

**KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİMLERİN PÜSKÜRTÜLEREK  
KAPLAMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE POLİMER GÜNEŞ  
HÜCRELERİNDE KULLANILMASI**

**KEZİBAN GEGİN**

**DOKTORA TEZİ  
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. AHMET DEMİR**

**DÜZCE, 2023**

**T.C.**  
**DÜZCE ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİLMLEİN PÜSKÜRTÜLEREK**  
**KAPLAMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE POLİMER GÜNEŞ**  
**HÜCRELERİNDE KULLANILMASI**

Keziban Gegin tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. Ahmet DEMİR

Düzce Üniversitesi

**Eş Danışman**

Doç. Dr. Arif KÖSEMEN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Ahmet DEMİR

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Arif KÖSEMEN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Ali ÖZTÜRK

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Uğur GÜVENÇ

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Oğuz KÖYSAL

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf ATALAY

Sakarya Üniversitesi

Doç. Dr. Alparslan ATAHAN

Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 16/06/2023

## BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

16 Haziran 2023

Keziban GEGİN



## TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği destek ve yardımdan dolayı danışmanım Doç. Dr. Ahmet DEMİR'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve değerli önerileriyle tezime değer katan eş danışmanım Doç. Dr. Arif KÖSEMEN'e de teşekkürlerimi sunarım.

Yaşantım boyunca her zaman beni destekleyen, fedakârlıkla yanımda olan ve güç veren aileme minnettarım.

Bu tez çalışması, YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Bursu ve Düzce Üniversitesi BAP-2021.05.02.1245 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

**16 Haziran 2023**

**Keziban GEGİN**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
EXTENDED ABSTRACT .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. METAL OKSİTLER.....	4
2.1. ÇİNKO OKSİT (ZNO).....	5
2.2. NANOYAPILARIN ÜRETİM TEKNİKLERİ .....	8
2.2.1. Kimyasal Sentez .....	9
2.2.1.1. Sol-jel Yöntemi.....	10
2.2.2. Fiziksel Sentez.....	11
2.2.3. Biyolojik Sentez .....	12
2.3. İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ .....	13
2.3.1. Buhar Biriktirme Yöntemi .....	13
2.3.2. Çözeltilerden İşleme Yöntemleri .....	13
2.3.2.1. Döndürmeli Kaplama.....	13
2.3.2.2. Mürekkep Püskürtmeli Kaplama.....	14
2.3.2.3. Doktor Blade Yöntemi.....	14
2.3.2.4. Rulodan Rulo Kaplama (R2R).....	15
2.3.2.5. Daldırmalı Kaplama .....	16
2.3.2.6. Püskürtülerek Kaplama.....	16
2.4. NANOYAPILARIN KATKILANMASI.....	18
3. GÜNEŞ ENERJİSİ VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ .....	22
3.1. ÇALIŞMA PRENSİBİ.....	23
3.1.1. Elektron Taşıma Katmanı (Electron Transport Layer, ETL).....	25
3.1.2. Aktif Katman .....	26
3.1.3. Boşluk Taşıma Katmanı (Hole Transport Layer, HTL) .....	29
3.2. ORGANİK GÜNEŞ HÜCRESİ MİMARİLERİ .....	29
3.2.1. Tek Katmanlı Organik Güneş Hücreleri .....	30
3.2.2. İki Katmanlı Organik Güneş Hücreleri.....	30
3.2.3. Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücreleri.....	31
3.2.3.1. Geleneksel Yapı.....	32
3.2.3.2. Ters Tip Yapı.....	33
3.3. ELEKTRİKSEL PARAMETRELER.....	34
3.3.1. Kısa Devre Akım Yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) .....	34
3.3.2. Açık Devre Gerilimi ( $V_{oc}$ ) .....	34
3.3.3. Dolu Faktörü (FF).....	35
3.3.4. Güç Dönüşüm Verimliliği (PCE) .....	35

<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. KATKISIZ ZNO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2. AL KATKILI ZNO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3. SN KATKILI ZNO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ.....</b>	<b>37</b>
<b>4.4. Y KATKILI ZNO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ .....</b>	<b>38</b>
<b>4.5. EŞ KATKILI ZNO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ .....</b>	<b>38</b>
<b>4.6. TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ ÜRETİMİ .....</b>	<b>39</b>
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1. KATKISIZ ZNO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU</b>	<b>44</b>
<b>5.1.1. Yapısal Karakterizasyon .....</b>	<b>44</b>
5.1.1.1. SEM.....	44
5.1.1.2. XRD.....	46
5.1.1.3. XPS.....	48
<b>5.1.2. Optik Karakterizasyonu .....</b>	<b>49</b>
<b>5.1.3. Elektriksel Karakterizasyon .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2. AL KATKILI ZNO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU</b>	<b>52</b>
<b>5.2.1. Yapısal Karakterizasyon .....</b>	<b>52</b>
5.2.1.1. SEM.....	52
5.2.1.2. XRD.....	54
5.2.1.3. XPS.....	56
<b>5.2.2. Optik Karakterizasyonu .....</b>	<b>57</b>
<b>5.2.3. Elektriksel Karakterizasyonu .....</b>	<b>58</b>
<b>5.3. SN KATKILI ZNO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU</b>	<b>60</b>
<b>5.3.1. Yapısal Karakterizasyon .....</b>	<b>60</b>
5.3.1.1. SEM.....	60
5.3.1.2. XRD.....	61
5.3.1.3. XPS.....	63
<b>5.3.2. Optik Karakterizasyonu .....</b>	<b>64</b>
<b>5.3.3. Elektriksel Karakterizasyon .....</b>	<b>65</b>
<b>5.4. Y KATKILI ZNO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU</b>	<b>67</b>
<b>5.4.1. Yapısal Karakterizasyon .....</b>	<b>67</b>
5.4.1.1. SEM.....	67
5.4.1.2. XRD.....	68
5.4.1.3. XPS.....	70
<b>5.4.2. Optik Karakterizasyonu .....</b>	<b>71</b>
<b>5.4.3. Elektriksel Karakterizasyon .....</b>	<b>72</b>
<b>5.5. EŞ KATKILI ZNO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU</b>	<b>73</b>
<b>5.5.1. Yapısal Karakterizasyon .....</b>	<b>73</b>
5.5.1.1. SEM.....	73
5.5.1.2. XRD.....	75
5.5.1.3. XPS.....	77
<b>5.5.2. Optik Karakterizasyonu .....</b>	<b>78</b>
<b>5.5.3. Elektriksel Karakterizasyon .....</b>	<b>79</b>
<b>6. SONUÇ .....</b>	<b>81</b>
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>83</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>94</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. ZnO kristal yapıları (a) Kaya tuzu (b) Çinko harmanı (c) Wurtzite [13].	6
Şekil 2.2. SIC-PP kullanarak hesaplanan wurtzit ZnO'nun LDA bant yapısı [14], [15].	7
Şekil 2.3. ZnO içinde bulunan safsızlıklar ve enerji seviyelerinin yasak bant aralığındaki konumunu gösteren bir diyagram [16].	8
Şekil 2.4. Sol-jel yöntemi aşamaları [24].	10
Şekil 2.5. Döndürmeli kaplama.	14
Şekil 2.6. Püskürterek kaplama.	17
Şekil 3.1. Eksiton oluşumu süreçleri:	24
Şekil 3.2. OSC'lerde kullanılan bazı polimerler (a) poli-3-heksil tiyofen (P3HT); (b) poli [2-metoksi-5-3 (3',7'-dimetiloksioktilo) -1-4-fenilen vinilen] (MDMO-PPV); (c) poli [N-9'-heptadekani-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiyadiazol)] (PCDTBT); (d) poli ((9,9-dioktillflore)-2,7-diil-alt-[4,7-bis(3-heksiltien-5-il)-2,1,3-benzotiyadiazol]-2',200-diil) (F8DTBT); (e) Bakır ftalosiyasin (CuPc); (f) fenil-C61-butirik asit metil ester (PCBM); (g) Pentacen [82].	27
Şekil 3.3. Tek katmanlı OSC yapısı.	30
Şekil 3.4. İki katmanlı OSC yapısı.	31
Şekil 3.5. Geleneksel OSC yapısı.	33
Şekil 3.6. Ters tip OSC yapısı.	33
Şekil 3.7. Güneş hücresi tipik I-V karakteristiği.	34
Şekil 4.1. ZnO NP sentez şeması.	36
Şekil 4.2. Katkısız ZnO NP'ler.	37
Şekil 4.3. ZnO:Al NP'ler.	37
Şekil 4.4. ZnO:Sn NP'ler.	38
Şekil 4.5. ZnO:Y NP'ler.	38
Şekil 4.6. Eş katkılı ZnO NP'ler.	39
Şekil 4.7. Katkısız ZnO NP'ler ile hazırlanmış çözelti.	39
Şekil 4.8. (a) Al (b) Sn (c) Y (d) Eş katkılı ZnO NP'ler ile hazırlanmış çözeltiler.	40
Şekil 4.9. ITO yüzeyine kaplanmış ZnO NP'ler.	40
Şekil 4.10. (a) Cihazı oluşturan malzemelerin enerji seviyeleri (b) şematik ters tip OSC cihaz yapısı.	42
Şekil 4.11. (a) Al (b) Sn (c) Y (d) Eş katkılı ZnO NP ile hazırlanmış güneş hücreleri.	43
Şekil 5.1. Katkısız ZnO NP'lere ait SEM görüntüsü.	45
Şekil 5.2. Katkısız ZnO NP'lere ait EDX spektrumu.	46
Şekil 5.3. Katkısız ZnO NP'lere ait XRD grafiği.	47
Şekil 5.4. Katkısız ZnO NP'lere ait XPS (a) Genel (b) Zn 2p (c) O 1s spektrumu.	49
Şekil 5.5. Katkısız ZnO NP'lere ait absorpsiyon grafiği.	50
Şekil 5.6. Elektriksel karakterizasyon ölçüm düzeneği.	51
Şekil 5.7. Katkısız ZnO NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait J-V grafiği.	51
Şekil 5.8. Al katkılı ZnO NP'lere ait SEM görüntüleri (a) % 0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5.	53
Şekil 5.9. Al katkılı ZnO NP'lere ait EDX spektrumu (a) % 0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5.	54
Şekil 5.10. ZnO:Al NP'lere ait XRD grafiği.	55

Şekil 5.11. ZnO:Al NP'lere ait genel XPS spektrumu. ....	56
Şekil 5.12. ZnO:Al NP'lere ait (a) Zn 2p <sub>3/2</sub> ve Zn 2p <sub>1/2</sub> (b) O 1s (c) Al 2p XPS spektrumu. ....	57
Şekil 5.13. ZnO:Al NP'lere ait Tauc grafiği. ....	58
Şekil 5.14. ZnO:Al NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait J-V grafiği. ....	59
Şekil 5.15. ZnO:Sn NP'lere ait SEM görüntüsü (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5. ....	60
Şekil 5.16. ZnO:Sn NP'lere ait EDX spektrumu (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5. ....	61
Şekil 5.17. ZnO:Sn NP'lere ait XRD grafiği. ....	62
Şekil 5.18. Sn katkılı ZnO nanoparçacıklara ait XPS spektrumu. ....	63
Şekil 5.19. ZnO:Sn NP'lere ait (a) Zn 2p <sub>3/2</sub> ve Zn 2p <sub>1/2</sub> (c) O 1s (d) XPS spektrumu. ....	64
Şekil 5.20. ZnO:Sn NP'lere ait Tauc grafiği. ....	65
Şekil 5.21. ZnO:Sn NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait akım J-V grafiği. ....	66
Şekil 5.22. ZnO:Y NP'lere ait SEM görüntüsü (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5. ....	67
Şekil 5.23. ZnO:Y NP'lere ait EDX spektrumu (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5. ....	68
Şekil 5.24. ZnO:Y NP'lere ait XRD grafiği. ....	69
Şekil 5.25. ZnO:Y NP'lere ait XPS spektrumu. ....	70
Şekil 5.26. ZnO:Y NP'lere ait (a) Zn 2p <sub>3/2</sub> ve Zn 2p <sub>1/2</sub> (c) O 1s (c) Y 3d XPS spektrumu. ....	71
Şekil 5.27. Y katkılı ZnO NP'lere ait Tauc grafiği. ....	71
Şekil 5.28. ZnO:Y NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait akım J-V grafiği. ....	72
Şekil 5.29. Eş katkılı ZnO NP'lere ait SEM görüntüsü (a) %0,5 Al - %0,5 Sn (b) %0,5 Sn - %1 Y (c) %0,5 Al - %1 Y (d) %0,5 Al - %1 Sn. ....	74
Şekil 5.30. Eş katkılı ZnO NP'lere ait EDX spektrumu (a) %0,5 Al - %0,5 Sn (b) %0,5 Sn - %1 Y (c) %0,5 Al - %1 Y (d) %0,5 Al - %1 Sn. ....	75
Şekil 5.31. Eş katkılı ZnO NP'lere ait XRD grafiği. ....	76
Şekil 5.32. Eş katkılı ZnO nanoparçacıklara ait XPS spektrumu. ....	77
Şekil 5.33. Eş katkılı ZnO NP'lere ait (a) Zn 2p (b) O 1s (c) Al 2p (d) Sn 3p (e) Y 3d XPS spektrumu. ....	78
Şekil 5.34. Eş katkılı ZnO NP'lere ait Tauc grafiği. ....	79
Şekil 5.35. Eş katkılı ZnO NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait akım J-V grafiği. ...	80

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 5.1. Katkısız ZnO NP'lerin kristalit bilgileri.....	48
Çizelge 5.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag yapısında üretilen ters tip OSC ait fotovoltaiik performans parametreleri.....	52
Çizelge 5.3. Al katkılı ZnO NP'lerin kristalit bilgileri.....	55
Çizelge 5.4. ITO/ZnO:Al/P3HT:PCBM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaiik performans parametreleri.....	60
Çizelge 5.5. ZnO:Sn NP'lerin kristalit bilgileri.....	62
Çizelge 5.6. ITO/ZnO:Sn/P3HT:PCBM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaiik performans parametreleri.....	66
Çizelge 5.7. ZnO:Y NP'lerin kristalit bilgileri.....	69
Çizelge 5.8. ITO/ZnO:Y/P3HT:PCBM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaiik performans parametreleri.....	73
Çizelge 5.9. Eş katkılı ZnO NP'lerin kristalit bilgileri.....	76
Çizelge 5.10. Eş katkılı ZnO NP'ler ile ITO/ETL/P3HT:PCBM/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaiik performans parametreleri.....	80

## KISALTMALAR

Al-katkılı ZnO	AZO
Yığın heteroeklem	BHJ
Kadmiyum tellür	CdTe
Galyum sülfid/selenid	CIGS
Kristal silikon	c-Si
Kimyasal buhar biriktirme	CVD
Enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi	EDX
Elektron taşıma katmanı	ETL
Elektron taşıma malzemesi	ETM
Gıda ve ilaç idaresi	FDA
Pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliği	FWHM
Hidroelektrik santral	HES
En yüksek dolu moleküler orbital	HOMO
Boşluk taşıma katmanı	HTL
Uluslararası Enerji Ajansı	IEA
İzopropil alkol	IPA
İndiyum kalay oksit	ITO
Joint committee on powder diffraction standards	JCPDS
Yerel yoğunluk yaklaşımı	LDA
En düşük dolu olmayan moleküler orbital	LUMO
Organik ışık yayan diyotlar	OLED
Organik güneş hücresi	OSC
Poli-3-heksil tiyofen	P3HT
Fenil-c61-butirik asit metil ester	PCBM
Poli-fenilen-vinilen	PPV
Fotovoltaik	PV
Fiziksel buhar biriktirme	PVD
Rulodan ruloya kaplama	R2R
Nadir toprak elementleri	REE
Taramalı elektron mikroskobu	SEM
Atomik kendinden etkileşim düzeltmeli psödopotansiyeller	SIC-PP
Şeffaf iletken oksit	TCO
Ultraviyole görünür	UV-VIS
Açık devre gerilimi	Voc
X-ışını fotoelektron spektroskopisi	XPS
X-ışını kırınımı	XRD
Çinko oksit nanoparçacık	ZnO NP

## SİMGELER

Al	Alüminyum
B	Bor
Co	Kobalt
D	Tane boyutu
d	d-aralığı
E <sub>g</sub>	Bant aralığı
Fe	Demir
FF	Dolum faktörü
Gd	Gadolinyum
Ge	Germanyum
h	Planck sabiti
I <sub>sc</sub>	Kısa devre akımı
I <sub>mpp</sub>	Maksimum güçteki kısa devre akımı
J <sub>sc</sub>	Kısa devre akım yoğunluğu
J <sub>mpp</sub>	Maksimum güçteki kısa devre akım yoğunluğu
kWh	Kilovat saat
Mn	Manganez
Ni	Nikel
nm	Nanometre
PCE	Güç dönüşüm verimliliği
P <sub>m</sub>	Maksimum güç
R <sub>s</sub>	Seri direnç
R <sub>sh</sub>	Paralel direnç
Si	Silikon
Sn	Kalay
V <sub>mpp</sub>	Maksimum güçteki gerilim
V <sub>oc</sub>	Açık devre gerilimi
Y	İtriyum
ZnO	Çinko oksit
$\alpha$	Absorbans katsayısı
$\beta$	Kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği
$\theta$	Kırınım açısı
$\lambda$	X-ışını dalga boyu
$\nu$	Foton frekansı

## ÖZET

### KATKILI ÇİNKO OKSİT İNCE FİMLERİN PÜSKÜRTÜLEREK KAPLAMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİLMESİ VE POLİMER GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILMASI

Keziban GEGİN

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ahmet DEMİR

Haziran 2023, 93 sayfa

Bu çalışmada düşük sıcaklıkta ( $\leq 150$  °C) katkısız, katkılı ve eş katkılı olarak ZnO nanoparçacıklar üretilmesi ve atmosfer koşullarında püskürtülerek kaplama yöntemiyle ters tip organik güneş hücre yapısında elektron taşıma malzemesi olarak kullanılmasının fotovoltaiik performans üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda, öncelikle üç farklı element (Al, Sn ve Y) kütleli olarak sırasıyla %0,5, %1, %3 ve %5 oranlarında katkılanmıştır. Tüm örneklerin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Optik özellikler ultraviyole görünür (UV-VIS) spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Fotovoltaiik performans değerlendirmesi için açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), dolun faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimliliği (PCE) gibi temel parametreler değerlendirilmiştir. Özellikle Al katkısı, parçacık boyutunu küçülterek,  $J_{sc}$  değerinde bir artış meydana getirmesiyle hücrelerin fotovoltaiik performansının iyileşmesini sağlamıştır. Katkısız ZnO nanoparçacıklı hücreler %1,59 PCE ile referans olarak belirlenmiştir. Tüm durumlar değerlendirildiğinde, tek katkı elementi olarak %5 Al katkılı hücreler %3,72 PCE ile en iyi fotovoltaiik performansı göstermiştir. Ayrıca, farklı eş katkı oranları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, (%0,5 Al - %0,5 Sn), (%0,5 Sn - %1 Y), (%0,5 Al - %1 Y) ve (%0,5 Al - %1 Sn) olacak şekilde dört farklı durum değerlendirilmiştir. Sonuçlar, eş katkılı ZnO nanoparçacıklarının güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansını artırdığını göstermiştir. En iyi PCE, %2,40 ile (%0,5 Al-%1 Sn) durumunda elde edilmiştir. Bilinen literatürde ilk kez denenen Sn ve Y eş katkısı (%0,5 Al-%1 Y) durumu için, %1,99 PCE ile katkılanmasının güneş hücrelerinin performansını artırabileceğini göstermektedir. Tüm bu sonuçlar, ZnO nanoparçacıklarının ters tip güneş hücrelerinin performansını etkileyen önemli faktörler olduğunu vurgulamaktadır ve uygun katkılama oran ve koşullarını sunmaktadır.

**Anahtar Sözcükler:** Çinko oksit nanoparçacıklar, Çinko oksit katkılama, Püskürtülerek kaplama, Ters tip organik güneş hücresi.

