTO (F:SnO<sub>2</sub>) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçeklerin akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği

Hidrotermal metotla 250 nm yarıçapında yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  boyutunda büyütülmüş ZnO nano-çiçeklerin fotoakım-voltaj karakteristiği Şekil 4.44’de gösterilmektedir. ZnO nano-çiçek yapılar için; **FF**: 0.54,  **$\eta$  (%)**: 3.1,  **$V_{oc}$** : 0.78,  **$J_{sc}$** : 0.7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  olarak bulunmuştur (Çizelge 4.11). ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapılar ile kıyaslandığında ZnO nano-çiçek yapılar oldukça yüksek verime sahiptir. ZnO nano-çiçek yapılar yüksek yüzey alanına sahip olduğundan nano-tel ve nano-çubuk yapılara göre daha iyi boya adsorplayarak % 45–50 daha fazla verimde çalışan güneş pilleri elde edilmiştir. IPCE spektrumundan 510 nm dalgaboyunda % 34 oranında son derece yüksek foton-akım dönüşüm piki elde edilmiştir.

**Çizelge 4.11.** FTO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO nano-çiçeklerin fotovoltajik parametreleri

| Morfoloji  | Voltaj ( $V_{oc}$ ) | $J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | FF   | Verim ( $\%\eta$ ) | Hücre boyutu ( $\text{cm}^2$ ) |
|------------|---------------------|--------------------------------------|------|--------------------|--------------------------------|
| Nano-çiçek | 0,78                | 0,7                                  | 0,77 | 3,1                | 0,25                           |



**Şekil 4.45.** FTO (F:SnO<sub>2</sub>) taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO nano-çiçeklerin IPCE spektrumu

## 5. SONUÇ

Bu tezde amaç, nanoyapıda ZnO yarıiletkeninin büyütülmesi, ZnO nanoyapıların yapısal ve optiksel karakterizasyonu ile büyütülen ince filmlerin yüzey morfolojisine bağlı olarak organik boya esaslı güneş pillerindeki veriminin incelenmesidir. Bu amaçla ZnO yarıiletkeninin büyütülebilmesi için elektrokimyasal depozisyon ve hidrotermal metot olmak üzere iki farklı büyütme tekniği kullanılmış, büyütülen ince filmlerin yapısal ve optiksel karakterizasyonlarının tamamlanmasıyla güneş pilleri fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasının ilk aşamada, ZnO ince filmleri ITO taban malzeme üzerine elektrokimyasal depozisyon metoduyla büyütülmüştür. Elektrokimyasal büyütme metodunda büyütülmek istenen filmin özellikleri; çözelti konsantrasyonu, büyütme potansiyeli, hazırlanan çözeltinin pH'si, kullanılan karşıt elektrot, büyütme sıcaklığı, hücre içerisindeki oksijen akış miktarı ve zaman parametreleri ile değiştiği bilinmektedir. ZnO büyütmede en uygun çözeltiyi araştırma amacıyla  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  gibi birçok farklı tuz, su ve DMSO çözücülerini kullanarak hazırlanan farklı molaritelerde çözeltilerin etkileri üzerinde kapsamlı bir çalışma gerçekleştirildi. Kristal yapısı bakımından en uygun film DMSO çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. ZnO kaynağı olarak  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  tuzu ve çözücü olarak DMSO kullanılarak elde edilen filmin XRD grafiğinden kristalleşmenin oldukça iyi olduğu ve tek kristale yakın olduğu gözlenmiştir. Büyütme öncesinde elektrot yüzeyinin aktifliğini ve büyütme voltajını belirlemek için C-V (Cyclic Voltammetry) ölçümü gerçekleştirilerek büyütmenin yapılacağı potansiyel belirlenmiştir. ZnO'nun kristal yapısı ve optik özellikleri anlamında en uygun büyüme voltajı -1.1 V civarında olduğu saptanmıştır. Çözeltinin pH değerine bağlı olarak film kalınlığının ve optik özelliklerinin değiştiğinden çözeltiye NaOH eklenerek pH değeri 4 ile 10 arasında değiştirilip büyütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde büyütülen filmlerin XRD grafiklerinden pH<4 için herhangi bir büyümenin gerçekleşmediği, pH=6 iken elde edilen filmin kristal yapısının en iyi olduğu ve pH>6 değerlerinde kristalleşme kalitesinin düştüğü gözlenmiştir. Elektrokimyasal büyütme