## ABSTRACT

### FABRICATION OF DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS BY SPRAY COATING TECHNIQUE AND ITS APPLICATION IN POLYMER SOLAR CELLS

Keziban GEGİN

Düzce University

Graduate School, Department of Electrical and Electronics Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet DEMİR

June 2023, 93 pages

This study aims to investigate the effects of synthesizing undoped, doped, and co-doped ZnO nanoparticles at low temperatures ( $\leq 150$  °C) and using them as electron transport materials in inverted-type organic solar cell structures via spray coating method under atmospheric conditions. In this context, three different elements (Al, Sn, and Y) were doped at mass ratios of 0.5%, 1%, 3%, and 5%, respectively. The structural characteristics of all samples were examined using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The optical properties were characterized using an ultraviolet-visible UV-VIS spectrophotometer. The evaluation of photovoltaic performance involved assessing key parameters such as open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current density ( $J_{sc}$ ), fill factor (FF), and power conversion efficiency (PCE). Specifically, the doping of Al resulted in a reduction in particle size and an improvement in  $J_{sc}$ , leading to enhanced photovoltaic performance of the cells. Undoped ZnO nanoparticle-based cells were set as the reference with a PCE of 1.59%. Among all cases considered, single-doped cells with 5% Al exhibited the best photovoltaic performance with a PCE of 3.72%. Furthermore, experiments were conducted using different co-doping ratios, including (%0.5 Al-%0.5 Sn), (%0.5 Sn-%1 Y), (%0.5 Al-%1 Y), and (%0.5 Al-%1 Sn). The results showed that co-doped ZnO nanoparticles enhanced the photovoltaic performance of solar cells. The highest PCE of 2.40% was achieved for the (%0.5 Al-%1 Sn) case. The co-doping of Sn and Y, which was tested for the first time in the known literature for the (%0.5 Al-%1 Y) case, demonstrated the potential to improve the performance of solar cells with a PCE of 1.99%. All these findings emphasize the significant factors of ZnO nanoparticles that affect the performance of inverted-type organic solar cells and provide suitable doping ratios and conditions.

**Keywords:** Zinc oxide nanoparticles, Zinc oxide doping, Spray coating, Inverted-type organic solar cells.

## **EXTENDED ABSTRACT**

### **FABRICATION OF DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS BY SPRAY COATING TECHNIQUE AND ITS APPLICATION IN POLYMER SOLAR CELLS**

Keziban GEGİN

Düzce University

Graduate School, Department of Electrical and Electronics Engineering

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet DEMİR

June 2023, 93 pages

#### **1. INTRODUCTION**

A significant portion of the world's energy demand is currently met by fossil fuels. However, due to increasing energy demand and environmental concerns, there is growing interest in sustainable energy sources. The excessive use of fossil fuels has led to negative impacts such as carbon emissions and climate change. Therefore, it is important to promote energy efficiency measures and sustainable practices. Renewable energy sources are causing a major transformation in the global energy sector. Solar energy can be directly converted into electrical energy through the photovoltaic effect, and costs have been decreasing in recent years, with the development of new technologies. Organic solar cells, which belong to the third generation of solar cells, are promising candidates for flexible panels due to their processability at low temperatures. In this context, this study focuses on the production of zinc oxide (ZnO) nanoparticles as thin films using a scalable and large-area-compatible technique called spray coating. The use of ZnO nanoparticles as electron transport layers in inverted organic solar cells and the effects of doping atoms are investigated. To provide a comprehensive research, the structural, optical, and electrical properties are examined, aiming to explore their effects on diesel engine combustion, performance, and emission characteristics.

#### **2. MATERIAL AND METHODS**

In this thesis, an inverted-type organic cell structure was employed to overcome the disadvantages caused by the acidic nature of PEDOT:PSS commonly used in traditional organic cell structures. In this structure, ZnO nanoparticles were synthesized via the sol-gel method using zinc acetate salt to improve their optical properties. Al, Sn, and Y were doped at ratios of 0.5%, 1%, 3%, and 5% to explore their effects. In order to investigate

the effects of co-doping, Al-Sn, Al-Y, and Sn-Y co-doped ZnO nanoparticles were synthesized. The produced nanoparticles were accumulated onto ITO substrates using the spray coating technique to serve as the electron transport layer. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag cells were fabricated and their structural, optical, and photovoltaic performances were investigated. SEM, XRD, XPS, and UV-VIS analyses were conducted for this purpose.

### **3. RESULTS AND DISCUSSIONS**

Zinc oxide nanoparticles were synthesized under various production conditions to control their sizes. Acetic acid was observed to be an effective factor in reducing nanoparticle size. Films of different thicknesses were prepared using zinc oxide and P3HT:PCBM mixture to measure their photovoltaic performance. The optical properties of doped samples were examined using UV-VIS spectroscopy. For undoped zinc oxide, the bandgap ( $E_g$ ) value was found to be 3.12 eV. The smallest  $E_g$  value, 2.94 eV at a 0.5% ratio, was obtained with yttrium (Y) doping, while the largest  $E_g$  value, 3.28 eV at a 5% ratio, was determined with aluminum (Al) doping. Particle shape was not significantly altered by doping. The effects of aluminum, tin (Sn), and yttrium (Y) elements on the morphological properties of zinc oxide and the photovoltaic performance of inverted-type solar cells were investigated. Single-element doping experiments resulted in the best photovoltaic performance with 5% Al doping, followed by 1% Sn and 0.5% Y doping. The grain sizes of zinc oxide films were determined through SEM imaging and XRD analysis, demonstrating that the improved photovoltaic performance of 5% Al doping was attributed to smaller particle sizes. This study examined the synthesis and utilization of Sn-Y co-doping, which has not been extensively addressed in the literature.

### **4. CONCLUSION AND OUTLOOK**

Based on the experimental results of the current thesis study, it is possible to state that doping improves photovoltaic properties at specific ratios. It has been observed that the reduction in particle size has a positive effect on performance. High temperatures do not have a positive impact on performance, while processing steps carried out at low temperatures ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ) have yielded promising results in terms of film crystallinity and photovoltaic outcomes for testing on flexible substrates. The ease of preparation and practicality of the ZnO solution open up possibilities for widespread use. In future studies, different solvents and methods can be explored to enhance the homogeneity and

suspension stability of the ZnO solution. By varying the doping ratios, the effects of different elements on crystal and bonding structures can be better understood. The behavior of dopants under temperature variations can be investigated to determine their tolerance and suitability for processing at lower temperatures. In conclusion, organic solar cells are a promising technology that can play a significant role in the sustainable future. The results obtained through stability and material research support the widespread utilization of organic solar cells.



# 1. GİRİŞ

Günümüzde Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) verilerine göre dünya enerji ihtiyacının %80'lik bölümü petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlardan karşılanmaktadır. Hızla artan küresel nüfus, gelişen teknolojiler ve sanayileşme gibi faktörler dolayısıyla enerji talebi sürekli artış göstermektedir. Bu artan ihtiyaçlarla birlikte, çevresel duyarlılık ve endişeler daha da görünür hale gelmiştir. Fosil kökenli enerji kaynaklarının aşırı kullanımı karbon emisyonu başta olmak üzere büyük zararlara sahiptir. Atmosferdeki sera etkisinin artmasına neden olan bu emisyonlar iklim değişikliğini meydana getirir. Birleşmiş Milletler Hükümetlerarası İklim Paneli'nin 2018 yılında açıkladığı raporda küresel ısınmanın, gelecek 20 yıl içinde, sanayi öncesi dönemin ortalama sıcaklık derecesine göre 1,5 °C derecelik bir artışta durdurulamadığı takdirde iklim krizinin artık geri döndürülemez bir sürece gireceğini bildirmiştir. Veriler ve yaşanan etkiler, dünyanın artık iklim değişikliğinin yıkıcı etkilerini görmezden gelemeyeceğini açıkça ortaya koymaktadır. Enerji verimliliği önlemlerinin benimsenmesi ve sürdürülebilir uygulamaların teşvik edilmesi için politikalar, düzenlemeler uygulamasının yanında teknolojilerin geliştirilmesi de önemlidir.

Küresel enerji ihtiyacının karşılanmasında ve fosil kökenli yakıtlara olan bağımlılığın azaltılmasında pek çok senaryo ortaya çıkmaktadır. Enerji ihtiyacındaki artışla birlikte yenilenebilir enerji kaynakları, dünya genelinde enerji sektöründe büyük bir dönüşüme neden olmaktadır. Türkiye'de, hidroelektrik santraller (HES) 1984 yılına kadar tek yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Ancak, HES'lerin yetersiz kaldığı sanayileşme dönemi sonrasında, fosil yakıtlı santraller öne çıkmıştır. Doğalgazın kullanılmaya başlanması ile birlikte 5 yılda üretimdeki payı %18'e çıkarken, HES'lerin payı %34,5'e düşmüştür. Türkiye'nin ikinci yenilenebilir enerji kaynağı olan jeotermal enerji 1984 yılından itibaren kullanılmaktadır. 1998 yılına gelindiğinde ise 8.7 MW kurulu güç ile rüzgar enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları kullanımında yerini almıştır ve en geç gelişen yenilenebilir enerji kaynağı güneş enerjisi olmuştur [1]. Güneş enerjisi, 2050 yılına kadar karbon sıfır hedeflerine ulaşmada önemli bir rol oynamaktadır. Güneş ışınları, çeşitli teknolojiler kullanılarak doğrudan veya dolaylı olarak enerjiye dönüştürülebilen ve yeryüzündeki tüm yenilenebilir enerjinin kaynağı olan bir

potansiyeye sahiptir. Fotovoltaik etki sayesinde güneş ışınımının doğrudan elektrik formuna dönüştürülebilmesi güneş enerjisine olan ilgiyi daha da arttırmıştır. Son yıllarda düşen maliyetleriyle dünyanın birçok yerinde geleneksel güç kaynaklarıyla rekabet edebilir hale gelmiştir. Güneş enerjisi maliyeti, kurulum için kullanılan yer, boyut, kalite ve teknoloji gibi birçok faktöre bağlı olmakla birlikte Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'nın 2021 yılı raporuna göre, şebeke ölçeğinde güneş fotovoltaiklerinin küresel ağırlıklı ortalama maliyeti 2020'de kilovat saat (kWh) başına 0,04 ABD dolarına düşmüştür. Rapor ayrıca, küçük ölçekli güneş enerjisi sistemlerinin maliyetinin birçok ülkede kWh başına yaklaşık 0,10 ila 0,14 ABD dolarına düştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, teknoloji ilerledikçe ve üretim süreçleri geliştikçe güneş enerjisi maliyetlerinin düşmeye devam etmesi beklenmektedir.

Organik güneş hücreleri (OSC), düşük maliyetleri, esneklikleri ve üretim kolaylıkları nedeniyle umut vaat eden bir enerji dönüşüm teknolojisi olarak dikkat çekmektedir. Son zamanlarda, ters tip organik güneş hücreleri cihaz kararlılığı, daha yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) ve geleneksel OSC'lere kıyasla üretim kolaylığı nedenleriyle büyük ilgi görmektedir. Geleneksel bir OSC ile ters bir OSC arasındaki fark, fotoaktif katmanın konumundan kaynaklanır. Her iki yapıda da fotoaktif katman anot ve katot arasında yer alır, ancak elektron taşıma malzemesinin (ETM) konumu farklıdır. Geleneksel bir OSC'de, fotoaktif katman anot ve katot arasına sıkıştırılır ve ETM genellikle fotoaktif katmanın üstüne biriktirilir. Bu yapı, biriktirme işlemi sırasında fotoaktif katmanda hasara neden olabilir ve cihazın performansını ve verimliliğini azaltabilir. Öte yandan, ters OSC'de, ETM önce biriktirilir ve ardından fotoaktif katman gelir. Bu konfigürasyon, fotoaktif katmanı ETM biriktirme süreci sırasında etkili bir şekilde korur ve oksijen ve nem gibi unsurlara maruz kalmasını engeller, böylece cihazın bozulmasını önler. Ayrıca, ters bir OSC'de, ETM cihazın altında bulunduğu için elektronlar fotoaktif katmandan daha verimli bir şekilde çıkarılabilir. Bu durum, fotoaktif katman ile ETM arasındaki arayüzün, geleneksel bir OSC'deki fotoaktif katman ile anot arasındaki arayüzden daha düzgün olduğu anlamına gelir. Sonuç olarak, daha az elektron rekombinasyonu ve daha yüksek cihaz verimliliği elde edilir. ETM, elektronların anoda taşınmasına yardımcı olur, bu da fotonlar fotoaktif katman tarafından soğurulduğu için yük ayrımının başlamasıyla sonuçlanır. Ancak, ters OSC'lerin performanslarını optimize etmek için uygun bir ETM'nin seçilmesi ve kullanılması, yüksek cihaz verimliliği ve kararlılığı elde etmek için kritik öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasında metal oksit yarıiletkenlerden olan çinko oksit (ZnO)'in OSC'de ETM olarak kullanılması ve elde edilen sonuçlar detaylı şekilde incelenecektir. Tezin ikinci bölümü, ters tip OSC'de elektron taşıma katmanı (ETL) olarak kullanılacak olan metal oksitler ile ilgili genel bilgileri açıklamaktadır. Üçüncü bölüm, güneş enerjisi ve organik güneş hücreleri hakkında genel bilgileri kapsamaktadır. Dördüncü bölümde, çinko oksit nanoparçacıklarının (ZnO NP) katkısız, katkılı ve eş katkılı olarak sentezlenmesi sunulmaktadır. Beşinci bölümde, üretilen cihazların yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyonu incelenmektedir. Altıncı bölümde ise elde edilen sonuçlar detaylı olarak ele alınmaktadır.



## 2. METAL OKSİTLER

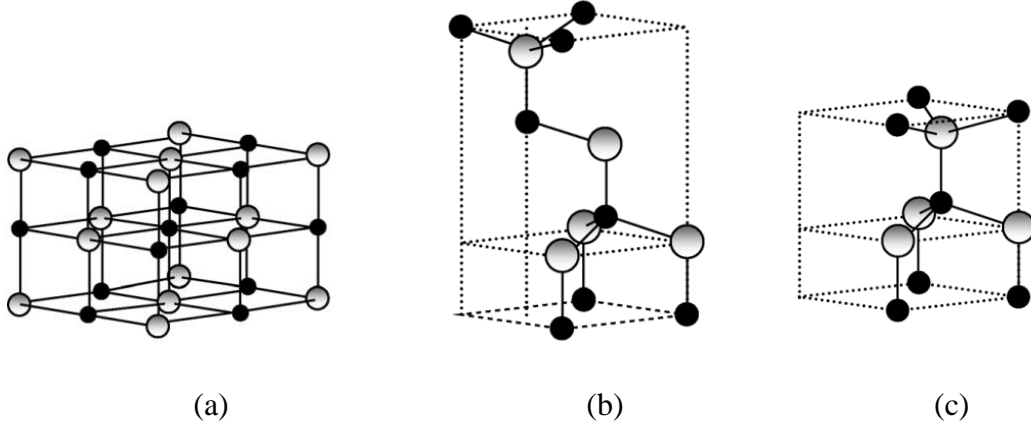
Yarıiletken metal oksit malzemeler, günümüzde çok geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan önemli bir malzeme grubudur. Bu malzemelerin özellikleri, ince film cihazlar, mikro/nano elektronik, fotokatalizörler ve opto-elektronik cihazlar gibi birçok alanda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Metal oksitlerinin optik ve elektriksel özellikleri, bu malzemelerin kullanıldığı cihazların performansını doğrudan etkilemektedir.

Metal oksitlerin bant teorisi, bu malzemelerin elektronik yapısını açıklayan temel bir kavramdır. Bant teorisi, katı bir malzeme bantlar halinde düzenlenmiş elektronların enerji seviyelerini tanımlar. Valans bandı, tamamen elektronlar tarafından işgal edilen en yüksek enerji bandı iken, iletim bandı, boş veya kısmen elektronlarla dolu en düşük enerji bandıdır. Valans ve iletim bantları arasındaki enerji aralığı, malzemenin elektriksel iletkenliğini belirleyen bant aralığı ( $E_g$ ) olarak bilinir. Bu  $E_g$  değeri, malzemenin fiziko-kimyasal özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür ve malzemenin iletkenliği ve optik geçirgenliği gibi özelliklerini etkiler. Kırmızı ötesinden mor ötesine kadar geniş bir spektrumda yayılan  $E_g$ , yarıiletken metal oksitlerin optik ve elektriksel özelliklerini kontrol etmek için önemli bir parametredir. Çoğu metal oksit malzeme n-tipi iletkenliğe sahiptir ve bu, malzemelerin temel elektronik yapılarından kaynaklanmaktadır. Özellikle, iletkenlik bandı enerji seviyeleri, katyonların s-orbitallerinden kaynaklanırken, valans bandı enerji seviyeleri oksijenin 2p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Değerlik bandının enerji seviyesi, oksijenin 2p orbitallerinin enerjileri düşük olduğu için vakum seviyesine göre düşük kalır; ZnO için bu değer -8 eV'dir. Bu düşük valans band seviyesi, metal oksit malzemelerin p-tipi katkılanmayı engelleyerek iyi bir elektron boşluğu bloke etme özelliği kazanmasına neden olmaktadır. Ancak, nadir durumlarda bazı metal oksit malzemeler p-tipi iletkenliğe sahip olabilirler ve bu malzemelerin valans bandındaki elektron boşluklarını kolayca oluşturmasına olanak tanır. Valans bant değeri, bant aralığı değeri ve iletkenlik bandı değeri birçok metal oksit malzeme ortaktır, bu da birçok yarıiletken oksit malzemenin n-tipi iletkenliğe sahip olmasının nedenlerinden biridir [2].

## 2.1. ÇİNKO OKSİT (ZnO)

Çinko oksit (ZnO), ucuz ve kolay sentezlenmesinin yanı sıra düşük sıcaklıklarda üretilebilmesi nedeniyle metal oksitler arasında büyük ilgi görmüştür. 3.37 eV'lik büyük bir bant aralığı enerjisi ve yaklaşık 60 meV'lik yüksek eksiton bağlama enerjisine sahip olması onu gaz sensörleri, transistörler ve güneş hücreleri gibi çeşitli cihazlarda kullanıma uygun hale getirir [3]–[6]. Yüksek düzeyde radyasyon direnci, uzay tabanlı uygulamalar için de uygun olmasını sağlar [7]. ZnO NP'ler yüksek iletkenlik, anti-enflamatuar, kimyasal ve fotokimyasal stabilite, yara iyileşmesi ve güçlü lüminesans gibi çok yönlü özellikler sergiler. Gelişmiş optik absorpsiyonu nedeniyle 280-400 nm aralığında UV-B ve UV-A emilim özellikleri vardır. Bu ultraviyole filtreleme özellikleri sayesinde, ZnO NP'ler güneş koruyucuları ve güzellik ürünleri gibi kozmetik ürünlerde kullanılmaktadır [8]. ZnO NP'ler ayrıca, antibakteriyel, antifungal, antikanser, biyo-görüntüleme, antiinflamatuar, biyoyumluluk ve diğer birçok biyomedikal uygulama için uygun özelliklere sahiptir. Gram pozitif ve gram negatif bakteriler üzerinde yapılan testlerde, ZnO'nun çok düşük konsantrasyonlarda bile güçlü antibakteriyel özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Kauçuk endüstrisinde, boya imalatında, çevre kirleticilerinin giderilmesinde vb. birçok farklı amaç için kullanılmasıyla çeşitli alanlarda geniş bir uygulama yelpazesi gösteren ZnO, ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA), tarafından genel olarak güvenli (GRAS) (21CFR182.8991) olarak sınıflandırılmıştır [9], [10].

ZnO'nun kristal yapıları Şekil 2.1'de O atomlarının büyük küreler, Zn atomlarının siyah küçük küreler olarak simgelandiği, wurzite (B4), kaya tuzu (B1) ve çinko harmanı (B3) olmak üzere üç farklı formda mevcuttur [11]. ZnO, ortam koşullarında wurzite formunda bulunur. Wurzite kristal yapısı, Hermann-Mauguin notasyonuna göre  $P6_3mc$  uzay grubuna ait altıgen bir kafestir [10], [12]. Bununla birlikte, ZnO en basit formunda tetrahedral geometri sergiler, her bir anyonun bir tetrahedronun köşelerinde dört katyon iyonu tarafından çevrelenir. Bu tetrahedral koordinasyon, tipik olarak  $sp^3$  kovalent bağlanma özelliği gösterir, ancak bu malzemeler aynı zamanda kovalent bağlanmadan beklenenden daha fazla bant aralığı artışına neden olan önemli bir iyonik karakter de içerir. ZnO, iyonik karakteri kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasındaki sınırdaki sınırdaki bulunan II-VI bileşik bir yarıiletken malzemedir [13].

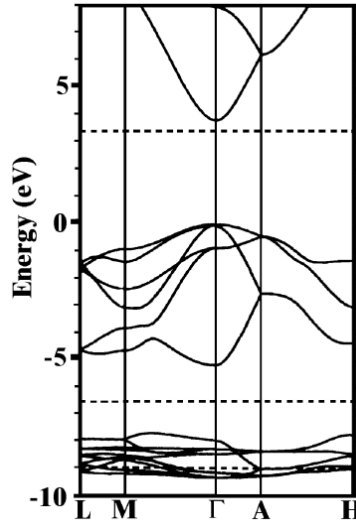


Şekil 2.1. ZnO kristal yapıları (a) Kaya tuzu (b) Çinko harmanı (c) Wurtzite [13].