teknğinde önemli bir parametre de çözeltinin sıcaklığıdır. Yapılan çalışmalarda çözücü olarak DMSO kullanıldığında optik ve kristalografik anlamda en iyi büyümenin 130 °C de olduğu gözlemlenmiştir. Büyütme işleminin gerçekleşme süresi numunenin kalınlığını doğrudan etkilediği için uygun kalitede ZnO 60 dk'lık bir büyütme süresiyle elde edilmiştir.

ZnO ince filmleri elektro-kimyasal depolama (ECD) metoduyla büyütülmesinden sonra gözenekli yapıların oluşturulması için dodekantiyol ( $C_{12}H_{25}SH$ ) ve hekzanthiol ( $C_6H_{14}S$ ) SAMs çözeltileri kullanılmıştır. ZnO ince filmlerini  $C_6SH$  SAMs çözeltisi içerisinde 1 saat, 1,5 saat ve 2 saat bekletme süresine bağlı olarak gözenek yarıçaplarının ve gözenek dağılımlarının değiştiği gözlenmiştir. ZnO ince filmi  $C_6H_{14}S$  içerisinde 1 saat bekletildikten sonra yaklaşık 50 nm yarıçapında gözeneklerin elde edilebildiği ve ZnO taban malzeme üzerinde homojen gözenek dağılımları oluşturula bildiği gösterilmiştir. Bununla birlikte ZnO ince filminin çözelti içerisinde bekletme süresinin artması ile ince film üzerinde gözenekli yapıların küçüldüğü ve düşük yoğunlukta dağılımların olduğu gözlemlenmiştir. Taban malzemenin SAMs çözeltisi içerisinde bekletilme süresinin artırılması ile gözenek yarıçapının ve numune üzerindeki dağılımının azalması, oda sıcaklığında zaman bağlı olarak SAMs çözeltisinin etkisini kaybettiğini göstermektedir. Sonuç olarak hexanethiol SAMs çözeltisi ile zaman bağlı olarak ortalama 20 nm civarında ZnO taban malzeme üzerinde nano-gözenekli yapılar elde edilebilmiştir. Gözenek oluşumu sonrasında yapılan yapısal ve optik karakterizasyon sonucunda; XRD ölçümlerinden c eksenli baskın yönelimin sadece şiddetinde bir azalma olduğu ve kristal yapısında önemli bir değişimin olmadığı, optik soğurma ölçümlerinden yasak enerji aralığının gözenek oluşumu sonrasında daha UV bölgeye kaydığı, PL ölçümlerinden UV bölgedeki emisyon şiddeti azaldığı ve mavi bölgedeki emisyonun şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.

Makro-gözenekli (macro-porous) yapılar dodekantiyol ( $C_{12}H_{25}SH$ ) SAMs çözeltisi kullanılarak ZnO ince filmleri üzerinde oluşturulabilmiştir. ZnO ince filmlerinin  $C_{12}H_{25}SH$  SAMs çözelti içerisinde 30 dk, 1 saat ve 1.5 saat bekletilmesiyle 300 nm ile 800 nm arasında değişen yüksek yoğunlukta makro-gözenekler elde edilebilmiştir.



$C_{12}H_{25}SH$  SAMs çözeltisi ile elde edilen gözenekli yapılar, hekzanethiol çözeltisi ile elde edilen yapılara benzer olarak, taban malzemenin çözelti içerisinde bekletme zamanının artması ile gözenek yarıçapının azaldığı gözlemlenmiştir. XRD karakterizasyonu (0002) yönünde pik şiddetinin gözenek oluşumundan sonra yarı yarıya azaldığını göstermiştir. Soğurma ölçümleri, ZnO ince filmlerinin gözenek oluşumundan önce 3.37 eV olan bant aralığının gözenek oluşumundan sonra 3.43 eV arttığını göstermiştir. ZnO ince filmleri üzerine oluşturulan nano ve makro gözenekli yapıların PL ölçümleri, makro gözenek oluşturulan ZnO ince filmi, yeşil emisyon piki (olarak bilinen bölgede yüksek şiddette emisyon değeri vermektedir. Nano-gözenekli ince filmlerin ise bu bölgede herhangi bir pik değeri göstermemesi, bu yapıların taban malzeme üzerinde herhangi bir kusur seviyesi oluşturmamasına bağlanmaktadır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında; ZnO nanoyapılar hidrotermal büyütme metoduyla TCO (FTO ve ITO) ve çinko levha taban malzemeleri üzerine büyütülmüş ve N719 rutenyum kompleks boyası ile duyarlı hale getirilerek güneş pillerinin fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. Büyütme işlemi, pH, depozisyon zamanı, konsantrasyon ve kullanılan taban malzemenin türüne bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. 10 mM  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  sulu çözeltisinin pH~10 olarak ayarlandığında taban malzemeler üzerinde ZnO nano-çiçeklerin elde edildiği gözlemlenmiştir. SEM sonuçları, ZnO nano-çiçeklerin yaklaşık 150 nm–1 µm boyutunda olduklarını ve taban malzeme üzerine homojen olarak büyütüldüğünü göstermiştir. pH~10.60 olarak ayarlandığında ZnO nano-çubuklar elde edilmiştir. pH~10.60 alındığında ZnO nano-çubukların yaklaşık 250nm yarıçapında ve 1µm uzunluğunda taban malzeme üzerine büyütülebilmektedir.  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  sulu çözeltisinin pH~11 olarak ayarlandığında ZnO nano-teller elde edilmiştir. SEM sonuçlarından, ZnO nano-tellerin yaklaşık 20–50 nm yarıçapında ve 10 µm uzunluğunda oldukları bulunmuştur.

Çözelti konsantrasyonunun 10 mM, 20 mM ve 30 mM olarak hazırlanması ile ITO taban malzemesi üzerine sırasıyla ZnO nano-çiçek, nano-tel ve nano-çubuk yapılar büyütülmüştür. SEM sonuçlarından, ZnO nanoyapıların yaklaşık 20–150 nm yarıçapında ve 1–10 µm uzunluğunda ITO taban malzemesi üzerine çözelti

konsantrasyonuna bağı olarak elde edildiği bulunmuştur. ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapılar FTO ve ITO taban malzemelerinin dışında çinko levha taban malzemesi üzerine de büyütülmüştür. ZnO nano-tellerin yaklaşık 50–100 nm arasında yarıçap ve 1–10 µm arasında uzunlukla zinc levha taban malzemesi üzerine büyütülmüştür.

XRD sonuçlarından, ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapıların  $2\theta \approx 34.46^\circ$  açısı değerindeki (002) kırınım piklerinin şiddetinin diğer kırınım piklerinin şiddetlerinden büyük olduğunu ve bu yapıların c-eksen [0001] yöneliminde kristalleştikleri görülmüştür. ZnO nano-çiçek yapıların (100) yönelimindeki kırınım piki şiddetinin diğer kırınım pik değerlerinden yüksek olduğu ve wurtzite hexagonal yapısıyla c-eksen boyunca nano-kristallerin oluştuğu belirlenmiştir.

Raman sonuçlarından  $438 \text{ cm}^{-1}$  frekans değerinde, keskin ve güçlü bir pikin varlığı ZnO materyalinin wurtzite hexagonal yapısına ve optik fonon  $E_2$  moduna atfedilmiştir. Ayrıca, yaklaşık  $331$  ve  $380 \text{ cm}^{-1}$ 'deki oldukça küçük Raman pikleri sırasıyla  $E_{2H}$ - $E_{2L}$  multi fonon prosesine ve  $A_{1T}$  modlarına atfedilmiştir. Buna ilave olarak ZnO nanoyapılar için  $582 \text{ cm}^{-1}$ 'de ekstra bir Raman piki spektrumdan belirlenmiştir ve bu pik değeri  $E_{1L}$  modun'a atfedilmiştir.