ZnO yapısının diğer önemli bir özelliği, kutupsal yüzeyleridir. Wurtzite ZnO kristallerinin merkezi bir simetriye sahip olmadığı bilinmektedir. ZnO kristalleri, c eksenleri boyunca büyüdüğünde, yapının aniden sonlanmasıyla kristalin zıt taraflarında iki farklı kutupsal yüzey oluşur. Bunlar, Zn katyonlarının en dışta olduğu sonlandırılmış Zn-(0001) yüzeyi ve O anyonlarının en dışta olduğu sonlandırılmış O-(000 $\bar{1}$ ) yüzeyidir. Doğal olarak, yüzey enerjisini ayıran bu pozitif yüklü Zn ve negatif yüklü O yüzeylerinden c-ekseni boyunca kendiliğinden bir polarizasyon ve normal bir dipol momenti meydana gelir. Genellikle kutupsal yüzeyler, stabil bir yapıyı korumak için yüzey rekonstrüksiyonlarına sahiptir. Ancak, ZnO, bunun bir istisnasıdır: atomik olarak düz, kararsızlık göstermeyen ve yeniden yapılandırmaya sahip olmayan bir yapıya sahiptir. ZnO kutupsal yüzeylerinin üstün kararlılığını anlamak için yapılan araştırmalar, günümüz yüzey fiziği araştırmalarının önemli bir konusunu oluşturmaktadır [12].

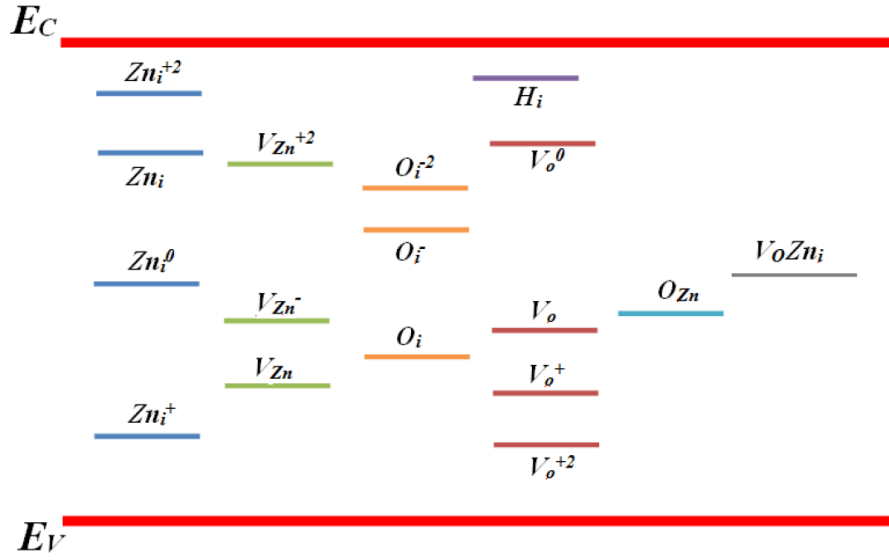
Yarıiletken malzemelerin kullanım alanlarının belirlenmesinde, bant yapısının karakterizasyonu oldukça önemlidir. Özellikle cihaz uygulamaları için düşünüldüğünde, bir yarıiletken malzemenin bant yapısı ayrıntılı olarak incelenmeli ve anlaşılmalıdır. ZnO'nun bant yapısı, çeşitli teorik yöntemler ve deneysel veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Zn 3d orbitalindeki elektronları doğru bir şekilde hesaba katmak için atomik kendinden etkileşim düzeltmeli psödopotansiyeller (self-interaction corrected pseudopotentials, SIC-PP) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) kullanılarak yapılan bant yapı hesaplamasının sonuçları Şekil 2.2'de verilmiştir. Bu grafikten, bant yapısının Brillouin bölgesinde oldukça simetrik bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. ZnO için, valans bant seviyesi Zn'nin 3d elektronlarından, iletkenlik bandı seviyesi ise O'nun 2p elektronlarından oluşmaktadır. Valans bandın en yüksek

noktası ile iletkenlik bandının en düşük  $\Gamma$  noktası  $k=0$ 'da örtüştüğünden, ZnO doğrudan bant geçişine sahip bir metal oksittir. -9 eV civarında görülen 10 bant; Zn 3d seviyelerine, -5 eV'de 0 eV'ye kadar olan 6 bant ise O 2p bağlanma durumlarına karşılık gelir. Üst tarafta görülen 2 bant durumu ise boş Zn 3s seviyelerine güçlü şekilde bağlıdır. Daha yüksek iletkenlik bantları serbest elektron benzeri özellikler gösterir ve çekirdek benzeri enerji durumlarıyla ilişkili olan O 2s bantları (-20 eV civarında) de burada gösterilmemiştir. Bu hesaplama ile belirlenen bant aralığı 3,77 eV'dir. Bu, deneysel değer olan 3,4 eV ile oldukça iyi bir uyum sağlar ve Zn 3d elektronlarını doğru bir şekilde modellenemediği için bant aralığını yaklaşık 3 eV kadar küçük tahmin eden standart LDA hesaplamalarından çok daha yakındır [14].



Şekil 2.2. SIC-PP kullanarak hesaplanan wurtzit ZnO'nun LDA bant yapısı [14], [15].

ZnO, içerisinde kristal büyütme işlemi sırasında ısı, sıcaklık, basınç gibi fiziksel etmenlerden kaynaklanan oksijen boşlukları, çinko arayerleri ve çinko ve oksijen boşlukları gibi çeşitli içsel kusurlara sahip olabilir. Bu kusurlar, ZnO'nun optik ve elektronik özelliklerini etkileyerek, özelliklerinin anlaşılması ve tespit edilmesi önemli hale gelir.



Şekil 2.3. ZnO içinde bulunan safsızlıklar ve enerji seviyelerinin yasak bant aralığındaki konumunu gösteren bir diyagram [16].

V harfi boşluk atomlarını, sağ alt köşedeki O veya Zn ise hangi atoma ait olduğunu gösterir. V'nin üst indeksi, kaç kez iyonize olduğunu ifade ederken, Zn, O ve H terimleri ise kristal örgüsündeki ara bölgelere yerleşen atomları temsil eder.  $O_{Zn}$ , Zn atomunun yerine yerleşen oksijen atomunu temsil ederken,  $V_oZn_i$ , oksijen boşluğu ve Zn ara bölge atomundan oluşan yapıyı gösterir [16]. Oksijen boşlukları ( $V_o$ ) ve çinko aralıkları ( $Zn_i$ ) donör hatalar olarak hareket eder ve n-tipi davranışı belirlerken, oksijen aralıkları ( $O_i$ ) ve çinko eksiklikleri ( $V_{Zn}$ ) ise akseptörler olarak hareket eder ve p-tipi davranışı belirler [17]. Oksijen boşlukları, kristal örgü noktalarından ayrılırken elektronları geride bırakarak elektron yoğunluğunun artmasına neden olurlar. Doğal kusurların yanı sıra, farklı atom veya moleküllerle katkı yapılarak bant aralığı veya çoğunluk yük taşıyıcı konsantrasyonu değiştirilebilir. Bu sayede optoelektronik uygulamalarda, görünür bölgede ışık yayılımı, kısa dalga boyu lazer veya uygun katkılamayla p-tipi yarıiletken malzeme getirilerek güneş pillerinde önemli olan saydam iletken ince filmler üretilebilir [16].

## 2.2. NANOYAPILARIN ÜRETİM TEKNİKLERİ

Nanomalzemeler, boyutları 100 nanometre (nm) veya daha küçük olan bir malzeme kategorisini temsil etmektedir. Nanomalzemelerin benzersiz özellikleri, gelişmiş yüzey alanları ve kuantum boyutu etkilerinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikler, elektronik, fotonik, enerji ve tıp gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama potansiyeline sahip olmaları sebebiyle büyük bir ilgi çekmektedir. Kontrollü boyut, şekil ve bileşime sahip

nanomalzemelerin sentezlenmesi, bu uygulamaları gerçekleştirmek için kritik öneme sahiptir. ZnO nanoparçacıklarının sentezi, kimyasal, fiziksel ve biyolojik gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir [9].

### **2.2.1. Kimyasal Sentez**

Kimyasal yöntemler, nanopartiküllerin üretilmesi için kimyasal reaksiyonların kullanıldığı yöntemleri ifade eder ve genellikle atomların, iyonların veya moleküllerin kimyasal veya biyokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla nanopartiküller olarak bir araya geldiği bir aşağıdan yukarıya yaklaşımı kullanır. Bu yöntemler, çeşitli boyutlarda, şekillerde, bileşimlerde ve yüzey kimyasıyla kontrol edilebilen nanopartiküllerin üretilmesini sağlar. Kimyasal sentez yöntemlerinin fiziksel yöntemlere göre yüksek tekrarlanabilirlik, düşük maliyet ve büyük ölçekte üretim imkânı gibi avantajları vardır. Bununla birlikte, bu yöntemler karmaşık atık akışları üretebilir ve bu atıkların bertarafı çevresel sorunlara yol açabilir.

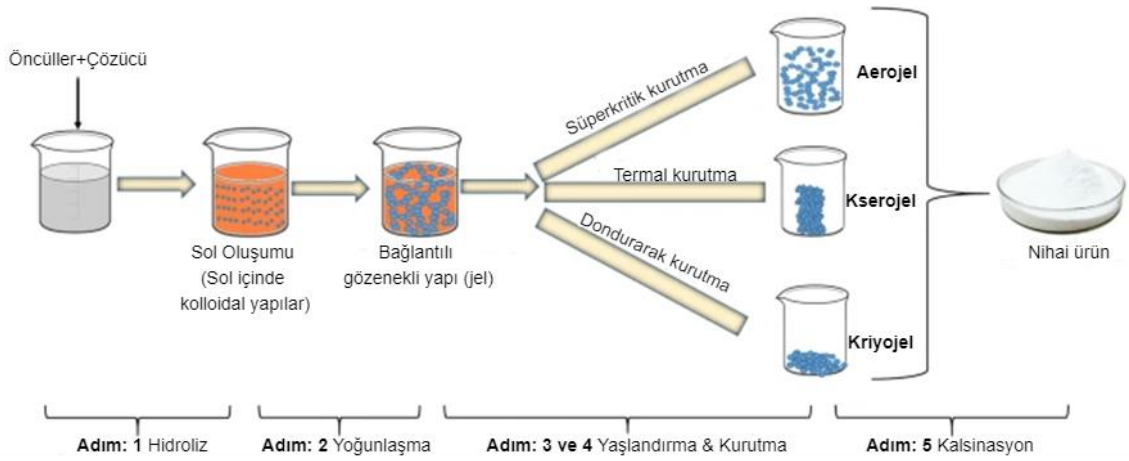
Kimyasal sentez, ZnO nanoparçacıklarının üretimi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, çözücü içinde çinko nitrat heksahidrat, çinko asetat ve çinko klorür gibi kimyasal öncüllerin kullanılmasını içerir ve ardından ZnO nanoparçacıklarının oluşumunu teşvik etmek için sıcaklık, pH ve karıştırma gibi çeşitli koşullara maruz bırakılır [18]–[21]. Kimyasal yöntemler, sıvı faz sentezi ve buhar fazı sentezi olarak da sınıflandırılabilir. Sıvı faz sentezi, çökeltme, sol-jel işlemi, solvotermal, hidrotermal gibi yöntemleri içerir. Buhar fazı sentezi ise inert gaz yoğunlaşması ve pirolizden oluşur [9]. Buhar fazı sentez yöntemleri, büyük miktarlarda nanopartikül üretimi sağlayabilse de, özellikle 1-10 nm aralığındaki nanopartiküller için, aglomerasyon, şekil bozukluğu ve homojenlik gibi sorunlar yaygın olarak görülür. Son gelişmelere rağmen, bu yöntemler genellikle toplanmamış ve nispeten monodispers verim verme konusunda zorluklar yaşar. Bu nedenle, bu tür problemlerden en iyi şekilde kaçınmak için sıvı faz sentez yolunu izlemek, potansiyel olarak daha iyi bir seçenektir ve daha homojen nanopartikül eldesini sağlayabilir [22].

Sıvı faz sentezi durumunda, çinko tuzlarını indirgemek için genellikle inorganik çözücülerle çökeltme ve birlikte çökeltme yöntemleri kullanılır. Çözeltideki kapatıcı gruplar tarafından sağlanan itici kuvvetler, parçacık agregasyonunu ihmal edilebilir düzeyde kontrol edebilir. Yıkama, farklı sıcaklıklarda kalsinasyon ve çözünür/çözünmez çökeltinin diğer işlemleri, istenen morfoloji, özellikler ve nanoparçacıklar elde etmek için

gerçekleştirilir. Farklı sentez yöntemleri ve değişken parametreler, ZnO nanoparçacıklarının farklı morfolojileri ve özellikleriyle sonuçlanır. Bu nedenle, ZnO sentezi sürecinde kullanılan kaynaklar ve sentez koşullarının modülasyonu büyük önem taşır [22].

### 2.2.1.1. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, sıvı bir çözeltinin (sol) bir kimyasal reaksiyon yoluyla katı bir ağa (jel) dönüştürülmesini içeren bir kimyasal sentez tekniğidir [23]. Yöntem, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi çeşitli aşamalardan oluşur.



Şekil 2.4. Sol-jel yöntemi aşamaları [24].

**Sol Hazırlama:** İlk aşama, bir sıvı içinde nano ölçekli parçacıkların kolloidal bir süspansiyonu olan bir solun hazırlanmasını içerir. Sol, metal tuzlarının veya metal alkoksitlerin uygun bir çözücü içinde çözülmesiyle hazırlanabilir. Metal alkoksitler, katı jel oluşturmak için kullanılan metal oksitleri oluşturmak için suyla reaksiyona girebildikleri için özellikle yararlıdır. Kullanılan solvent, metal öncüsü ile uyumlu olmalı ve kurumayı kolaylaştırmak için düşük bir kaynama noktasına sahip olmalıdır.

**Jelleşme:** İkinci aşama, solun jelleşmesini içerir. Bu, kimyasal veya fiziksel bir işlem olabilen sol'a bir jelleştirici madde eklenerek elde edilebilir. Jelleştirici ajan, katı bir jel oluşturmak için sol içindeki partikülleri çapraz bağlayabilmelidir. Fiziksel jelleştirici maddeler arasında sıcaklık, pH ve radyasyonla indüklenen jelleşme bulunur. Kimyasal jelleştirici maddeler arasında asitler, bazlar ve üre gibi organik moleküller bulunur. Jelleştirici ajanın seçimi, sol bileşimine ve nihai ürünün istenen özelliklerine bağlıdır.

**Yaşlanma:** Üçüncü aşama, daha fazla çapraz bağlanma ve katılaşmayı desteklemek için

jelin bir süre bekletilmesini içeren yaşlanmadır. Bu aşama, malzemenin istenen özelliklerini elde etmek için gereklidir.

**Kurutma:** Dördüncü aşama, kuru bir katı üretmek için çözücünün jelden çıkarılmasını içeren kurutmadır. Kurutma, buharlaştırma, vakumlu kurutma veya süperkritik kurutma ile gerçekleştirilebilir. Süperkritik kurutma, katı ağı çökertmeden çözücünün uzaklaştırılması nedeniyle yüksek gözenekliliğe sahip malzemeler üretebildiği için özellikle yararlıdır.

**Kalsinasyon:** Son aşama, herhangi bir artık organik materyali uzaklaştırmak ve metal oksidin kristalleşmesini desteklemek için kurutulmuş katının yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasını içeren kalsinasyondur. Kalsinasyon sıcaklıkları, metal okside ve nihai ürünün istenen özelliklerine bağlı olarak değişebilir [24].

Sol-jel yönteminin, nanomalzemeler için diğer sentez yöntemlerine göre çeşitli avantajları vardır. İlk olarak, kontrollü boyut, şekil ve bileşime sahip çok çeşitli metal oksitleri üretmek için kullanılabilir. İkincisi, sol-jel sentezi, sıcaklığa duyarlı malzemelerin kullanımına izin veren düşük sıcaklıkta bir işlemdir. Üçüncüsü, yöntem yüksek saflıkta ve düşük safsızlık seviyelerinde homojen malzemeler üretebilir. Son olarak, sol-jel sentezi, büyük miktarlarda malzeme üretimine izin veren ölçeklenebilir bir süreçtir. Sol-jel yöntemi optik, elektronik, enerji ve tıp gibi alanlarda çok sayıda uygulama bulmuştur. Örneğin, sol-jel türevli silika nanopartiküller, UV soğurma özelliklerinden dolayı güneş kremi formülasyonlarında kullanılmıştır. Sol-jel türevli titanya, yüksek fotokatalitik aktivitesi nedeniyle güneş pillerinin üretiminde kullanılmıştır. Sol-jel türevli biyoaktif camlar, konakçı dokularla bağlanma yeteneklerinden dolayı kemik dokusu mühendisliğinde kullanılmıştır [23]–[26].

### **2.2.2. Fiziksel Sentez**

Fiziksel yöntemler, mekanik basınç, yüksek enerjili radyasyon, termal enerji veya elektrik enerjisi gibi süreçler aracılığıyla aşınma, erime, buharlaşma veya yoğuşma yoluyla nanopartiküllerin üretilmesini içerir. Bu yöntemler genellikle yukarıdan aşağıya bir yaklaşım izler ve solvent kullanımını gerektirmezler, bu durum avantaj oluşturarak homojen ve tek dağılımlı nanopartiküller üretilmesine olanak sağlar. Ancak, bu yöntemler genellikle büyük miktarda atık malzeme üretme eğilimindedir, bu da ekonomik açıdan dezavantajlı hale gelebilir. Yaygın olarak kullanılan bazı fiziksel yöntemler arasında yüksek enerjili bilyeli öğütme, lazer ablasyonu, fiziksel buhar biriktirme, lazer pirolizi ve

eriyik karıştırma gibi yöntemler bulunmaktadır [9]. Bunlar arasında kinetik enerjinin malzemeye aktararak bağları kırarak daha küçük parçacıklar oluşturduğu yüksek enerjili bilyeli öğütme sıklıkla kullanılır. Lazer ablasyonu, sıvı veya katı bir yüzeye temas halindeki parçacıkları çıkarmak için bir lazer kullanır [27]. Fiziksel yöntemler verimli, kolay, ucuzdur ve çeşitli şekil ve boyutlarda nanopartiküllerin sentezine izin verir. Bu yöntemler, sentez sürecinin parametreleri, örneğin lazer gücü, depozisyon oranı ve altlık sıcaklığı gibi ayarlanarak belirli boyut ve şekillerde ZnO nanoparçacıklarının üretilmesi için sıkça kullanılır [28].

### **2.2.3. Biyolojik Sentez**

Biyolojik sentez, yeşil sentez olarak da bilinen, bakteri, mantar, bitki ve diğer doğal kaynaklar gibi biyolojik organizmaları kullanarak aşağıdan yukarı yaklaşıma sahip sentezleme yöntemidir. Geleneksel kimyasal sentez yöntemlerinde kullanılan toksik kimyasallara ve yüksek sıcaklıklara olan ihtiyacı ortadan kaldıran çevre dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşımdır [29]. ZnO nanoparçacıklarının üretimi için yükselen bir ilgi gören bu yöntem, bitkiler, bakteriler ve mantarlar gibi biyolojik ajanların ZnO nanoparçacıklarını indirgeyerek ve stabilize ederek üretimini içerir [30].

Biyolojik sentezde organizma, metal iyonlarını (altın, gümüş, bakır gibi) nanoparçacıklara indirgeyebilen belirli molekülleri veya enzimleri salgılamak veya metabolize etmek için kullanılır. Bu işlem, organizma tarafından üretilen bir indirgeyici madde ve nanoparçacıkları çözelti içinde tutmaya yardımcı olan bir dengeleyici madde gerektirir [31]. Örneğin, gümüş nanopartiküllerin yeşil sentezinde, gümüş iyonlarını gümüş nanopartiküllere indirgeyen enzimler üreten spesifik bir bakteri veya bitki özü türü kullanılır. Ekstrakte edilen gümüş nanopartiküller daha sonra yıkanır ve fazla biyomolekülleri uzaklaştırmak için saflaştırılır ve daha sonra kullanılmak üzere saklanır [32].

Biyolojik sentez, çevreye ve canlı organizmalara karşı azaltılmış toksisite, daha düşük enerji gereksinimleri ve maliyet etkinliği gibi geleneksel kimyasal senteze göre çeşitli avantajlar sunar. İlaç dağıtımı, biyosensörler ve çevresel iyileştirme gibi çeşitli uygulamalar için giderek daha fazla araştırılmaktadır [29]–[32].