PL spektrum ölçümlerinden, ZnO nano-çubuk ve nano-çiçek yapıların benzer spektruma sahip oldukları, ZnO nano-tellerin ise farklı emisyon karakteristikleri gösterdiği belirlenmiştir. En önemli farklılık ise nano-tel yapıların ZnO'nun bant aralığında kusur seviyelerinden olduğu bilinen her hangi bir derin seviye emisyonuna sahip olmamasıdır. Bu sonuç ZnO nano-tellerin nano-çubuk ve nano-çiçek yapılarla kıyaslandığı zaman daha az sayıda kusur seviyesi içerdiğini kanıtlamıştır.

ZnO nanoyapıların UV-Vis soğurma spektrumundan, soğurma katsayısının karesinin enerjiye karşı grafiğinde, büyütülen ZnO nano yapıların yasak enerji aralığının ZnO nano-çubuklar için 3,32 eV, nano-çiçekler için 3,36 eV ve nano-teller için 3,42 eV olarak hesaplanmıştır. Geçirgenlik karakteristiğinden ise, ZnO nano-çiçek yapılar yaklaşık % 90 geçirgenlik gösterirken, ZnO nano-tel ve nano-çubuk yapılar sırasıyla %

80 ve % 60 geçirgenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan ZnO nanoyapıların geçirgenliğinin ince filmlerin yüzey morfolojisine ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olduğunu ve ışığın saçılmasına önemli ölçüde etki ettiğini göstermiştir.

Büyütülen ZnO nanoyapılar N719 rutenyum kompleksi ile duyarlı hale getirilerek güneş pilleri fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. Organik boya esaslı güneş pillerinde verimin ZnO nanoyapıların yüzey morfolojisine bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu-voltaj karakteristiğinden; ZnO nano-çubuklar için verimin,  $\eta = \% 1.59$ , nano-teller için  $\eta = \% 2.1$  ve ZnO nano-çiçekler için ise  $\eta = \% 3.1$  olarak bulunmuştur. IPCE ölçümlerinde ise ZnO nano-çubuk, nano-tel ve nano-çiçek yapılar için verim sırasıyla %18, %25 ve %34 olarak elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abrarov S.M., Yuldashev Sh.U., Kim T.W., Lee S.B., Kwon Y.H., Kang T.W., Effect of photonic band-gap on photoluminescence of ZnO deposited inside the green synthetic opal, *Optic Communication*, 250 (2005) 111-119
- Bauer C., Boschloo G., Mukhtar E., Hagfeldt A., Electron Injection and Recombination in Ru(dcbpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Sensitized Nanostructured ZnO, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 5585–5588.
- Baxter J.B., Walker A.M., K van Ommering, Aydil E.S., Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology* 17 (2006) S304–S312.
- Bhushan B., Springer Handbook of Nanotechnology, 2007
- Chang S-S., Kim R.K., Comparison of luminescence behavior of spark-processed Zn and anodically etched porous Zn, *Materials Letters*, 53(2002), 168-174
- Chang S-S., Yoon S. O., Park H. J., Sakai A., Luminescence properties of anodically etched porous Zn *Applied Surface Science* 158 (2000) 330–334
- Cai X.M., Cheng K.W., Oey C.C., Djurisc A.B., Chan W.K., Xie M.H., Chui P.C., *Thin Solid Films*, 491 66-70 (2005)
- Chen A., Peng X., Koczur K., Miller B., *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 215401 (5pp)
- Chen Y., Zhu C.L., Xiao G, *Nanotechnology*, 17(2006)
- Chen Z., Tang Y., Zhang L., Luo L., *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5870-5875
- Cho S., Kim S., Jang Ji-W., Jung Seung-H., Oh E., Lee B.R., Lee Kun-H., *Journal Physical Chemistry C*, 200, 113, 10452–10458
- Choy J., Jang E., Won J., Chung J., Jang D., Kim Y., *Advance Materials*, 15(2003) 1991–2003
- Cui G., Zhi L., Thomas A., Kolb U., Lieberwirth I., Müllen K., *Angewandte Chemie International*, Volume 46, Issue 19, Pages 3464–3467
- Cui Q., Yu K., Zhang N., Zhu Z., Porous ZnO nanobelts evolved from layered basic zinc acetate nanobelts, *Applied Surface Sciences*, 254(2008) 3517–321
- Decremps F., Pellicer-Porres J., Saitta A.M., Chervin J.-C., Polian A., *Physical Review B*, 65(9), 092101 (2002).
- Djurisic B.A., Leung H.Y., *Small*, 2006, No. 8-9, 944-961
- Fthenakis V.M., Moskowitz P.D., *Thin-Film Photovoltaic Cells: Research and Applications* 3 (1995) 295-36
- Fuge M.G., Tobias M.S., Ashfold N.R.M., *Chemical Physics Letters*, 122(2009) 97-100
- Goetzberg A., Luther J., Willeke G., *Solar cells: Solar Energy Materials and Solar Cells* 74 (2002) 1-11.
- Gratzel M., “Low cost and efficient photovoltaic conversion by nanocrystalline solar cells” *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 1995, 107(6), 607–619
- Grätzel M., *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 6841–6851.
- Gibson P. W., Schreuder-Gibson H. L., Rivin D., *Electrospun fiber mats: transport properties*, *AIChE J.*, 45, 190–195 (1999).