## 2.3. İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ

İnce film biriktirme, hedef malzemelerin oluşturulmasını, taşınmasını ve bir alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılmasını içeren ve birkaç nanometre ile birkaç mikron arasında değişen kalınlığa sahip ince bir filmle sonuçlanan kritik bir süreçtir. Farklı ince film üretim yöntemleri, her birinin kendine özgü avantajları ve sınırlamaları olan çeşitli teknikler sunmaktadır. Bu bölüm, en yaygın kullanılan fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), çözelti bazlı teknikler dahil olmak üzere çeşitli teknikleri açıklayacaktır.

### 2.3.1. Buhar Biriktirme Yöntemi

Buhar biriktirme, malzemeyi bir vakum odasında ısıtarak ve elde edilen buharı alt tabakaya doğru yönlendirerek bir alt tabaka üzerine ince katı malzeme filmlerinin biriktirilmesini içeren bir tekniktir.

Buhar biriktirme yöntemi, buharı üretmek için kullanılan mekanizmaya bağlı olarak birkaç kategoriye ayrılabilir. Bu kategoriler, PVD, CVD ve diğer özel teknikleri içerir.

PVD, malzemeyi buharlaştırmak için yüksek enerjili bir kaynak, genellikle bir elektron ışını veya plazma kullanmayı içeren yaygın bir buhar biriktirme türüdür. Buharlaşan atomlar, ince bir film oluşturmak için alt tabaka üzerinde yoğunlaşır. Diğer bir popüler PVD yöntemi, iyonize bir gazın atomları bir hedef malzemedan çıkarmak ve alt tabaka üzerine bırakmak için kullanıldığı püskürtmedir.

Öte yandan CVD, istenen malzemeyi içeren bir gaz veya buharın bir alt tabaka malzemesiyle reaksiyona sokularak ince bir filmin biriktirilmesini içerir. Bu reaksiyon, kullanılan işleme ve koşullara bağlı olarak, kristal veya şekilsiz olabilen substrat üzerine katı bir film biriktirir.

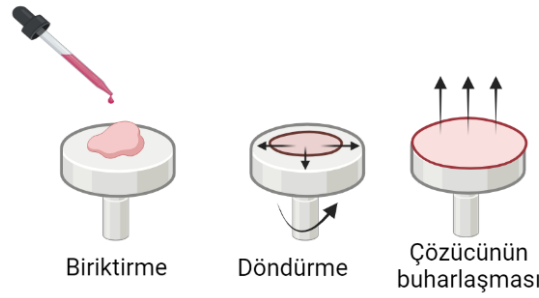
İşlemin zaman alıcı olabilmesi ve pahalı ekipman gerektirebilmesi onu büyük ölçekli üretim için uygunsuz hale getirir. Ek olarak teknik, belirli uygulamalar için uygun olmayabilecek bir vakum ortamı gerektirir.

### 2.3.2. Çözeltiden İşleme Yöntemleri

#### 2.3.2.1. Döndürmeli Kaplama

Döndürmeli kaplama yöntemi, düz bir taban üzerinde homojen bir ince film oluşturmak için tercih edilen ve uygun maliyetli bir biriktirme yöntemidir. Şekil 2.5'te şematik olan

gösterile bu yöntemde, taban hızlı bir şekilde döndürülür ve merkezkaç kuvveti kullanılarak çözelti tabanın yüzeyine eşit bir şekilde dağıtılır; fazla malzeme tabanın yüzeyinden uzaklaştırılır. İnce film kalınlığı, dönüş hızı, dönüş süresi ve çözelti viskozitesi gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir [33]. Özellikle, döndürmeli kaplama yönteminin başarısı, döndürme hızı, dönme süresi ve enjeksiyon hacmi/konsantrasyonu gibi birkaç kritik parametre tarafından yönetilir [34]. Yüksek hızlı dönme sayesinde verimli ve hızlı bir şekilde ince film kaplamaları yapma avantajı sağlar [33].



Şekil 2.5. Döndürmeli kaplama.

#### 2.3.2.2. Mürekkep Püskürtmeli Kaplama

Mürekkep püskürtmeli kaplama, geleneksel litografi yöntemine kıyasla daha hızlı, basit ve uygun maliyetli olabilen bir yöntemdir, bu nedenle ona iyi bir alternatif sağlar. Bu yöntem, farklı iletken desenler, ince filmler ve hatlar gibi unsurları tek bir adımda farklı alt tabaka türlerine (hem esnek hem de sert alt tabakalara) basmayı kolaylaştırır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda (plastik alt tabakalarla uyumlu) gerçekleştirilebilir. Mürekkep püskürtme baskısı, geniş alanlı ve rulodan ruloya film üretimi için de uygundur. Bu, sürecin ölçeklenebilir olmasını sağlar ve endüstriyel ölçekte kullanıma uygun hale getirir. Bu yöntem sayesinde büyük miktarlarda ince film üretmek ve ticari uygulamalar için geniş bir yüzey alanını kaplamak mümkündür [33].

#### 2.3.2.3. Doktor Blade Yöntemi

Doktor blade yöntemi, güneş hücreleri, organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve sensörler gibi elektronik ve optik cihazlar dâhil olmak üzere bir dizi uygulama için yüksek kaliteli ince filmler üretmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Bu yöntem, sıvı veya macun bazlı bir malzemenin bir alt tabaka üzerine biriktirildiği ve daha sonra fazla malzemeyi çıkarmak ve arkasında düzgün, ince bir film bırakmak için bir bıçak kullanıldığı bir işlemi

içerir. Özellikle dış koşullara duyarlı veya moleküler veya atomik seviyelerde yüksek derecede hassasiyet gerektiren malzemelerle çalışırken kullanışlıdır. Polimerler, metaller ve seramikler dâhil olmak üzere çok çeşitli malzemelere uyarlanabilen çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntemde, bırakılacak malzeme bir kalıp vasıtasıyla altlık üzerine yerleştirilir. Malzeme, özel uygulama ve malzeme özelliklerine bağlı olarak bir solüsyon, macun veya süspansiyon formunda olabilir. Kaplanan filmin kalınlığı ve homojenliği, altlık ile bıçak arasındaki boşluk, bıçak hareketinin hızı ve malzemenin viskozitesi gibi parametreler ayarlanarak kontrol edilir. Fazla malzemeyi sıyırmak için kullanılan bıçak, özel uygulamaya ve bırakılan malzemeye bağlı olarak metal, plastik veya diğer malzemelerden yapılabilir. Bıçak, alt tabakaya göre hafif bir açıyla yerleştirilir ve fazla malzeme kazınarak ve yeniden kullanım için toplanarak alt tabaka boyunca çekilir. Ortaya çıkan ince film, alt tabaka üzerinde kalır. Yalnızca temel ekipman gerektiren nispeten basit ve ucuz bir tekniktir, bu da onu bir dizi uygulama için popüler bir seçim haline getirir [35].

#### 2.3.2.4. *Rulodan Ruloğa Kaplama (R2R)*

Rulodan ruloğa kaplama (R2R) yöntemi, malzemenin alt tabakaya uygulandığı bir dizi kaplama ve işleme istasyonundan geçen, alt tabaka olarak plastik veya metal folyo gibi hareketli bir malzeme ağı kullanır. Ağ sürekli olarak kaplama ve işleme istasyonları boyunca taşınırken, iki veya daha fazla malzeme rulusunun aynı anda beslenmesini, birinin çözülmesini ve diğerinin sarılmasını içerir. Malzemenin kaplanması, çözelti kaplama, buhar biriktirme, baskı ve sıcakta eriyen kaplama dâhil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılarak elde edilebilir. Çözelti kaplama, kaplanacak malzemenin sıvı çözeltisinin hareketli ağa uygulandığı yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çözelti daha sonra işleme istasyonlarından geçerken kurutulabilir, sertleştirilebilir veya tavlanabilir, bu da alt tabaka üzerinde ince bir film oluşmasıyla sonuçlanır. Buhar biriktirme, bir malzemenin buharlaştırıldığı veya buharlaştırıldığı ve alt tabaka üzerine ince bir film olarak biriktirildiği, yaygın olarak kullanılan başka bir tekniktir. Baskı, fleksografi, serigrafi, gravür veya inkjet gibi çeşitli baskı teknikleri kullanılarak alt tabaka yüzeyinde mürekkebin veya diğer yazdırılabilir malzemelerin biriktirilmesini içerir. Sıcakta eriyen kaplama, erimiş malzemenin alt tabaka yüzeyine uygulanmasını ve ardından malzemenin soğutulmasıyla ince bir film halinde katılaştırılmasını içeren bir yöntemdir. R2R kaplama tekniği, toplu üretim gibi diğer ince film kaplama yöntemlerine göre yüksek üretim hacmi, ölçeklenebilirlik ve maliyet etkinliği dâhil olmak üzere çeşitli

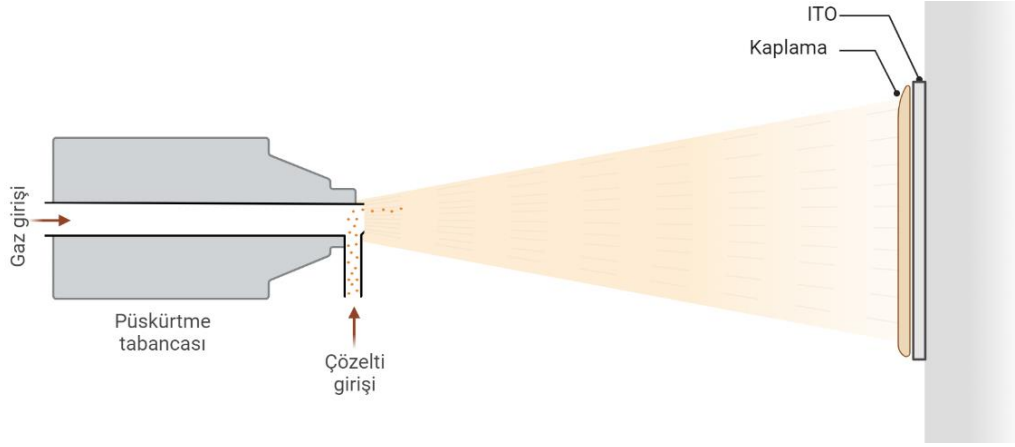
avantajlar sunar. Esnek elektronik ve geniş alanlı cihazların üretimi için çok önemli olan büyük hacimlerde ince filmlerin üretilmesini sağlar. Ek olarak, R2R yöntemi, hassas kalınlık kontrolü ile tekdüze ve yüksek kaliteli filmlerin üretilmesini sağlar. Bununla birlikte, R2R kaplama yönteminin de bazı sınırlamaları vardır. Karmaşık yapıların, çok katmanlı filmlerin veya yüksek hassasiyetli uygulamaların üretimi için uygun olmayabilir. Ek olarak, ağ işleme ve hizalama, alt tabakada kusurları veya hasarı önlemek için kaplama işlemi sırasında kontrol edilmesi gereken kritik faktörlerdir [36].

#### *2.3.2.5. Daldırmalı Kaplama*

Daldırma kaplama yönteminde, ince film oluşturmak amacıyla substrat, bir kap içine batırılarak işlem yapılır. Bu kap, kaplama malzemesi çözeltisiyle doldurulur. Daldırma işleminden sonra substrat, tanktan çıkarılır ve fazla kaplama malzemesi boşaltılır. Bu adımların süreleri ve koşulları, oluşan ince filmin kalınlığını kontrol etmek için ayarlanır. Daldırma kaplama yöntemi, çeşitli endüstrilerde kullanılan bir kaplama tekniğidir. Bu yöntem, homojen ve istenilen kalınlıkta ince filmlerin elde edilmesine olanak sağlar. Daldırma kaplama, iletken ince film biriktirme için kullanılan bir tekniktir ve genellikle kaplama malzemesinin elektrik veya manyetik alanlara tepki vermediği durumlarda tercih edilir. Daldırma kaplamanın avantajlarından biri, birçok farklı substrat malzemesine uygulanabilmesidir. Ayrıca, büyük ölçekli ve endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilir [33].

#### *2.3.2.6. Püskürtülerek Kaplama*

Püskürtülerek kaplama, oda sıcaklığında doğrudan bir substrat üzerine ince bir iletken film oluşturmak için kullanılan kolay, hızlı, uyumlu, ekonomik ve ölçeklenebilir bir yöntemdir. Şekil 2.6'da şematik olarak verilen bu yöntemde, püskürtme tabancası gaz ve çözelti girişleri ile çözeltinin hedef yüzeye püskürtülmesini sağlar. Gaz girişi çözeltinin püskürtülme sırasında atomize olmasını sağlar. Gazın hızı, püskürtme tabancasındaki nozul veya gaz vanasıyla kontrol edilir.



Şekil 2.6. Püskürterek kaplama.

Püskürtülerek kaplama, endüstride yaygın olarak kullanılan önemli bir kaplama tekniğidir ve düz olmayan substratlar da dâhil olmak üzere her türlü geometriye sahip substratları kaplamak için uygundur. Püskürtülerek kaplama ile oluşturulan ince film, homojenliği, püskürtme basıncının optimize edilmesine bağlıdır. Substrat ısı, spray biriktirme sırasında malzemelerin kurumasını hızlandırmaya yardımcı olabilir. Bu yöntem, malzeme biriktirme işlemi sırasında ince filmin kalitesini ve istenen özellikleri elde etmek için çeşitli parametrelerin dikkatlice ayarlanmasını gerektirir [33].

Elektrostatik spray kaplama, malzeme damlacıklarının alt tabaka üzerine püskürtülmeden önce bir elektrostatik alan kullanılarak yüklenmesini içerir. Yüklü damlacıklar, aynı zamanda zıt olarak da yüklenebilen alt-tabaka tarafından çekilir, bu da daha üniform ve kontrollü bir film kaplama ile sonuçlanır. Elektrostatik spray kaplama, atomize edilmesi zor olan malzemeleri veya karmaşık alt tabakaları kaplamak için kullanışlıdır.

Atomize spray kaplama, substrat üzerine bırakılacak malzemenin damlacıklarının püskürtülmesini içerir. Damlacıklar, malzemenin yüksek basınçlı bir meme veya ultrasonik bir boru kullanılarak atomize edilmesiyle oluşturulur. Damlacıklar, bir taşıyıcı gaz akımı tarafından alt tabakaya doğru taşınır ve burada birleşip ince bir film oluştururlar. Filmin kalınlığı, malzeme konsantrasyonu, püskürtme basıncı ve püskürtme süresi değiştirilerek kontrol edilebilir.

Püskürtülerek kaplamanın diğer biriktirme tekniklerine göre birçok avantajı bulunmaktadır. İlk olarak, püskürtülerek kaplama daha fazla kontrol sağlayarak daha doğru kalınlık ve homojenlik elde etmemizi sağlar. Bu, istenilen kalınlığın ve yüzey özelliklerinin daha hassas bir şekilde ayarlanabilmesi anlamına gelir. İkinci olarak, spray kaplama çok yönlü bir tekniktir. Metaller, cam, seramik ve plastik gibi birçok farklı

yüzeyde uygulanabilir, bu da geniş bir uygulama alanı sunar. Üçüncü olarak, püskürtülerek kaplama maliyet etkin bir süreçtir. Ortak ekipman kullanılarak ortam sıcaklığında ve basınçta gerçekleştirilebilir, bu da enerji ve işgücü maliyetlerini düşürür. Son olarak, püskürtülerek kaplama ölçeklenebilir bir süreçtir. Büyük ölçekli üretim için uygundur ve otomatikleştirilebilir, bu da tutarlı kalite kontrolünü sağlar.

Püskürtülerek kaplama, geniş bir uygulama yelpazesine sahip olması nedeniyle çeşitli endüstrilerde tercih edilen bir yöntemdir. Özellikle enerji alanında, güneş hücrelerinde ince filmler biriktirmek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılır. Güneş hücrelerinin performansını optimize etmek için püskürtme kaplama yöntemi kullanılarak, çeşitli malzemelerin ince filmleri tabaka tabaka uygulanır. Bu filmler, güneş ışığını daha etkin bir şekilde absorbe etmeyi, elektronların hareketini kolaylaştırmayı ve fotovoltaj dönüşüm verimliliğini artırmayı amaçlar. Püskürtme kaplama sayesinde, güneş hücrelerinin üretim süreci daha verimli, maliyet etkin ve ölçeklenebilir hale gelir. Bu da güneş enerjisi alanında sürdürülebilir enerji üretimi için önemli bir adımdır.

Sonuç olarak, ZnO ince filmler birçok farklı uygulama için önemlidir ve bunların üretimi için çeşitli teknikler mevcuttur ve bazıları yukarıda açıklanmıştır. Bu tekniklerin her birinin, substrat malzemesi, film kalınlığı ve bütçe kısıtlamaları gibi faktörlere bağlı olarak avantaj ve dezavantajları vardır. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında istenen amaçlara uygun avantajları dolayısıyla püskürtülerek kaplama yöntemi seçilmiş, sürdürülen proseste döndürmeli kaplamaya kıyasla film homojenliğinin daha iyi olduğu görülmüştür.

#### **2.4. NANOYAPILARIN KATKILANMASI**

Katkılama, malzemenin iletkenlik ve değerlik bandı özelliklerini artırabilecek yeni enerji seviyeleri yaratmak için bir yarıiletkenin kafesine yabancı atomların sokulmasını ifade eder. Bu işlem, malzemenin elektriksel, optik veya katalitik özelliklerini değiştirmek veya geliştirmek amacıyla yapılır [37]. Geleneksel olarak, yarıiletkenlerin katkılanması için pahalı ve zorlu teknikler olan yüksek sıcaklıkta katkı difüzyonu veya yüksek elektrik alanında iyon implantasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır [38]. Ancak metal oksit yarıiletkenleri için çözelti temelli daha ekonomik ve kolay katkılama yöntemleri uygulanabilir.

Metal oksit nano yapıları gaz sensörleri, güneş hücreleri ve fotoelektrokimyasal hücreler

gibi çeşitli uygulamalarda kullanılan benzersiz özelliklere sahiptir. Katkılama, bu özellikleri artırarak daha spesifik ve hedefe yönelik kullanımlara olanak tanır ve belirli istenen özellikleri artırabilir, değiştirebilir veya yeni özellikler ekleyebilir. Örneğin, ZnO'nun katkılanması nanoyapılarının özelliklerini iyileştirmenin etkili bir yolu olarak kabul edilmiştir ve malzemenin elektriksel iletkenliğini, optik özelliklerini, manyetik rezonansını ve katalitik aktivitelerini artırabilir [39]–[42]. Katkılama iletkenlik bandı kenarı ile valans bandı kenarı arasında yeni katkı seviyeleri ortaya çıkarır ve valans bantlarının içinde rezonans seviyeleri oluşturur ve oda sıcaklığında Seebeck katsayısında önemli bir iyileşme sağlar [43], [44]. Katkılamanın etkili olabilmesi için katkılanan iyonun ve kristal yapısındaki iyonun valans bant seviyelerinin farklı olması gerekmektedir [2]. Katkılı ZnO ince filmler, indiyum kalay oksit (ITO)'e kıyasla hem görünür hem de kızılötesi bölgelerde benzer elektriksel iletkenlik özellikleri sergilerken daha yüksek şeffaflık gösterirler. Bu nedenle, şeffaf iletkenler olarak birçok farklı uygulama alanında geniş çapta kullanılabilir [45].

ZnO'nun katkılanmasında çeşitli elementler kullanılmıştır. Örneğin demir (Fe) katkısı, ZnO'nun oda sıcaklığında ferromanyetik özelliklere sahip olmasını sağlamıştır [46]. %1 Fe katkısı, kristal kalitesini artırmış ve aynı zamanda ultraviyole emisyonunu iyileştirmiştir [47]. Bu katkı aynı zamanda ZnO'nun elektriksel iletkenliğini de iyileştirmiştir [39]. Nikel (Ni) katkısının katkı miktarı ve işleme koşullarına göre ZnO'nun morfolojisi, yağışı, kimyasal durumu ve fotoluminesans ve manyetik özellikleri değiştirdiği bildirilmiştir [48]. ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için genellikle grup III, IV ve V elementleri (Al, Ga, In, Sn ve Sb gibi) ile katkılanma tercih edilir [45]. Alüminyum (Al) bol bulunabilmesi, toksik olmaması gibi etkenlerle öne çıkar ve Al katkısı, iletkenliği artırırken optik iletimi bozmaz [45]. Yapılan çalışmalar ITO ince filmlerle karşılaştırılabilir elektriksel ve optik özelliklere sahip olan Al-katkılı ZnO (AZO), uygun maliyetli, kolayca üretilebilir ve iyi bir stabiliteye sahip olduğu için transparan iletken oksit olarak alternatif bir potansiyel aday olarak öne çıkmaktadır [49]–[51]. Ancak, yüksek reaktivite nedeniyle, ZnO'nun büyümesi sırasında Al kaynağının oksidasyonu bir sorun oluşturur [45]. Kalay (Sn) katkılı ZnO ince filmler, sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve organik güneş hücreleri için bir elektron taşıma malzemesi olarak test edilmiştir ve performansı iyileştirdiği gösterilmiştir [52]. Bor (B) katkılı ZnO ince filmler, CVD yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve elektriksel ve optik özellikleri karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar, filmlerin bant aralığı ve öz direnç değerlerinin

B konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur ve bu ince filmlerin homojenliğini iyileştirdiğini göstermiştir [53].

Bunlarla birlikte, OSC'lerin performansı, ZnO'nun nadir toprak elementleri (REE'ler) ile katkılanmasıyla daha da iyileştirilebilir. REE'ler, skandiyum, itriyum ve seryum, ropiyum ve gadolinyum gibi 15 lantanidi içeren 17 elementtir [54]. REE'lerin ZnO ince filmlere dâhil edilmesi, malzemenin elektriksel, optik ve manyetik özellikleri dâhil olmak üzere özelliklerini değiştirerek OSC'lerin verimliliğini artırmak için birçok fırsat sunar [55]–[57]. Gadolinyum (Gd) katkısı parılda ma zellikleri, UV optik özellikleri, fotokatalitik aktivitesi, oda sıcaklığındaki ferromanyetizması nedeniyle etkili olmuştur [58]. Seryum (Ce) katkısının ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özellikler üzerinde belirgin etkisine ek olarak bu etkinin, bant aralığında önemli bir azalmaya, katkılama seviyesine bağlı olarak yeni durumların oluşumuna ve oksijen boşluğu varlığında meydana gelebileceği bildirilmiştir [59]. İtriyum, İsve'in Ytterby kyy yakınlarda bir taş ocağından toplanan bir mineraldeki oksit formunu izole eden Finlandiyalı bir kimyager olan Johan Gadolin tarafından 1794 yılında keşfedildi ve buna “yttria” adını verdi [60]. İtriyum (Y) katkısı daha düşük elektrik direncine, daha uzun elektron ömrüne ve daha az kusur ve tuzak bölgesine yol açar [61].

Son zamanlarda, eş katkılı çalışmalara ilgi artmıştır. Kobalt (Co) ve mangan (Mn) katkısı optik özellikler üzerinde değişiklik meydana getirerek mavi bölgeye kaymasına neden olmuştur ek olarak oda sıcaklığında ferromanyetizma sergilemiştir [62]. Heterovalent metal iyonları ile Sn-Y eş katkılama, katı oksit yakıt hücreleri bağlamında araştırılmış olmasına rağmen, güneş hücrelerinde kullanımı henüz araştırılmamıştır [63].

Sonuç olarak, metal oksit nano yapılarının katkılanması, bu materyallerin elektriksel, optik ve katalitik özelliklerini önemli ölçüde artırabilen bir süreçtir. Performanslarının özelleştirilmesine ve optimize edilmesine olanak tanır, böylece çeşitli uygulamalarda daha kullanışlı ve etkili hale gelirler. Metal oksit nano yapılarına katkılarının dâhil edilmesi için çeşitli yöntemler kullanılır ve istenen sonuca bağlı olarak farklı katkılar seçilebilir. Genel olarak, bu süreç, geniş bir yelpazede yeni malzemelerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi için kritik öneme sahiptir. ZnO ince filmlerin Al, Sn ve Y ile katkılanması organik güneş hücrelerinin performansını iyileştirmek için umut verici bir yaklaşımı temsil etmektedir. REE katkısının potansiyel faydalarına rağmen, araştırmacıların dikkate alması gereken bazı zorluklar var. Bunlar, ölçeklenebilirliği ve ticarileştirmeyi sınırlayabilen REE'lerin maliyeti ve kullanılabilirliğidir. Bu sebeple farklı elementlerle

eş katkılanarak daha düşük kontrasyonlarla verimlilik artışına sunacağı katkılar düşünülerek tez kapsamında eş katkılanarak etkileri sunulmuştur. Yüksek performanslı OSC'lere entegre edilebilecek uniform ve şeffaf ince filmi elde etmek için katkı konsantrasyonunu ve tavlama koşullarını optimize etmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Tez kapsamında bu koşulların optimize edilmesi amaçlanmış ve sonuçlar Bölüm 5'te sunulmuştur.



### 3. GÜNEŞ ENERJİSİ VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ

Fotoelektrokimyasal etki ilk kez 1839'da Becquerel'in ışığa maruz kalan iletken çözelti içinde bir elektrot aracılığıyla fotovoltaj etkisini gözlemlemesi ile rapor edilmiştir [64]. 1873'te Willoughby Smith selenyum (Se) çubukların fotoiletkenliği ile ilgili ilk çalışmayı gerçekleştirmiştir [65]. 1876'da William Grylls Adams ve Richard Evans Day, katılaştırılmış selenyumda fotovoltaj etkiyi gözlemleyerek bulgularını bildirmişler ve ışığın ürettiği akıma "fotoelektrik" adını vermişlerdir [66]. 1883'te Charles Fritts, ilk kez yaklaşık %1'lik bir güç dönüştürme verimliliğine (PCE) sahip Se gofret güneş hücrelerini geliştirmiştir [67]. 1954'te Bell laboratuvarında yaklaşık %6 PCE'ye sahip silikon (Si) tabanlı ilk modern güneş hücresinin geliştirildiği duyurulmuştur [68].

1906'da Alfredo Pochettino, 1913'te Max Volmer organik bileşik olan antrasen ile çalışırken fotoiletkenliği keşfetmiştir [64]. Böylece organik bileşenlerin fotoiletkenliği üzerine yapılacak çalışmalara referans olmuşlardır. 1950'lerde birkaç grupta organik hücrelerde fotovoltaj etkiler üzerine araştırmalar büyük ölçüde başlamıştır [69]. 1960'lar ve sonrasında birçok organik boya ve biyomolekülün fotoiletkenliğe ve fotovoltaj etkiye sahip olduğu bulunmuş, fakat bu fenomenin elektrik akımı üretmek için kullanılması 1970'lerin ortalarını bulmuştur [64]. İlk organik güneş hücreleri (OSC) tek bir organik katman arasına farklı iş fonksiyonuna sahip iki metal elektrot yerleştirilerek yapılmıştır [69]. 1980'lerden itibaren polimer güneş hücreleri üzerine çalışmalar başlamış [70], [71], 1986'da Tang %1 PCE'ye sahip heteroeklem güneş hücresi çalışmasını bildirmiştir [72]. İlk keşfedildikleri günden günümüze kadar geliştirilen güneş hücreleri üç nesil olarak sınıflandırılmaktadır [73]. Birinci nesil güneş hücreleri günümüzde ticari olarak yaygın kullanım olanağı bulan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) tabanlı güneş hücreleridir. Şu anda silikon tabanlı güneş hücreleri, dünya genelinde kurulu kapasitenin %80'den fazlasını oluşturmakta ve %90'lık bir pazar payına sahiptir [74]. Kristalin Si'nin (c-Si) yüksek düzende atomik yapısı, onlara nispeten yüksek verimlilik sağlayan (~%25) özelliğe sahiptir ancak üretim maliyetlerini ve rekombinasyon kayıplarını azaltma çabaları ve yeni karmaşık teknolojik adımların ortaya çıkması, ikinci nesil güneş hücreleri ortaya çıkmıştır [73]. İkinci nesil güneş hücreleri, inorganik soğurucu malzemelerin ince

film olarak kullanılması ile üretilen hücrelerdir. Bunlardan bazıları amorf-Si, kadmiyum tellür (CdTe) ve galyum sülfid/selenid (CIGS)'dir [73]. Bu hücreler, silikon güneş hücrelerine oldukça yakın bir verimlilik seviyesi olan %14-22 aralığında başarıyla çalışmaktadır. Bununla birlikte, malzeme kıtlığı, toksisite ve üretim maliyeti gibi faktörler, bu teknolojinin pratik uygulamalarını sınırlamaktadır [75]. Üçüncü nesil olarak adlandırılan daha yeni kimyasal bileşiklere dayanan gelişmekte olan güneş hücreleri ise; perovskitler, kuantum noktalar, organik maddeler ve boya duyarlı güneş hücrelerini içine alır [74]. Çözelti bazlı üretim süreçlerinden dolayı üretim maliyetlerinin diğer nesillerden düşük olması beklenmektedir [75]. Günümüzde, bu güneş hücreleri, birinci ve ikinci nesil güneş hücrelerine kıyasla esneklik, düşük maliyet ve kolay üretim avantajları nedeniyle daha fazla talep görmektedir. Yeni teknolojilerin gelişmesiyle zaman içinde değişen fotovoltaik pazarında birinci nesil silikon güneş hücreleri hala pazarda baskınken, ikinci nesil ince film güneş hücreleri ve üçüncü nesil gelişmiş güneş hücreleri, verimlilik, maliyet ve çevresel etki açısından potansiyel birer adaydır.

Organik yarıiletken malzemeler, düşük maliyetli ve düşük sıcaklıkta hazırlanabilme özellikleri, mekanik esneklik, renk ayarlanabilirliği ve geniş bir alanda biriktirme yeteneği gibi potansiyel avantajlar sunar. OSC'lerde %18 ve OSC modülünde %25'e kadar PCE değerlerine ulaşılmıştır [76]. Umut vaat eden OSC için ticarileştirme girişimlerine rağmen, anlamlı ticarileştirilmesini tartışmak için henüz erkendir [73]. Ticarileştirilmesi için halen daha kapsamlı bir araştırma ve geliştirme sürecinin tamamlanması gerekmektedir ve daha fazla verimlilik, istikrarlılık ve ölçeklenebilirlik açısından optimize edilmelidir.

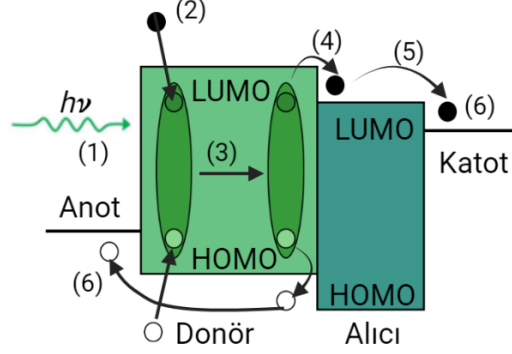
### **3.1. ÇALIŞMA PRENSİBİ**

Organik güneş hücreleri, karbon tabanlı iletken polimer veya organik yarıiletken moleküller bulunduran güneş hücreleridir. Şekil 3.1'de genel şeması verilen, ışık absorpsiyonundan kaynaklanan foto uyarılma sonucunda yapı içerisinde sırasıyla şu adımlar oluşur:

- Foton soğurularak “eksiton” adı verilen elektron-boşluk çiftleri oluşur. Konjuge polimerlerde eksiton difüzyon uzunluğu 4-20 nm aralığındadır.
- Eksitonlar, iki elektrotun iş fonksiyonlarının farklı olmasından kaynaklanan elektrik alan sayesinde donör ve alıcı arasındaki arayüze ulaştıklarında

elektronlara ve boşluklara ayrılır.

- Daha sonra, ayrılan boşluklar anoda, elektronlar katoda doğru hareket ederek doğru akım oluştururlar [77], [78].



Şekil 3.1. Eksiton oluşumu süreçleri:

- (1) foton emilimi; (2) ve (3) eksiton üretimi ve difüzyon; (4) eksiton ayrımı; (5) ve (6) elektron taşıma ve toplama [77], [79].

Bir çift ayrılmış pozitif ve negatif yük tarafından depolanan potansiyel enerji, ilgili yarı-Fermi seviyeleri arasındaki farka denk gelir. Kontaklardaki arayüzler aracılığıyla yük aktarımı sırasında meydana gelen yarı-Fermi seviyesi bölünmesi ne kadar büyükse fotovoltaj da o kadar artacaktır. İdeal (ohmik) kontaklar için enerji kaybı beklenmezken, ideal olmayan kontaklarda (Fermi seviyesindeki değişiklikler nedeniyle enerji seviyelerinin hizalandığı) enerji seviyesi ofsetleri veya bant bükülmesi, fotovoltajdaki bir azalmaya yol açabilir. Güneş hücresinin ürettiği elektrik akımını elektrotlarda toplanan yüklerin miktarı belirler.

Tek bağlantı güneş hücrelerinin çalışma prensibi, güneş ışığının enerjisinin emilmesi ve bu enerjinin yüksek verimlilikle elektrik enerjisine dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Ancak, bu süreçte bazı sınırlamalar ve kayıplar meydana gelir. Öncelikle, spektral uyumsuzluk nedeniyle düşük enerjili fotonlar eksik emilebilir, bu da enerji kaybına yol açar. Bunun yanı sıra, emilen fotonların enerjisi, yarıiletken malzeme içinde termal enerjiye dönüşebilir, bu da termalizasyon kaybına neden olur. Ayrıca ışık emisyonu veya yüksek enerjili fotonların absorpsiyonu yoluyla eksitonlar kaybedilebilir. Ek olarak eksitonların ayrışması için gerekli enerji, malzeme yapısına bağlı olarak farklılık gösterir ve bu da enerji kaybına neden olabilir. Son olarak, yüksek verimlilikli bir enerji dönüştürme süreci için şarjların rekombinasyonunun önlenmesi gerekir. Ancak, bu şarj rekombinasyonu kaybına da neden olabilir.

Bu sınırlamalar ve kayıplar, özellikle polimer tek bağlantılı güneş hücrelerinde önemli bir rol oynar ve enerji dönüştürme verimliliğini azaltır. Dolayısıyla, bu kısıtlamaların ve kayıpların minimize edilmesi, güneş enerjisi teknolojilerinin daha yüksek verimlilik ve daha geniş bir kullanım alanı elde etmesine yardımcı olacaktır.

### **3.1.1. Elektron Taşıma Katmanı (Electron Transport Layer, ETL)**

Elektron taşıma katmanı (ETL), elektronların ayrıştırılmasını ve katot elektroda yönlendirilmesini sağlayarak güneş hücresinin performansını artırır. Son zamanlarda, çeşitli ETL'ler arasında ZnO oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO'nun fermi seviyesi ve elektron alıcılarının en düşük dolu olmayan moleküler orbitali (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) arasında iyi bir uyum sağlamaktadır. Ayrıca, ZnO'nun yüksek iyonizasyon potansiyeline sahip olması nedeniyle, delikleri bloke ederek cihazın paralel direncini artırır [80]. Bunun yanı sıra, ZnO görünür ışığa karşı şeffaftır ve geniş bir bant aralığına sahiptir. Ek olarak, UV ışığını emme özelliğine sahiptir ve fotoaktif katmanın UV ışık filtresi olarak görev yapabilir.

Metal oksit yarıiletkenleri, p-tipi veya n-tipi olarak sınıflandırılabilir ve bu sınıflandırma iletim ve valans bandı konumlarına bağlıdır. Bir p-tipi kontak için, metal oksit yarıiletkenin valans bandı, polimerin en yüksek dolu moleküler orbitali (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) seviyesiyle eşleşmelidir. n-tipi metal oksit yarıiletkenin ise elektron transfer katmanı olarak işlev görmesi için iletim bandının alıcı LUMO seviyesiyle uyumlu olması gerekmektedir. Taşıyıcı seçicilik kontaklarını geliştirerek, geniş bant aralıklı arayüz malzemeleri ayrıca taşıyıcılar için bir bariyer görevi görebilir.

ETL malzemelerinin temel işlevleri şunlardır:

1. Fotoaktif katman ile bitişik elektrotlar arasındaki enerji bariyerinin mesafesini hizalamak veya ayarlamak için düzenlemeler yapar. Bu, elektronların veya boşlukların verimli bir şekilde geçiş yapabilmesi için gereklidir.
2. Elektron veya delik seçici bir temas materyali olarak işlev görür. Böylece istenen yük taşıyıcısının cihazın uygun bölümüne geçişini kolaylaştırırken, diğer yük taşıyıcısının geçişini engeller.
3. Geleneksel veya ters çevrilmiş cihaz yapılarının oluşturulması için cihazın polaritesini kontrol ederek cihazın doğru çalışmasını sağlar.

4. Elektrot ve aktif tabakanın fiziksel veya kimyasal reaksiyonlarla etkileşimini engelleyerek, malzemelerin kararlılığını ve cihazın uzun ömürlülüğünü korumaya yardımcı olur.
5. Aygıt yapısında optik bir aralayıcı olarak işlev görerek, verimli bir enerji dönüşümü sağlar [81].

Şeffaf iletken oksit (Transparent Conductive Oxides, TCO) elektrotuna bitişik alt kısım ve düşük iş fonksiyonlu metale sahip katot arayüz tabakası, normal veya ters çevrilmiş cihaz yapısına dayanmaktadır. BHJ’de, elektron alıcısına omik temas, aktif katman alkali metaller veya ilgili bileşikler kullanılarak yapılır. LiF ve Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> genellikle elektrotların düşük çalışma fonksiyonunu azaltmak amacıyla kullanılır. Geliştirilmiş cihaz verimliliği için, gelişmiş elektron enjeksiyon yetenekleri ve arttırılmış V<sub>oc</sub> gösterdiler. Bununla birlikte, alkali metal bileşiklerinin uzun süreli oksidasyonu, cihaz stabilitesinin bozulmasına neden olur. ZnO ve gibi geçiş metal oksit yarıiletkenlerinin, verimli bir alternatif olarak, tam LUMO seviyelerine karşılık gelen iş fonksiyonlarıyla kullanılması mümkündür. Bu iki metal oksit yarıiletkenlerinin optik şeffaflığı, çözelti işlenebilirliği ve oksijene ve neme karşı kimyasal direnci iyi bilinen özelliklerdir. Düşük iş fonksiyonlu metallere sahip n-tipi yarıiletken oksitler, katot kontakları olarak kullanılır. Bu oksitler hem standart hem de ters cihaz yapıları için uygun olduklarını göstermektedir.

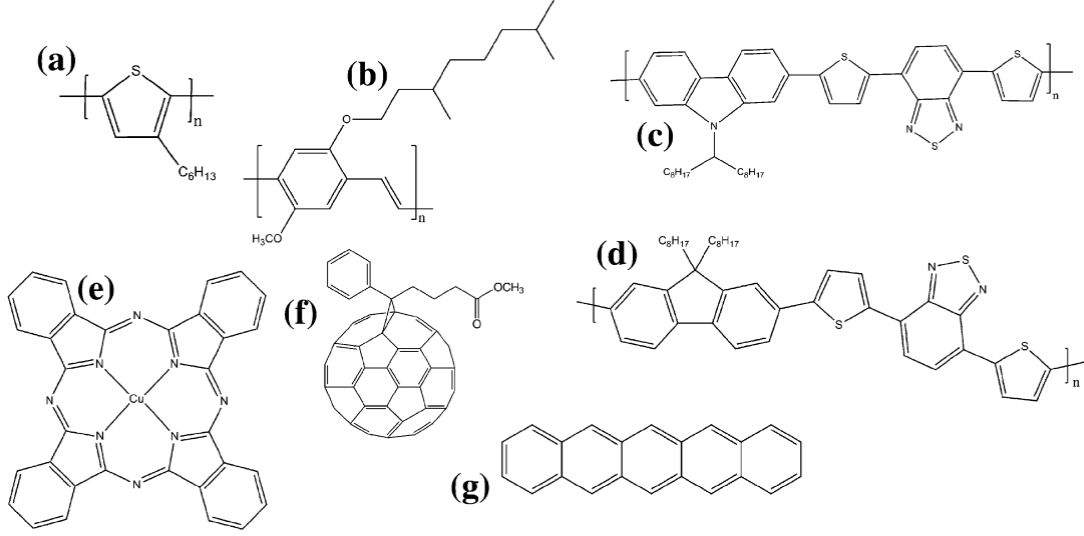
Ters tip OSC’lerin üretimi için ZnO kolloidleri veya nanopartikülleri, TCO substratlar üzerinde bir ETL olarak kaplanır. ZnO nanoyapıları, çözelti işleme teknikleri aracılığıyla, Zn tuzları içeren öncül çözeltilerden sol-jel, hidrotermal veya solvotermal işlemler kullanılarak üretilir. Sentezlenen ZnO nanoyapıları, küçük çapı ve yüksek sarkan bağ yüzdesi nedeniyle, bant aralığı çeşitli kusur durumları içerir.

### **3.1.2. Aktif Katman**

Aktif katman, iki elektrot arasında sıkıştırılmış foton soğurucudur. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılan konjuge polimerler arasında politiyofenler, poli-fenilenlenilenler (PPV’ler), poliflorenler ve polikarbazoller; küçük moleküller arasında ise işlevselleştirilmiş fullerenler, ftalosiyaninler, perilen türevleri ve pentasenler yer alır [82].