- Goetzberga A., Hebling C., Schock H-W., Photovoltaic materials, history, status and Outlook, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1–46.
- Gu Z., Gracias David H., Nanofabrication Fundamental and Applications, 2008
- Harnack O., Pacholski C., Weller H., Yasuda A., Wessels Jurine M., Nanoletters, 2003, Volume 3, Number 8, 1097-1101
- Hara K., Horiguchi T., Kinoshita T., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H., Highly efficient photon-to-electron conversion with mercurochrome-sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 64 (2000) 115–134.
- He C., Zheng Z., Tang H., Zhao L., Lu F., Physical Chemistry Letters C, 113 (2009), 1033-1035
- He G., Huang B., Wu S., Li J., Wu Q-H., Journal of Physics D: Applied Physics 42(2009) 215401 (5pp)
- He Hau J., Ho Te S., Wu Bor T., Chen J.L., Wang Z.L., Chemical Physics Letters 435(2007) 119-122
- Heo Y.W., Tien L.C., Norton D.P., Kang B.S., Ren F., Gila B.P., Pearton J.S., Applied Physics Letters, Volume 85, Number 11 (2004).
- Huang H.M., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang., Science 292, 1897(2001)
- Jason B.B., Aydil Eray S., Solar Energy Materials&Solar Cells 90 (2006) 607-622.
- Ji C., Searson P. C., Synthesis and characterization of nanoporous gold nanowires, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4494–4499 (2003).
- Karuppuchamy S., Nonomura K., Yoshida T., Sugiura T., Minoura T., Solid State Ionics 151 (2002) 19-27.
- Katoh R., Furube A., Barzykin A.V., Arakawa H., Tachiya M., Kinetics and mechanism of electron injection and charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline semiconductors, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 1195–1213.
- Keis K., Bauer C., Boschloo G., Hagfeldt A., Westermak K., Rensmo H., Siegbahn H., Journal of Photochemistry and Photobiology 148 (2002), 57-64
- Lao J.Y., Huang J.Y., Wang D.Z., Ren Z.F., 2003 Vol.3, No.2, 235-238.
- Lee S. H., Lee H. J., Goto H., Cho M., Pys. Stat. Sol. 4, 5 (2007)
- Li B., Wang L., Kang B., Wang P., Qiu Y., Solar Energy Materials&Solar Cells 90 (2006) 549-573.
- Liu Y., Z Kang.H., Chen Z.H., Shafiq I., Zapien J.A., Bello I., Zhang W.J., Lee S.T., Crystal Growth & Design, 9(7), 3222–3227 (2009).
- Liu Z., Jin Z., Qiu J., Liu X., Wu W., Li W., Semi. Scienc. Technol. 21, 60(2006)
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Hemsky, J.W., Jones, R.L. and Sizelove, J.R., 1999. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. Appl. Phys. Lett., 75(6), 811-813.
- Lu G. Q., Zhao X. S., Nanoporous Materials: Science and Engineering, Imperial College Press, Series on chemical Engineering 4, ISBN 1-86094-210-5 (2004)
- Martinson A.B.F., McGarrah J.E., Parpia K., Hupp J.T., Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells, Physical Chemistry 8 (2006) 4655-4659.
- Ma H., Hao J., Chem. Eur. J. 10.1002 (2009)
- Michaelis E., Wöhrle D., Ratbousky J., Wark M., Thin Solid Films, 497 (2006), 163-169