Şekil 3.2’te, konjuge polimer örnekleri gösterilmiştir. Konjuge polimerler, doymamış atomların (büyük ölçüde karbon) arasındaki pi bağı yapılarından oluşur ve durum onları güneş hücreleri için cazip hale getirir. Konjuge organik moleküllerde, görünür absorpsiyon ve yük taşıma özellikleri istenen özelliklerdir. Molekülün konjuge

bölgelerindeki karbon atomları, üç sp<sup>2</sup> orbitalini kullanarak kuvvetli sigma bağları oluştururken, molekül düzlemine dik uzanan p orbitalleri ise daha az sıkı ve lokalize olan pi bağları oluşturabilir. Birkaç atom arasındaki artan konjugasyon, p orbitallerinin delokalizasyonuna izin vererek yük iletimini destekleyebilir.



Şekil 3.2. OSC’lerde kullanılan bazı polimerler (a) poli-3-heksil tiyofen (P3HT); (b) poli [2-metoksi-5-3 (3’,7’-dimetiloksioktilo) -1-4-fenilen vinilen] (MDMO-PPV); (c) poli [N-9’-heptadekani-2,7-karbazol-alt-5,5-(4’,7’-di-2-tienil-2’,1’,3’-benzotiyadiazol)] (PCDTBT); (d) poli ((9,9-dioktillflorene)-2,7-diil-alt-[4,7-bis(3-heksiltien-5-il)-2,1,3-benzotiyadiazol]-2’,200-diil) (F8DTBT); (e) Bakır ftalosiyasin (CuPc); (f) fenil-C61-butirik asit metil ester (PCBM); (g) Pentacen [82].

OSC’lerde yüksek akım yoğunluğu sağlamak için, dar bant aralıklı polimerler (1,3-1,4 eV) tercih edilir [82]. Bu polimerler, geniş bant ışığı absorbe edebilme özelliklerine sahiptir. Donör ve alıcı arasında etkili yük transferi için, donör ve alıcı malzemeler arasındaki LUMO enerji seviyesi farkı (ofset) 0,1-0,4 eV aralığında olmalıdır [83]. Bu enerji ofseti, yüksek bağlanma enerjisine sahip eksitonların ayrışmasını sağlar. Gelen ışık, sadece bant aralığı enerjisinin üzerinde veya ona eşit olan foton enerjileri ile emilir. Yük taşıma ve eksiton difüzyonu, nanomorfolojiye bağlıdır. Serbest taşıyıcıların elektrotlara verimli bir şekilde taşınabilmesi için, donör ve alıcı faz ayrımı sürekli bir şekilde 10-20 nm aralığında olmalıdır [81].

Organik yarıiletkenler, yüksek soğurma katsayılarına sahip olmalarından dolayı, düşük hareketliliklerini kısmen telafi edebilirler. İnorganik yarıiletkenler, malzeme boyunca yük taşıyıcıların kapsamlı bir şekilde dağılmasına neden olan kristal ve düzenli bir yapıya

sahiptir, ancak organik yarıiletkenlerdeki amorf yapı nedeniyle eksitonlar küçük bir difüzyon uzunluğuna sahiptir ve kolayca yeniden birleştirilebilir. Bu nedenlerle, organik yarıiletken güneş pilleri için kayıpları en aza indirmek için ince bir aktif katman gereklidir [76].

Donör/alıcı faz ayrımı ölçeği, kaplama sürecindeki hız, sıcaklık, çözücü seçimi ve malzeme çözünürlüğü gibi parametrelere bağlıdır. Donör/alıcı morfolojisi moleküler seviyede kontrol edilebilirse, OSC cihaz yapısında yük ayrımı ve taşınmasının artırılması beklenir [81].

Organik ve inorganik tabanlı aygıtlar arasındaki farklar şunlardır:

- Organik yarıiletken malzemeler elektronik olarak düzensiz olduğundan, yük aktarımı ve taşıma işlemi hızları dağılmıştır.
- Organik yarıiletkenler genel olarak katkılı olmadığından, aygıt fiziğinin açıklamasında yük dinamiklerini doğrusallaştırmaya izin veren koşulları engeller.
- Aktif katmanlar genellikle heterojen bir yapıya sahiptir, ya çok bileşenli filmler şeklinde veya düzensiz moleküler sıralamanın bir sonucu olarak oluşurlar.
- Yükler ve uyarılmış haller belirli moleküller veya moleküler parçalar üzerinde lokalize olduğundan, yük ve enerji taşıma işlemleri nispeten yavaştır.
- Düşük dielektrik geçirgenliği nedeniyle, uzay yükü etkileri artar [81].

HOMO ve LUMO arasındaki enerji seviyesi genellikle 1-3 eV aralığındadır ve bu enerji seviyeleri yarıiletken malzemenin bant aralığını tanımlar. Moleküler orbital, HOMO ve LUMO enerjilerine bağlı olan tek elektronlu dalga fonksiyonunu ifade eder. Bununla birlikte, iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi deneysel olarak ölçülebilirken, moleküler orbitalin kendisi deneysel olarak belirlenemez. Dikey iyonizasyon potansiyeli ve dikey elektron ilgisi olarak bilinen HOMO ve LUMO seviyelerini belirlemek için teorik hesaplamalar kullanılır. Yarıiletkenlerin  $E_g$ 'si, metaller ve yalıtkanların aksine, 0,5-4 eV gibi orta bir aralıktadır. 1,1 eV'lik bir  $E_g$ , güneş ışınımının %77'sini soğurabilirken, çoğu organik yarıiletken malzeme, soğurulan fotonlarının miktarını yaklaşık %50'ye düşüren 1,5'ten büyük bant aralıklarına sahiptir. Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda OSC'lerde düşük bant aralıklı polimerlerin kullanılmasının potansiyel foton soğurulmasını arttırdığı ve ardından  $J_{sc}$ 'yi artırması beklenir [81].

PCBM, bir fulleren türevidir ve organik güneş hücrelerinde nitelikli bir elektron alıcı

malzeme olarak kullanılır [84]. PCBM'nin tercih edilme sebepleri, üretimdeki yükü azaltarak operasyonel harcamaları düşürmesi ve P3HT ile kolayca eşleştirilebilmesidir. Ayrıca PCBM, P3HT için yaygın olarak kullanılan çözücülerde (toluen, kloroform vb.) kolayca çözünebilir. PCBM'nin bu solventlerde oldukça çözünür olması, onu P3HT ile eşleştirilmesi için çekici bir seçim haline getirir [85]. Bu tez çalışması kapsamında üretilen ters tip organik güneş hücreleri donör olarak P3HT, alıcı olarak PCBM karışımından oluşan yığın heteroeklem aktif katmanlara sahiptir. P3HT:PCBM karışımı, fotovoltajik etki gösteren organik malzemeler arasında sık kullanılan, kimyasal kararlılığı, yüksek kristallliği ve taşıyıcı hareketliliği sayesinde en iyi optimize edilmiş aktif katmanlar arasında yer almaktadır [86]. Bu karışımın OSC'lerde kullanılmaya başlanmasıyla birlikte mobilitenin, P3HT kristalleşmesi ve zincir yapısının iyileştirilmesi ile performansı arttırmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Termal tavlama gibi bu işlemler, kristallik ve film morfolojisini iyileştirerek absorpsiyon katsayısını artırır ve elektrotlar arasındaki arayüzey temasını geliştirirken seri direnci azaltır [87]. Bunlarla birlikte, ZnO'nun yüksek yapısal kusurları ve fulleren olmayan alıcılara yönelik içsel fotokatalitik doğası aktif tabaka seçiminde etkili olmuştur [88].

### **3.1.3. Boşluk Taşıma Katmanı (Hole Transport Layer, HTL)**

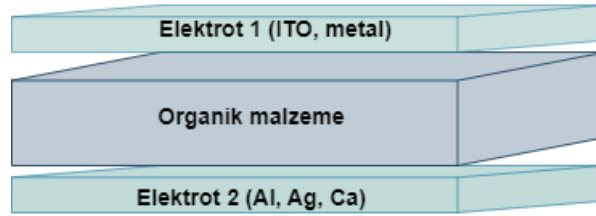
Boşluk taşıma katmanının (HTL) ana işlevi, OSC'de oluşan boşlukların ayrıştırılması ve anot elektroduna yönlendirilmesidir. HTL, boşlukların birbirleriyle etkileşimde bulunmadan ve rekombinasyona uğramadan anot elektroduna ulaşmasını sağlayarak etkin bir elektron deliği ayrıştırma işlemi gerçekleştirir. Hem ters çevrilmiş hem de geleneksel OSC'lerde, MoO<sub>x</sub>, WO<sub>x</sub> ve NiO<sub>x</sub> gibi HTL olarak farklı metal oksitlerin kullanımı araştırılmıştır. Bu oksitlerin şeffaflık, yüksek iş fonksiyonu ve yüksek iletkenlik özelliklerine sahip olmaları hem boşluk toplama hem de elektron engelleme için iyi alternatiftir [81].

## **3.2. ORGANİK GÜNEŞ HÜCRESİ MİMARİLERİ**

Standart bir organik güneş hücresi, soğurucu bir aktif katman, elektron ve boşluk taşıyıcı katmanlar ve elektrotlardan oluşmaktadır [76]. Aktif katman donör ve alıcı materyalden oluşmaktadır. Bu materyallerin dizilimine göre hücreler tek katmanlı, iki katmanlı ve yığın heteroeklem olmak üzere 3 farklı mimaride gruplanabilir.

### 3.2.1. Tek Katmanlı Organik Güneş Hücreleri

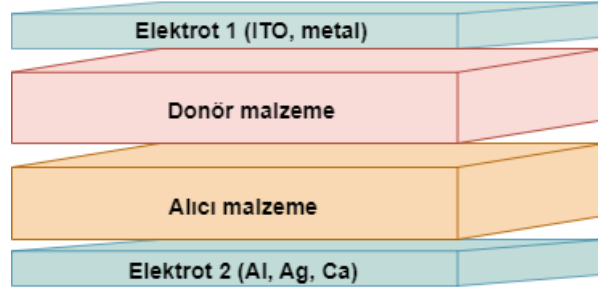
Tek katmanlı OSC yapısı Şekil 3.3'te verilmiş olan şekildeki organik malzemenin iş fonksiyonları birbirinden farklı iki metal elektrot arasına yerleştirilmesi ile oluşturulur. Bu durumda, düşük fonksiyonlu elektrot ile organik malzeme arasında Schottky bariyeri meydana gelecektir, bu da elektron akışını etkileyen bir engel oluşturacaktır. İki elektrotun iş fonksiyonundaki fark, aygıtın yapısal bileşenlerinde elektrik alanının oluşmasına neden olur. Aktif katman tarafından emilen ışık, elektron-boşluk çifti oluşturur. İki elektrot arasındaki iş fonksiyonu farklılıkları, eksitonun bölünmesine yardımcı olur, böylece elektronları pozitif elektrota ve delikleri negatif elektrota çeker böylece elektrik akımı meydana gelir. Organik malzemenin düşük taşıyıcı hareketliliği ( $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs) sebebiyle tek katmanlı OSC'nin kuantum verimliliği düşük seviyededir. Düşük yük hareketliliğinin yük rekombinasyonunu artırması ve sınırlı bölgede fotoakım oluşturabilmeleri aygıt verimliliğinin azalmasına sebep olur [81].



Şekil 3.3. Tek katmanlı OSC yapısı.

### 3.2.2. İki Katmanlı Organik Güneş Hücreleri

İki katmanlı OSC yapısı Şekil 3.4'te verilmiş olan şekildeki gibi donör ve alıcı iki organik malzemenin iş fonksiyonları birbirinden farklı iki metal elektrot arasına yerleştirilmesi ile oluşturulur. İki organik katmanın arayüzleri farklı elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjilerine sahip olduğundan, burada elektrostatik kuvvetler üretilir. Eksitonları tek katmanlı bir PV hücresinden daha etkili bir şekilde ayırmak için, organik malzemeler yeterince güçlü elektrostatik kuvvetler oluşturacak şekilde seçilir. Donör malzeme, genellikle daha küçük bir bant aralığına ve ışığın elektron-boşluk çiftleri üretmesi için kolay soğurma oranına sahiptir. Alıcı malzeme, yüksek elektron ilgisi ve iyonlaşma potansiyeline sahiptir. Bu iki katmanlı OSC yapısı, aynı zamanda bir düzlemsel donör-alıcı heteroeklem olarak da bilinir. Metal elektrotların iş fonksiyonları, donör malzemenin HOMO seviyesi ve alıcı malzemenin LUMO seviyesi ile eşleştiğinde, elektron ilgileri arasındaki fark, taşıyıcıların ayrışmasına katkıda bulunacaktır [81].



Şekil 3.4. İki katmanlı OSC yapısı.

Alıcı malzemenin elektronu aşağıdaki durumda HOMO'dan LUMO'ya transfer olacaktır:

$$I_D - A_A - U_C < 0 \quad (3.1)$$

Burada,  $I_D$  donörün iyonizasyon potansiyelini,  $A_A$  alıcının elektron ilgisini,  $U_C$  kulombik etkileşimi gösterir. Aydınlatma, donör elektronun alıcı LUMO'ya aktarılması için gereken uyarım enerjisini sağlar. Monomoleküler yük taşıma, iki katmanlı heteroeklemlerin bir avantajıdır. Eksitonların ayrışmasından sonra, n-tipi (alıcı) malzemeler elektronların taşınmasını ve p-tipi (donör) malzemeler ise boşlukların taşınmasını destekleyecektir. Moleküler yük taşıma mekanizmasıyla elektronlar ve boşluklar etkili bir şekilde ayrışır ve rekombinasyon olasılığı önemli ölçüde azalır. Bir maddenin bir alt tabaka veya başka bir madde üzerine dökümü veya buharlaştırılması yoluyla oluşturulabilir. İki katmanlı OSC, eksitonların etkili bir şekilde ayrıştığı, donör katman ile katot arasına bir reseptör katmanının sıkıştırılmasıyla oluşturulur. Bununla birlikte, çift katmanlı OSC'ler şimdiye kadar inorganik PV hücrelerinininkinden çok daha düşük PCE değerlerine ulaşmıştır. Bunun başlıca nedeni, organik yarıiletkenin genel olarak 10-20 nm olan kısa eksiton difüzyon uzunluğudur. İki katmanlı bir mimari, tek katmanlı bir mimariye göre daha verimlidir. Bunun sebebi, aynı zamanda eksitonların ayrışmadan önce yayılması gereken mesafede bir azalma sağlamasıdır. Bu da yük taşıyıcı rekombinasyonunu önemli ölçüde azaltır [81].

### 3.2.3. Yığın Heteroeklem Organik Güneş Hücreleri

OSC'nin performansı, aktif katman olarak bir yığın heteroeklemin (BHJ) eklenmesiyle önemli ölçüde artmıştır. Hem donör hem de alıcı malzemeler, aktif tabakada büyük bir heteroeklem oluşturur ve iki fazın ayrılmasına izin verir, böylece iki bileşen gözenekli bir ağ yapısı halinde kendi kendine birleşir. Bu yapı, kontrollü film morfolojisi nedeniyle üretilen tüm eksitonlar için bir ayrışma bölgesine izin verdiği için tek ve çift katmanlı

yapılara göre avantaja sahiptir. Eksitonlar, donör nanoalanları ve eksiton difüzyon uzunluğu sırası aracılığıyla rekombinasyondan önce her zaman bir donör-alıcı arayüzünü bulur. Fulleren türevleri ve konjuge polimerler içeren BHJ'ler, katı hal OSC'ler için ilgi çekici bir yöntem oluşturur.

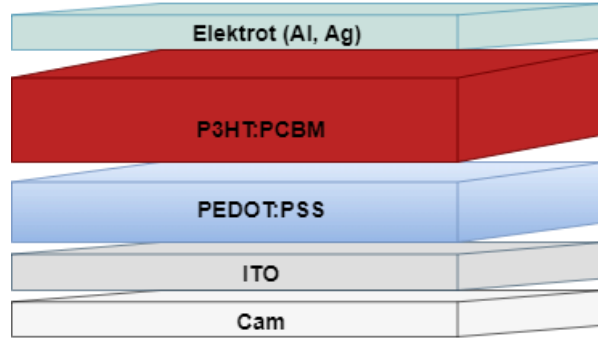
Şu anda kullanımda olan en etkili yapı BHJ'dir. İki malzeme arasındaki iç içe geçen ağ, karmaşık difüzyon arayüzü olarak işlev görür ve bu da maksimum yüzey alanı kullanımına izin verir. Birçok prototip konjuge polimer nano ölçekte kullanıldığından, BHJ güneş hücreleri sıklıkla donör ve alıcı moleküllerin karıştırılmasına ihtiyaç duyar. İyi bir yük transferi donör ve alıcı malzemenin etki alanlarına dayanır. Bulgular, eksiton difüzyon uzunluğunun alan genişliğinin iki kat daha kalın olduğunda aktif elektrik yükünün oluşumunu destekleyebileceğini göstermektedir. Aygıt üretimi genellikle, soğurucu tabakanın oluşumu sırasında donör materyalin faz ayrımına dayanır. Bu faz ayrımı, aygıtın istenen özelliklerini elde etmek için kritik öneme sahiptir. Böyle bir nanopaternin hazırlanması zordur.

Bu hücreler, elektron ve boşluk taşıyıcı tabakanın konumuna göre geleneksel ve ters tip olmak iki farklı konfigürasyonda üretilmektedir.

### 3.2.3.1. Geleneksel Yapı

Genel olarak, OSC'ler, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, cihazın en az bir tarafının ışığın geçmesine izin verecek şekilde şeffaf olduğu ve iki elektrot arasında sıkıştırılmış ince bir organik katmandan oluşur. ITO, ışığın ona ulaşmasına izin vermenin yanı sıra aktif katmandan yük taşıyıcıları toplar. Geleneksel yapıda çözelti işleme teknikleri kullanılarak ITO ile P3HT:PCBM karışımından oluşan aktif tabaka arasında iletken PEDOT:PSS'nin yerleştirilmesi ile %6'nın üzerinde verim elde edilmiştir. Bu katman, elektronların anot elektroduna erişmesini engelleyen bir HTL olarak ve aktif katmanı oksijenden korumak için bir tampon katman olarak görev almıştır. Aygıtlarda genellikle düşük iş fonksiyonlu metaller olan Al veya Ag gibi metaller üst elektrot olarak kullanılır. Bu metallerin düşük iş fonksiyonu, elektronların kolayca geçiş yapmasını sağlayarak aygıtın verimini artırır. PEDOT:PSS havaya maruz kaldığında atmosferik nemi alabilir ve ITO katmanını aşındıran asidik protonları serbest bırakabilir bu yüzden geleneksel yapının hava stabilitesi ile ilgili önemli sorunlar vardır. Bunlara ek olarak, önceki çalışmalarda düşük iş fonksiyonlu metalik elektrot kullanan OSC'lerde, alüminyumun oksidasyonunun aktif katmana oksijen ve nemin girişine izin verdiği ve bu durumun önemli ölçüde bozunmaya

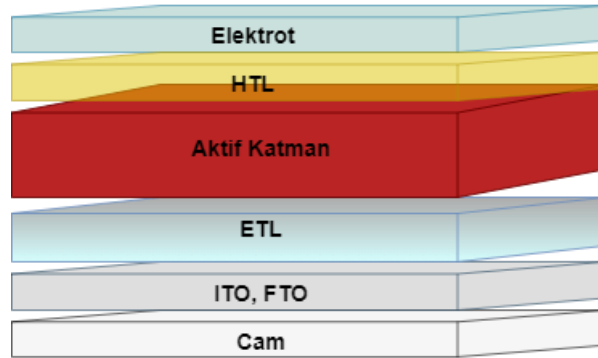
neden olduğu bozunma mekanizmaları açık bir şekilde belirlenmiştir [81].



Şekil 3.5. Geleneksel OSC yapısı.

### 3.2.3.2. Ters Tip Yapı

Bölüm 3.2.3.1’te açıklanan eksikliklerin üstesinden gelinmek için bu yapı ortaya çıkmıştır. Bu yapıda, elektron taşıyıcı tabaka saydam iletkenlik altlık üzerine kaplanır ve Şekil 3.6’de yapısı gösterilmiştir.

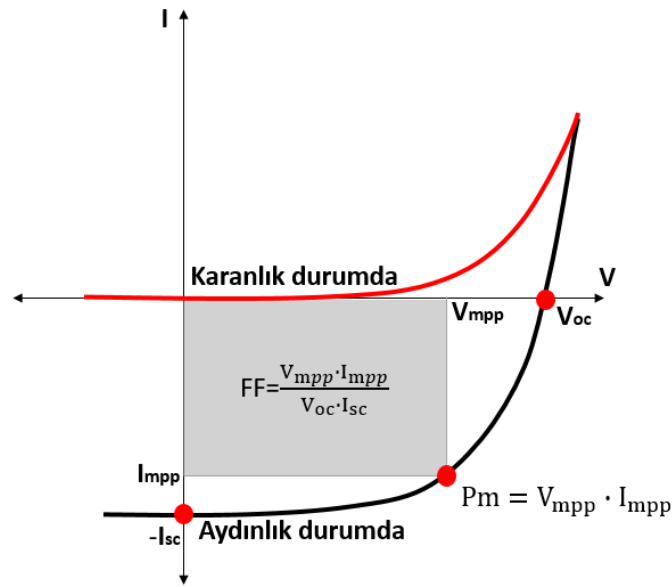


Şekil 3.6. Ters tip OSC yapısı.