- O' Regan B., Gratzel M., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films" *Nature* 1991, 353, 737–740
- Özgür Ü., Alivov I.Y., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Markoç H., *J.App. Phys.* 2005, 98, 041301
- Pan A., Yu R., Xie S., Zhang Z., Jin C., Zou B., *Journal of Crystal Growth*, 282 (2005) 165-172
- Rensmo H., Keis K., Lindstorm H., Södergren S., Solbrand A., Hagfeldt A., Lindquist S.E., Wang L.N., Muhammed M., *Journal Physics Chemistry B*, 1997, 101, 2598-2601
- Schmidt-Mende L., Kroeze J.E., Durrant J.R., Nazeeruddin Md.K., Grätzel M., Effect of Hydrocarbon Chain Length of Amphiphilic Ruthenium Dyes on Solid-State Dye- Sensitized Photovoltaics, *Nano Letters* 5 (2005) 1315.
- Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wychrs N., Keppner H., *Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells*, *Science* 285 (1999) 692-698.
- Shao S., Jia P., Liu S., Bai W., *Materials Letters*, 2008, 62 1200
- Shen J. B., H. Zhuang Z., Wang D.X., Xue C. S., Liu H., *Crys Grow. Des.* 9, 2187 (2009)
- Sheng X., Zhao Y., Zhai J., Jiang L., Zhu D., *Applied Physics A, Material Science & Process* 87, 715-719(2007)
- Shun H., Luo M., Weng W., Cheng K., Du P., Shen G., Han G., *Nanotechnology* 19 (2008) 395601 (7pp)
- Snaith H.J., Zakeeruddin S.M., Schmidt-Mende L., Klein C., Grätzel M., Ion-Coordinating Sensitizer in Solid-State Hybrid Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 6413 –6417.
- Tong Y., Liu Y., Shao C., Liu Y., Xu C., Zhang J., Lu Y., Shen D., Fan X., *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(30), 14714–14718 (2006).
- Tüzemen, S., Xiong, G., Wilkinson, J., Mischuck, B., Uçer, K.B. and Williams, R.T., 2001, Production and properties of p-n junctions in reactively sputtered ZnO. *Physica B*, 308-310, 1197-1200.
- Umar A., Lee S., Im Y.H., Hahn Y.B., *Nanotechnology*, 16(2005) 2462-2468
- Umar A., Kim S.H., Lee Y.S., Nahm K.S., Hahn Y.B., *Journal of Crystal Growth*, 282(1–2), 131–136 (2005).
- Van de Walle, C.G., 2001. Defects analysis and engineering in ZnO. *Physica B*, 308-310, 899-903
- Wahab R, Ansari S. G., Kim Y. S., Seo H.K., Kim G.S., Khang G., Shin H-S., 2007, *Mater Res. Bull.* 42 1640
- Wang Zhon L., Song J., *Science*, 312, 242 (2006)
- Wang Q.P., Zhang D.H., Xue Z.Y., Hao X.T., *Applied Surface Science*, 201(1-4), 123-128 (2002).
- Wang C., Xu D., Xiao X., Zhang Y., Zhang D., *Journal of Materials Science*, 42(23), 9795–9800 (2007).
- Wang M., Wang X., *Solar energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 357-362
- Wang F., Liu R., Pan A., Xie S., Zou B., *Materials Letters*, 61(2007), 4459-4462
- Wang, Yin-Pin., Lee, W-I., Tseng, T-Y., 1996, Degradation phenomena of multilayer ZnO-glass varistors studied by deep level transient spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 69 (12).