Asidik ve higroskopik özellikleri sadece ITO’ya değil metal elektroda da zarar veren PEDOT:PSS’nin ters yapısı sayesinde ortadan kaldırılması hava stabilitesini artırır [89]. MoO<sub>3</sub>’ün alternatif HTL malzemeleri arasında PEDOT:PSS yerine kullanıldığında olağanüstü optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Anot elektrodu, cihazın hızlı bozulmasını geciktirmek için Ag veya Au gibi yüksek iş fonksiyonlu daha dayanıklı bir metalden yapılabilir [81]. Üretim kolaylığı, rapor edilen diğer çalışmalarda stabilite iyileştirmesi, verimlilik artışı sağlaması gibi istenen sebepler nedeniyle tez çalışması kapsamında bu yapıda güneş hücreleri üretilerek test edilmiştir.

### 3.3. ELEKTRİKSEL PARAMETRELER

Organik PV hücrelerin karakterizasyonunu sağlamanın en iyi yolu I-V grafiğinin incelenmesidir. Aygıt ışıksız ortamdayken Schottky diyot özelliği gösterir ve grafik eğrisi Şekil 3.7'deki gibi orijinden geçer. Bu durumda herhangi bir eksiton oluşumu ve hücreden enerji eldesi söz konusu olmaz. Aygıt, güneş radyasyonuna maruz kaldığında, fotonlar malzemenin bant aralığından eşit ya da daha büyük bir enerjiye sahip olduğunda malzeme tarafından emilir ve Bölüm 3.1'de anlatılan süreçle akım üretilir. Elde edilen grafikte,  $I_{sc}$  kısa devre akımını,  $V_{oc}$  açık devre gerilimini temsil etmektedir. Maksimum güç ( $P_m$ ) elde edildiğinde ölçülen gerilim değeri  $V_{mpp}$ , akım değeri  $I_{mpp}$  ile gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Güneş hücresi tipik I-V karakteristiği.

#### 3.3.1. Kısa Devre Akım Yoğunluğu ( $J_{sc}$ )

Kısa devre akım yoğunluğu (ya da kısa devre akımı), her iki kontak kısa devre durumunda iken veya iki kontak arasındaki gerilim farkının sıfır olduğu durumlarda ölçülen değerdir. Aygıtın verimliliği ve performansı için, hesaplanmasında aktif kesit alanı kullanılarak elde edilen akım yoğunluğu değeri daha belirleyici bir faktördür. Bunlarla birlikte güneş hücresi alanı ve düşen ışımı şiddeti de aygıt verimini etkilemektedir.

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

Dış devrede net bir akım yokken ölçülen gerilim açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ )'dir. Organik yapılu güneş hücrelerinde gerilim uygulanan her iki elektrotun iş fonksiyonları arasındaki farka bağlıdır. İnorganik güneş hücrelerinde verilen eklemde elde edilecek olan açık

devre gerilimin aygıtın arayüzeyinin yapısına bağlıdır. Dolayısıyla bir güneş hücresinden elde edilebilecek açık devre gerilimi iki elektrot arasındaki ışık fonksiyonu farkından büyük olamaz.

### 3.3.3. Dolum Faktörü (FF)

Dolum faktörü (FF), güneş hücresinin ne kadar iyi diyot özelliği sergilediğini gösteren parametredir.

$$FF = \frac{J_{mpp} \times V_{mpp}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (3.2)$$

Denklem (3.2) ile aygıt dolum faktörü hesaplanabilir.

Burada, ( $J_{mpp} \times V_{mpp}$ ) aygıtın sahip olabileceği maksimum gücü göstermektedir.

FF, güneş hücre verimi için önemli bir parametredir. Bir başka deyiş ile, J-V eğrisinin “dikliği” olarak da tanımlanabilir. FF’yi önemli ölçüde etkileyebilecek seri ve paralel direnç gibi birkaç faktör vardır ve bu faktörler birbirleriyle karmaşık bir şekilde etkileşir. Üretilen güneş hücresi ne kadar iyi kısa devre akımına sahip olsa da doluluk oranı düşük olduğunda, yani ideal diyot özelliği göstermiyorsa, aygıt verimi düşük çıkacaktır [90].

### 3.3.4. Güç Dönüşüm Verimliliği (PCE)

Bir güneş hücresine gelen ışıktaki enerjiyi elektrik enerjisine ne kadar iyi dönüştürebildiği hakkında en net bilgiyi veren parametredir ve birim alana düşen çıkış gücünün ( $P_{out}$ ), giriş gücüne ( $P_{in}$ ) oranı olarak tanımlanabilir.

$$PCE = \frac{J_{mpp} \times V_{mpp}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (3.3)$$

Denklem (3.3) ile aygıt güç dönüşüm verimliliği hesaplanabilir.

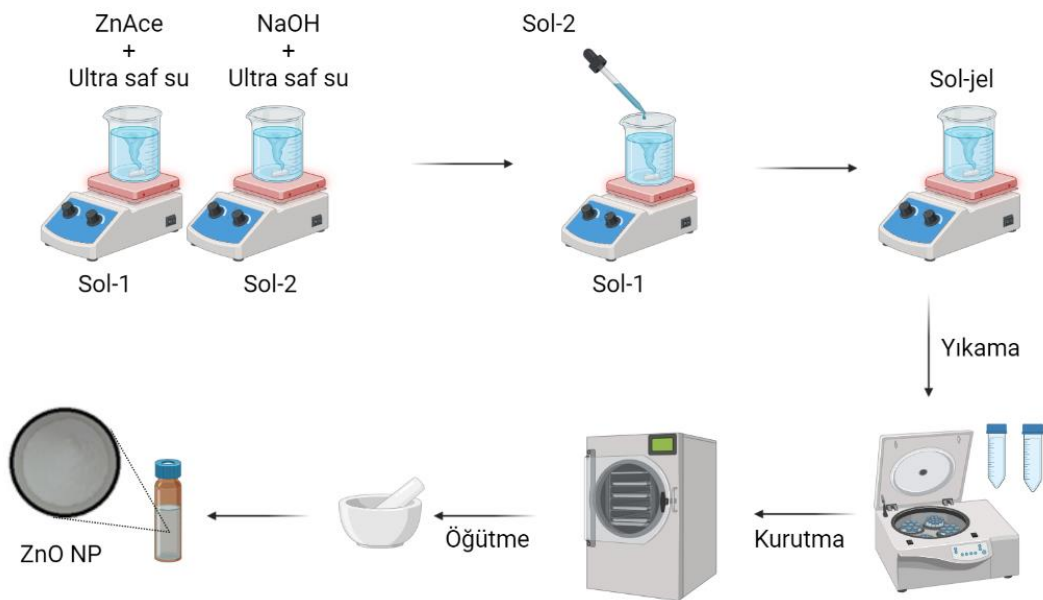
Aygıt 1.5AM’lik ışık şiddeti altında ise  $P_{in}=100 \text{ mW/cm}$ , AM0 için  $136,7 \text{ mW/cm}^2$ ’dir.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm, tez kapsamında ele alınan ters tip OSC'lerin üretim aşamalarının ayrıntılı bir açıklamasını sunmaktadır.

### 4.1. KATKISIZ ZnO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ

Kullanılan kimyasallar Sigma ve Tekkim firmalarından temin edilmiştir. Çinko asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , ZnAce) kullanılarak gerçekleştirilen sentezin genel şeması Şekil 4.1'de verilmiştir. Sentez için öncelikle 25 ml ultra saf su kullanılarak 0.5M'lik (Sol-1) çözelti hazırlanmıştır. Diğer beherde sodyum hidroksit (NaOH), 25 ml ultra saf suda 2M'de (Sol-2) hazırlanmıştır. Her iki çözelti de  $\sim 65^\circ C$ 'de karıştırılmış, berrak hale gelene kadar beklenmiştir. Daha sonra Sol-2, Sol-1'e damla damla eklenmiştir ve damlatma işlemi tamamlandıktan sonra parçacık boyutunun küçültülmesi için  $\sim 340\mu L$  asetik asit eklenmiştir. Karışım  $\sim 65^\circ C$ 'de  $\sim 60$  dakika boyunca karıştırılmış ve daha sonra 6000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında 3'er kez saf su ve etanolle yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak, örnekler  $\sim 80^\circ C$ 'de bir gece boyunca kurutulmuş ve havanda ezilerek çinko oksit nanoparçacıklar (ZnO NP)'ler kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.1. ZnO NP sentez şeması.

Şekil 4.2’de kullanıma hazır hale getirilmiş beyaz renkli toz formdaki ZnO NP’ler görülmektedir.



Şekil 4.2. Katkısız ZnO NP’ler.

#### 4.2. Al KATKILI ZnO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ

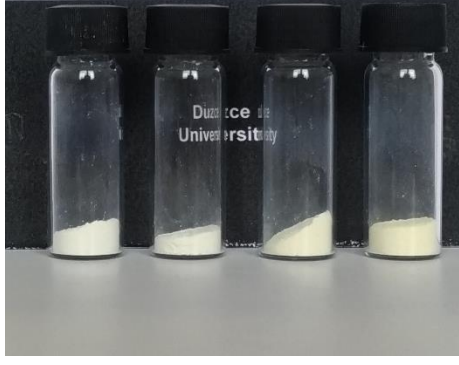
Al katkısında alüminyum nitrat nanohidrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Katkısız ZnO üretim prosedürüne kütlece (%wt.) %0,5, %1, %3, %5 oranlarında katkılanarak Al katkılı ZnO NP’ler elde edilmiştir. Şekil 4.3’te sırasıyla elde edilen Al katkılı ZnO NP tozlar verilmiştir.



Şekil 4.3. ZnO:Al NP’ler.

#### 4.3. Sn KATKILI ZnO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ

Kalay katkısında kalay (II) klorür dihidrat ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Katkısız ZnO üretim prosedürüne wt. %0,5, %1, %3, %5 oranlarında katkılanarak, Sn katkılı ZnO NP’ler elde edilmiştir. Şekil 4.4’te sırasıyla elde edilen Sn katkılı ZnO NP tozlar verilmiştir. Katkı oranındaki artışla beraber sarımtırak bir renk gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. ZnO:Sn NP'ler.

#### 4.4. Y KATKILI ZnO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ

Y katkısında itriyum asetat ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{YxH}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Katkısız ZnO üretim prosedürüne wt.%0,5, %1, %3, %5 oranlarında katkılanarak, Y katkılı ZnO NP'ler elde edilmiştir. Şekil 4.5'te sırasıyla elde edilen Y katkılı NP tozlar verilmiştir.



Şekil 4.5. ZnO:Y NP'ler.

#### 4.5. EŞ KATKILI ZnO NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ

Al katkısında alüminyum nitrat nanohidrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Sn katkısında kalay (II) klorür dihidrat ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Y katkısında itriyum asetat ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{YxH}_2\text{O}$ ) tuzu kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen ön sonuçlar doğrultusunda belirtilen katkı miktarlarında wt. %0,5 Al-%0,5 Sn, %0,5 Sn-%1 Y, %0,5 Al-%1 Y ve %0,5 Al-%1 Y eş katkılı olarak ZnO NP'ler sentezlenmiştir. Şekil 4.6'da sırasıyla elde edilen NP'ler verilmiştir.



Şekil 4.6. Eş katkılı ZnO NP'ler.

#### 4.6. TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ ÜRETİMİ

Tüm alttaşlar kullanılmadan önce temizleme prosedüründen geçirilmiştir.

Temizleme prosedürü;

- 1- 10 dk süre ile deterjanlı suda ultrasonik banyoda titreştirme.
- 2- 10 dk süre ile saf suda ultrasonik banyoda titreştirme.
- 3- 10 dk süre ile aseton da ultrasonik banyoda titreştirme.
- 4- 10 dk süre ile izopropil alkol (IPA)'da ultrasonik banyoda titreştirme.
- 5- Kurutma.

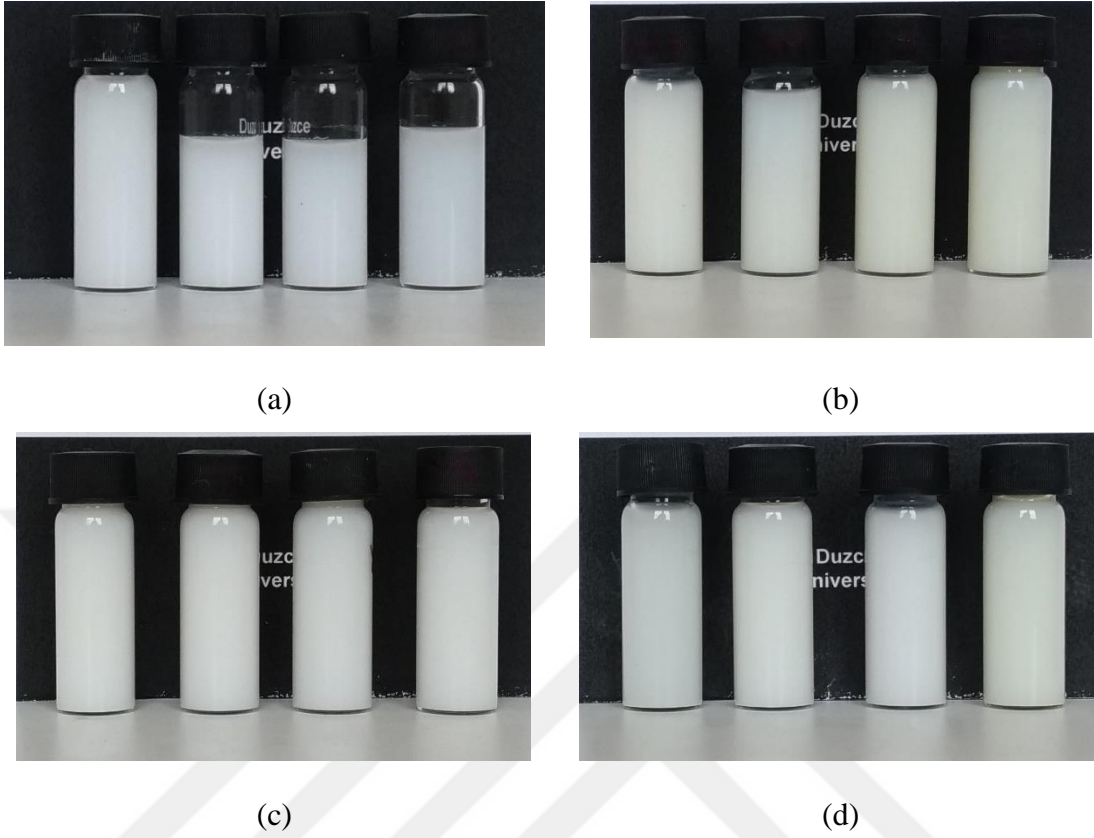
Adımları sırasıyla uygulanmıştır.

Katkılı ve katkısız tüm ZnO çözeltileri 5 mg/ml derişiminde etanol çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ultrasonik banyoda ~150 dk boyunca titreştirilmişlerdir. Çözeltiler stok halinde hazırlanmışlardır. Şekil 4.7'de katkısız ZnO NP'ler ile hazırlanmış çözelti verilmiştir.



Şekil 4.7. Katkısız ZnO NP'ler ile hazırlanmış çözelti.

Şekil 4.8’de katkılı ZnO NP’ler ile hazırlanmış çözeltiler verilmiştir.



Şekil 4.8. (a) Al (b) Sn (c) Y (d) Eş katkılı ZnO NP’ler ile hazırlanmış çözeltiler.

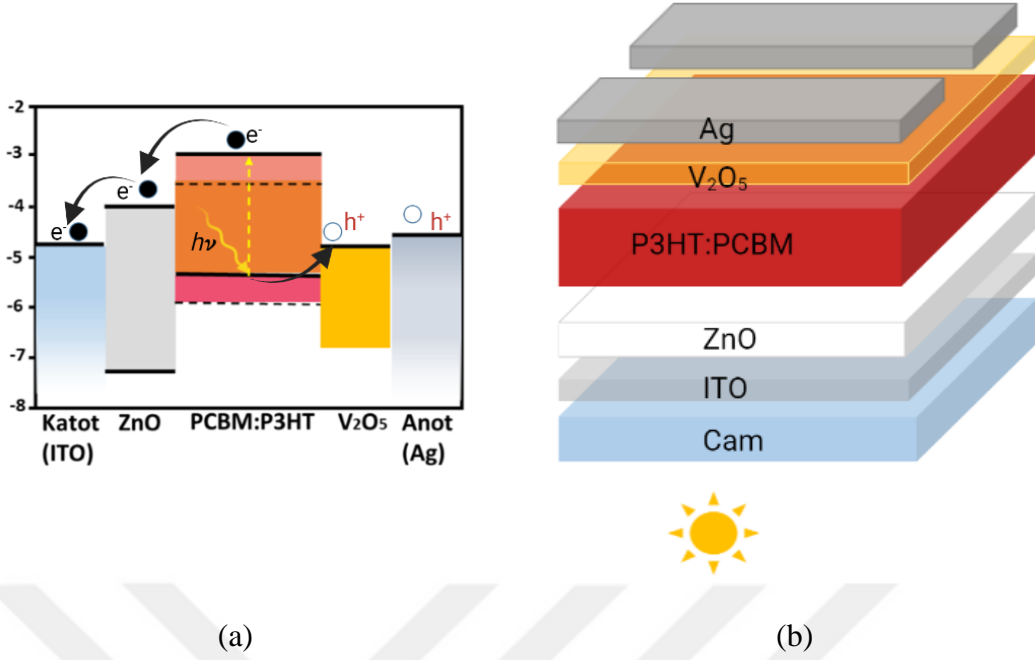
Çalışmada kullanılan önceden desenlenmiş 20 mm x 15 mm ölçülerindeki ITO alttaşlar Ossila’dan temin edilmiştir. Belirtilen temizleme prosedürüne uygun olarak hazırlanan ITO’lar kurutularak ZnO kaplaması için püskürtülerek kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Farklı kalınlıklarda kaplamalar yapılarak fotovoltaiik performansları ölçülmüştür. 10 katlı ZnO kaplaması durumunda en iyi sonuçlara ulaşılmıştır. ZnO kaplamaları yapılan alttaşlar ~150 °C’de ~60 dk tavlamaya bırakılmıştır. Püskürtülerek kaplama işleminden sonra, ITO üzerindeki saydamlık, hücre aktif yüzeyi dışındaki bölgelerin temizlendiği durum Şekil 4.9’da verilmiştir. Saydamlık, güneş ışınımının aktif katmana ulaşması açısından önem taşımaktadır.



Şekil 4.9. ITO yüzeyine kaplanmış ZnO NP’ler.

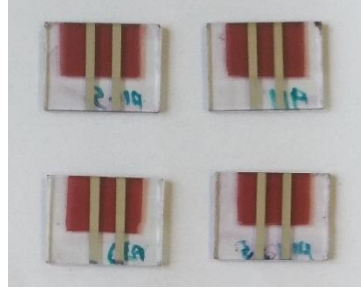
Güneş hücrelerinde aktif tabaka kalınlığının çok ince ya da kalın olması hücre verimliliğini etkilemektedir [91], [92]. İyi verimlik elde etmek için, difüzyon uzunluğu, emilim miktarı ve emilim katsayısı gibi faktörler göz önünde bulundurularak kalınlıklar ayarlanmalıdır. Kalın aktif katmanların, şarj toplama ve ekstraksiyon verimliliğinin azalmasına yol açabileceğini, doldurma faktörünün rekombinasyon ve serbest yük taşıyıcılarının ekstraksiyonu arasındaki ilişki araştırmacılar tarafından incelenerek rapor edilmiştir [93]. Optimum kalınlık konusunda fikir birliği olmamasına rağmen, çeşitli çalışmalar nispeten ince ve homojen bir aktif tabakanın yüksek verimliliğe yol açabileceğini göstermiştir [94]–[96]. Bununla birlikte, aktif katman kalınlığı ile verimlilik arasındaki ilişki, kullanılan spesifik malzemeler ve cihaz yapıları gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir [97].