- Wang, H., Ho.,H.P., Lo, K.C., Cheah, K.W., 2007. Preparation of p-type ZnO films with (NGa) co-doping by MOVPE. *Materials Chemistry and Physics*, 107(2008), 244-247
- Wang Xudong, J, Christopher, Wang, Zhong. 2004. Mesoporous single-crystal ZnO nanowires epitaxially sheathed with  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . *Advanced materials*, 16, 14
- Wenckstern, H., Kaidashev, E.M., Lorentz, M., Hochmuth, H., Biehne, G., Lenzner, J., Gottschalch, V., Pickenhain, R., Grundmann, M., 2003. *Appl. Phys. Lett.*, 84-1.
- West W., "First hundred years of spectral sensitisation" *Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng.* 1974, 18, 35-48.
- Wu Y., Yang P., Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3165-3166 (2001).
- Yan H., Yang Y., Fu Z., Yang B., Xia L., Fu S., Li F., *Electrochemistry Communication* 7 (2005) 1117-1121
- Yan H., Blanford C.F., Holland B.T., Smyrl W. H., Stein A., *Chem. Mater* 12, 1134 (2000)
- Yang J., Banerjee A., Guha S., *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2975-2977.
- Yang L.L., Linköping Studies in Science and Technology Licentiate Thesis No. 1384, 2008, Sweden
- Yang R.S., Wang Z.L., *Philosophical Magazine*, 87(2007), 2097-2104
- Zhang R., Ker L. L., Edelman R., Flower like nanostructured ZnO for Dye sensitized solar cell, *IEEE* 1-4244 (2006)
- Zhang H., Yang D., Li S., Ma X., Ji Y., Xu J., Que D., *Material Letters*, 59(2005).
- Zhang H., Yang D., Ma X., Ji Y., Xu J., Que D., *Nanotechnology*, 15(2004) 622-626
- Zhang, R., 2007. Zinc oxide thin films for dye sensitized solar cell. Ph.D.Thesis, Department of Paper and Chemical Engineering, Miami University, Oxford, Ohio
- Zhang Y., Mu J., *Nanotechnology*, 18 (2007) 075606 (6pp)
- Zhong, Q., Huang, X., Duan, j., He, X., 2007 Preparation and characterization of ZnO porous plates 62(2008) 188-190
- Zhifeng L., Jin Z., Li W., Qiu J., *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 119-127

## ÖZGEÇMİŞ

**Düzenleme Tarihi:** Şubat 2010

**Adı Soyadı:** BAYRAM KILIÇ

**Adres:** Atatürk Üniversitesi Fen-Fakültesi Fizik Bölümü

25240 ERZURUM/TÜRKİYE

**e-posta:** [kbayramkilic@gmail.com](mailto:kbayramkilic@gmail.com)

## EĞİTİM BİLGİLERİ

**Burslu araştırmacı (2009- 2010)** The University of Queensland, Australia Institute for Bioengineering and Nanotechnology (AIBN)

**Doktora (2006–2010)** Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü ve The University of Queensland, Australia Institute for Bioengineering and Nanotechnology (AIBN)

**Tez Konusu:** “Dye-Sensitized Solar Cell based on ZnO Nanostructures”

**Tez Danışmanları:** Prof. Sebahattin Tüzemen, Prof. Max Lu

**Yüksek Lisans (2006)** Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü

**Tez konusu:** Çinko oksit yarıiletkeninin kusur karakterizasyonunda DLTS tekniği

**Tez danışmanı:** Prof.Dr. Sebahattin Tüzemen

**Lisans (2003)** Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü:

## AKADEMİK UZMANLIK ALANLARI

- Nano-yarıiletken materyallerin (ZnO, TiO<sub>2</sub>, GaN etc.) hydrothermal ve elektro-kimyasal depozisyon tekniği ile (ECD) büyütülmesi ve karakterizasyon teknikleri:



- Optik karakterizasyon: Soğurma, transmittance, Fotolüminesans ölçümleri (PL) (zamana bağlı),
- Elektriksel karakterizasyon; Derin Kusur Düzeyi Spektroskopisi (DLTS) ve Hall ölçümleri,
- Yapısal karakterizasyon; X-Ray diffraction, SEM, TEM, AFM ölçümleri ve analizleri.
- Güneş enerjisi verimi; Boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pilleri (Dye Sensitized Solar Cell based on ZnO, TiO).
- Schottky and Ohmic kontak oluşumu ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi.
- ZnO nanowires, nanorods, nanoflowers and nanoporous yapılar (1D, 2D, 3D yapılar).

## GÖREV ALINAN PROJELER

**Destekleyen Kurum:** The University of Queensland, Australian Institute for  
(2009–2010) Bioengineering and Nanotechnology ve TUBITAK 2214- yurtdışı araştırma programı

**Proje adı:** Optik, Elektronik ve Foto-elektronik Aygıtlar için Nano Yapıda Materyallerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu ve Güneş Pillerindeki Uygulamaları

**Destekleyen Kurum:** TUBITAK 1001- Araştırma projesi

(2007–2009) **Proje no: 107T822**

**Proje adı:** Geniş Bant Aralıklı Yarıiletkenlerden ZnO Aktif Tabakalı Morötesi LED ve Foto-sensörlerin Geliştirilmesi

## YAYINLAR

### A. SCI İndeks

1. **B. Kılıç**, E. Gür, S. Tuzemen, and C. Coşkun (2009). “Nano and macro-porous structures onto ZnO and its effects on optical and structural properties”, will be submitted to “Journal of Nanoparticle Research”
2. E. Gür, **B. Kılıç**, S.Tuzemen, C. Coşkun, F. Bayrakçeken (2009). “Nanoporous structures on ZnO thin films”, *Superlattices and Microstructures*, 47 (2010) 182–186
3. E. Gür, S. Tuzemen, **B. Kılıç** and C. Coşkun ( “High-temperature Schottky diode characteristics of bulk ZnO”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007) 196206.

### B. Sempozyum ve Kongreler

1. **B. Kılıç**, J. Watts, L. Wang, X. Wu, M. Lu, S.Tüzemen, “Growth of ZnO nanostructures for nano-opto-electronics: Structural and optical characterization”, The annual conference series, Advances in Functional Nanomaterials, The Sixth Annual Conference of the ARCCFN, Coffs Harbour, New South Wales, Australia, 9–11 November 2009.
2. E. Gür, **B. Kılıç**, C. Coşkun, S. Tüzemen, F. Bayrakçeken, “Nano-porous structures onto the ZnO thin films”, 9<sup>th</sup> International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures, Lecce, Italia, 16–20 April 2009.
3. **B. Kılıç**, E. Gür, S. Tüzemen, “Preparation and characterization of porous ZnO nanostructure”, NanotrIV, ITU, Istanbul, Turkey, Haziran 2009.
4. **B. Kılıç**, E. Gür and S. Tüzemen, “A new approach to formation of porous structuresin ZnO”, Turkish Physical Society 25<sup>th</sup> International Turkish Physics Congress, Bodrum, Turkey, 25–29 August 2008.
5. **B. Kılıç**, E. Gür, S. Tüzemen, “Optoelektronik uygulamalar için nano gözenekli ZnO yapıların elde edilmesi”, 15. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Ankara, Bilkent Üniversitesi, 7 Kasım 2008.

6. **B. Kılıç**, E. Gür and S. Tüzemen, “Defect characterization of ZnO semiconductor by DLTS technique”, Turkish Physical Society 24<sup>th</sup> International Turkish Physics Congress, Malatya, Turkey, 28-31 August 2007.