Aktif katman olarak kullanılacak P3HT:PBM karışımı için farklı çözünen-çözücü bileşimi ve döndürme hızlarında ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Kloroform hızlı kuruması, 1,2-Diklorobenzen yavaş kuruması sebebiyle film oluşumu istenen kalitede sağlanmamıştır. Optimum sonuçlara P3HT:PCBM (1:1) çözeltisi 30 mg/ml derişiminde klorobenzen çözücüsü kullanılarak ulaşılmıştır. Hazırlanan çözeltiler ~60 °C’de bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. P3HT:PCBM karışımı damlatılarak 1500 rpm/dk’da döndürülerek kaplanmıştır. Aktif tabaka kaplamasının da tamamlanması ile boşluk taşıma katmanı ve üst kontak kaplamalarının yapılacağı Nanovak NVBJ-300TH termal kaplama cihazına yerleştirilmiştir. Boşluk taşıyıcı olarak V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, üst kontak olarak Ag kullanılmıştır. Kaplamalar 10<sup>-6</sup> Torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlıkları cihaz panelinden V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> için 6 nm, Ag için 50 nm olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.10’da enerji seviyeleri ve şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.10. (a) Cihazı oluşturan malzemelerin enerji seviyeleri (b) şematik ters tip OSC cihaz yapısı.

Termal tavlama, P3HT ve PCBM için kristal düzene sahip nano ölçekte iç içe geçmiş bir ağ yapısı oluşturur ve stabilize eder. P3HT, nanokristal PCBM filmi üzerinde homojen bir şekilde dağılarak uzun, ince iletken nanotellerin oluşumunu teşvik eder. Bu filmlerdeki geliştirilmiş kristal yapı ve tavlama işlemi sonrasında bu iki bileşen arasında artan, ancak kontrol edilebilir şekilde karışımın ayrışması, fotovoltaik performansı artırır [98]. Tüm kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra organik güneş hücreleri aktif katmanın etkinliğini arttırmak için 110 °C’de 10 dk tavlama bırakılmıştır. Şekil 4.11’de katkılı ve katkısız ZnO ile hazırlanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag mimarisindeki organik hücreleri görülmektedir.



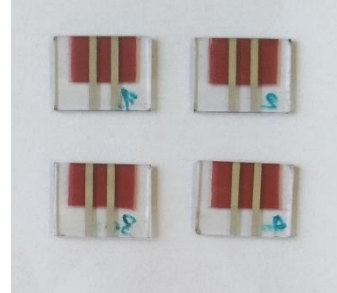
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.11. (a) Al (b) Sn (c) Y (d) Eş katkılı ZnO NP ile hazırlanmış güneş hücreleri.

Çoğu çalışma yüksek sıcaklığın kristalin büyümesini artırdığı, oksijen boşluklarının sayısını artırarak oksijenin dışarı difüzyonunu teşvik ettiği için taşıyıcı hareketliliği ve taşıyıcı konsantrasyonunu artırdığına odaklanmıştır [99]. Tez süresince yapılan deneysel çalışmalarda yüksek sıcaklıkların ITO altlıklarla yapılan hücrelerde fotovoltaiik performans üzerinde iyileştirici bir etki göstermediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, yüksek sıcaklık işlemi ZnO tabakasının yüzey özelliklerinde değişikliklere neden olabilir ve bu da hücrelerin performansını etkileyebilir. İlk aşamada, daha yüksek kristalinlik daha iyi elektron taşıma ve azaltılmış seri direnç ( $R_s$ ) değeri sağlaması beklenir. ZnO tabakasının 50 °C'den 150 °C'ye ısıtılması, cihazın  $R_s$  değerini azaltırken, verimlilik artar. Ancak, 150 °C'den 450 °C'ye kadar daha yüksek bir ısıtma sıcaklığı kullanmak, paralel direnç ( $R_{sh}$ ) değerinde düşüşe yol açar ve bu da ZnO ETL'lerinin yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan daha fazla sızıntı akımını gösterir [100]. Bu ve yüksek sıcaklıklara çıkmanın hem enerji ve işletme maliyetini arttırması hem de yapıda kusurların artmasına sebep olması gibi durumlar sebebiyle düşük sıcaklıkta üretilen hücrelerin performansının saptanması esnek altlıklarda kullanılacak malzemelerin seçimi açısından önemlidir.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, sentezlenen ZnO NP'lerin ETL olarak kullanıldığı ters tip güneş hücrelerine ait yapısal, optik ve elektriksel sonuçlar detaylı şekilde incelenecektir.

### 5.1. KATKISIZ ZnO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU

#### 5.1.1. Yapısal Karakterizasyon

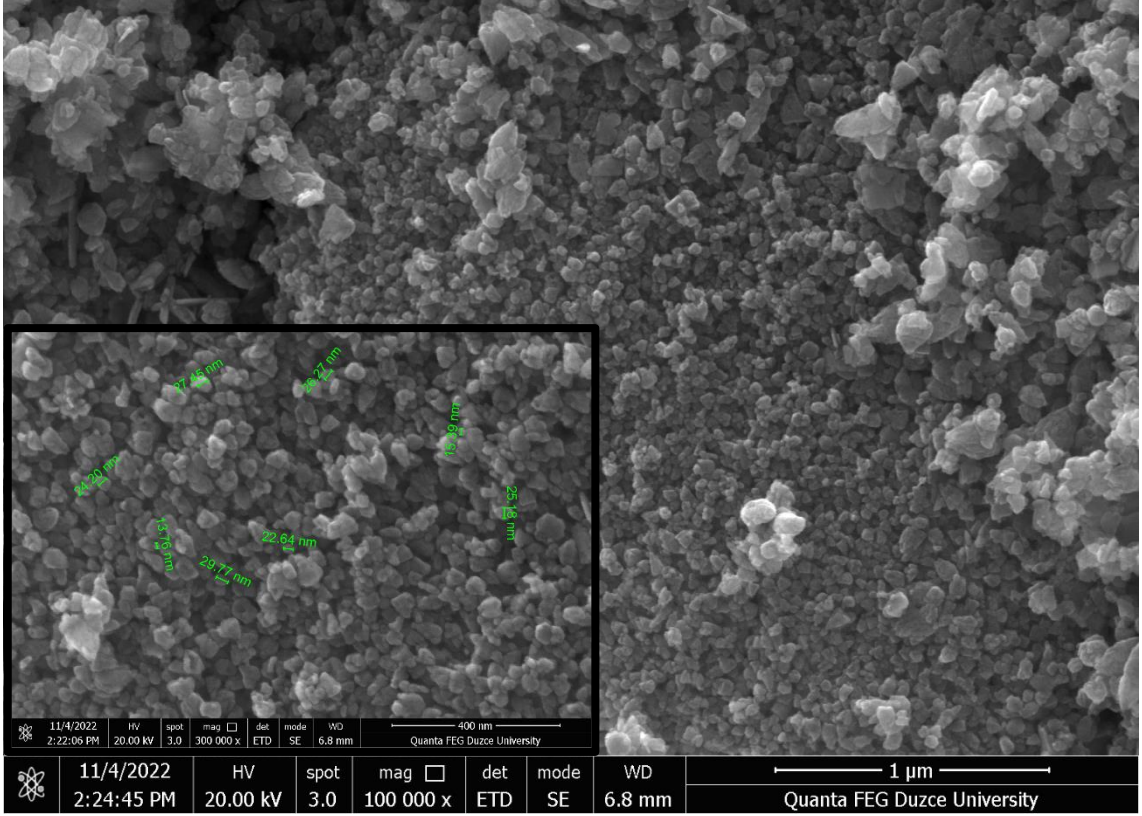
##### 5.1.1.1. SEM

Üretilen nanoyapıların yüzey ve morfolojik özellikleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında bulunan FEI Quanta FEG 250 isimli taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi (EDX) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

SEM analizi, numunenin yüzeyindeki detayları görselleştirmek için kullanılan bir tekniktir. Bu analizde, numune üzerine odaklanan bir elektron ışını kullanılır ve numunenin yüzeyinden yansıyan veya saçılan elektronlar toplanarak görüntü oluşturulur. Bu görüntü, malzemenin yüzey morfolojisini ve boyut dağılımını belirlemeye yardımcı olur.

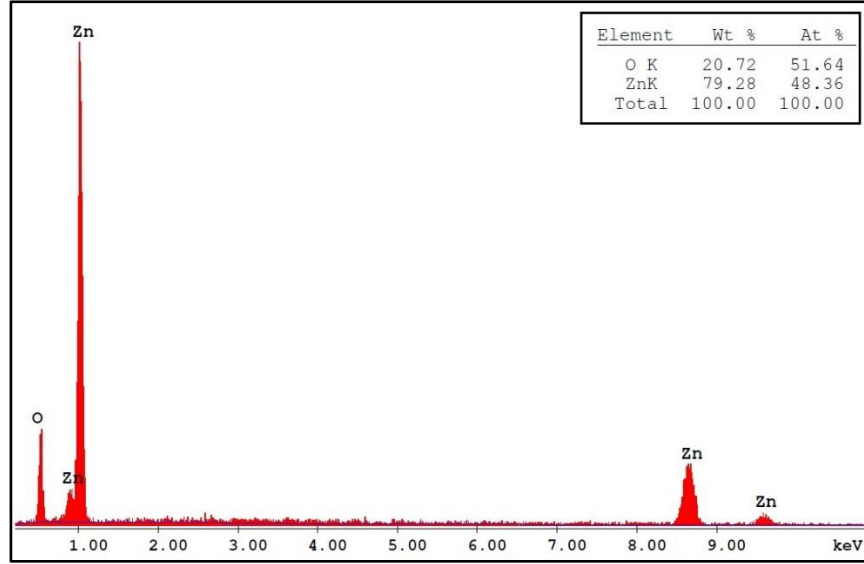
EDX analizi, malzemenin yüzeyindeki atomların bileşimini belirlemek için kullanılır. Bu analizde, numunenin yüzeyine odaklanan bir elektron ışını kullanılır. Numune, elektronlarla bombardımana tutulduğunda, atomların enerjileri, X-ışınları olarak ölçülebilen karakteristik emisyonlar üretirler. Bu karakteristik emisyonların enerjileri, malzemede bulunan elementlerin kimyasal bileşimini belirler.

SEM ve EDX analizleri üretilen nanoyapıların boyut, şekil ve film kalınlığı gibi geometrik özellikleri ile ürünlerdeki atomik konsantrasyonlar hakkında bilgiler edinilmesini sağlamıştır. Farklı koşullar altında deneyler gerçekleştirilerek ZnO nanoyapıların şekil ve boyutları gözlemlenmiştir. Şekil 5.1'de çalışmada kullanılan ZnO NP'lere ait toz numunenin farklı büyütmelemlerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Yarı küresel formda 15-30 nm boyutuna sahip nanoparçacıkların bazı bölgelerde daha büyük görünmeleri aglomerasyondan kaynaklanmaktadır [101].



Şekil 5.1. Katkısız ZnO NP'lere ait SEM görüntüsü.

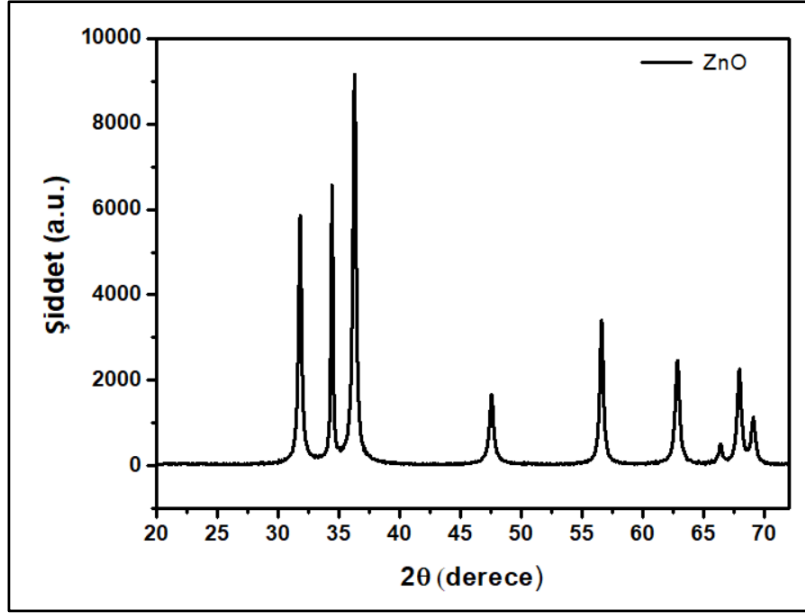
Şekil 5.2'de verilen elde edilen ZnO NP'lere ait EDX analizi, malzemenin yüzeyindeki atomların bileşimini belirlemek için kullanılır. Spektrum incelendiğinde, sadece Zn ve O elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Elementlerin atomik yüzdeleri 1:1 stokiyometri oranına karşılık gelmektedir. Zn ve O elementlerine ait atomik yüzdeler sırasıyla % 51,64 ve % 48,36, ağırlıkça yüzdeler ise % 79,28 ve % 20,72 olarak bulunmuştur. Analiz sonucu elde edilen veriler herhangi bir kontaminasyon gözlemlenmediğini göstermektedir.



Şekil 5.2. Katkısız ZnO NP'lere ait EDX spektrumu.

#### 5.1.1.2. XRD

X-ışını Kırınımı (XRD) analizi, malzemenin kristal yapısını, kristal boyutunu, kristalit boyut dağılımını ve malzemenin saflığını belirlemeye yardımcı olur. Üretilen nano yapıların XRD analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, numuneye odaklanan bir X-ışını ışını kullanılır ve numuneden saçılan ışınlar toplanarak desen oluşturulur. Numunenin kristal yapıları, X-ışınlarının kristal kafesinde saçılması sonucu oluşan desenlerden belirlenir. Bu çalışmada, X-ışını tarama difraksiyonu analizi  $20^{\circ}$ - $70^{\circ}$   $2\theta$  aralığında ve  $2^{\circ}/dk$  tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler için,  $0.15406$  nm dalga boyuna sahip CuK radyasyonu kullanılarak  $40$  kV voltajında ve  $40$  mA akımda ölçümler yapılmıştır. Veriler,  $0,02^{\circ}$ 'lik açısal çözünürlük ile toplanmıştır. Şekil 5.3'te ZnO NP'lere ait XRD kırınım grafiği verilmiştir. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) card no 36-1451 ile karşılaştırılan sonuçlar örtüşmüştür. Katkısız ZnO  $31.79^{\circ}$ ,  $34.43^{\circ}$ ,  $36.27^{\circ}$ ,  $47.55^{\circ}$ ,  $56.61^{\circ}$ ,  $62.86^{\circ}$ ,  $66.39^{\circ}$ ,  $67.95^{\circ}$  açılarında pik vermiştir ve sırasıyla (100), (002), (101), (102) (110), (103), (112), (201) kafes düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu değerler herhangi bir kirliliğin oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 5.3. Katkısız ZnO NP'lere ait XRD grafiği.

XRD spektrumları incelenerek ve aşağıda verilen Scherrer denklemi ile tane boyutları (D) hesaplanmıştır [102].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

Burada,  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyu,  $\beta$  kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden),  $\theta$  kırınım açısını göstermektedir.

d-aralığı (d), atomik düzlemler arasındaki dikey mesafeyi ifade eder. Bragg yasasının uygulanmasıyla hesaplanmış olup, Denklem (5.2)'de verilmiştir [103].

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (5.2)$$

ZnO'nun altıgen kristal yapısı içinde, düzlemler arasındaki aralık, Miller indisi ve kafes parametreleri (a, c) ile matematiksel olarak ilişkilendirilebilir. Bu ilişki Denklem (5.3) ile ifade edilir [103].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.3)$$

(100) düzlemi için kafes sabiti a Denklem (5.4)'te verilmiştir [103].

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (5.4)$$

(002) düzlemi için kafes sabiti c Denklem (5.5) ile hesaplanır [103].

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (5.5)$$

Verilen denklemler ile hesaplanan kristalit bilgileri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

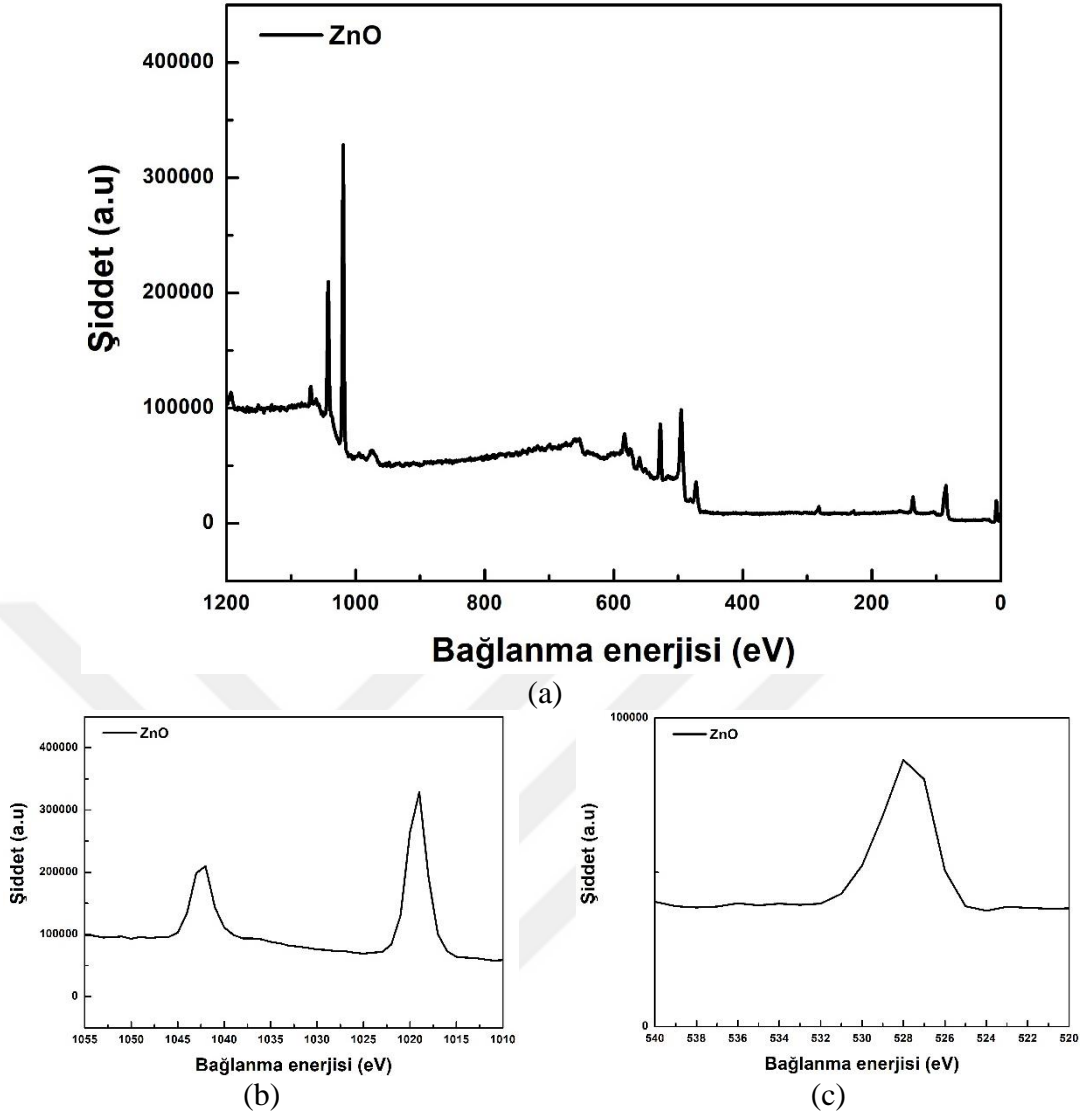
Çizelge 5.1. Katkısız ZnO NP’lerin kristalit bilgileri.

		Miller indisi	D (nm)	d (Å)	Kafes parametreleri (Å) a=b, c
Katkısız		(100)	22	2,813	a = 3,248
		(002)	33	2,602	
ZnO		(101)	21	2,475	c = 5,204

### 5.1.1.3. XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir numunenin yüzeyindeki elementlerin kimyasal bağ yapılarını ve bileşimlerini belirlemek için kullanılan bir yüzey analizi tekniğidir. Numuneler, bir X-ışını kaynağı tarafından uyarılır ve numune yüzeyindeki atomlar, X-ışınları ile bombardıman altında kalır. Bu bombardıman sonucunda, numunenin yüzeyinden fotoelektronlar serbest bırakılır ve bunlar bir detektör tarafından toplanır. Bu toplanan fotoelektronların kinetik enerjisi, elementlerin kimyasal bağ yapıları hakkında bilgi sağlar. XPS analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.4’te katkısız ZnO NP’ler için XPS spektrumu verilmiştir. 528 eV’deki bağlanma enerjisi piki, O<sup>-2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> iyonları arasındaki O atomlarına atfedilebilir [104]. 532 eV’deki bağlanma enerjisi pikinin olmaması, ince film yüzeyinde hidroksil grupları veya aralıklı O atomlarının var olmadığı anlamına gelir [99]. 282 eV C 1s piki, 1019 eV’de Zn 2 p<sub>3/2</sub> görülmüştür.



Şekil 5.4. Katkısız ZnO NP'lere ait XPS (a) Genel (b) Zn 2p (c) O 1s spektrumu.

### 5.1.2. Optik Karakterizasyonu

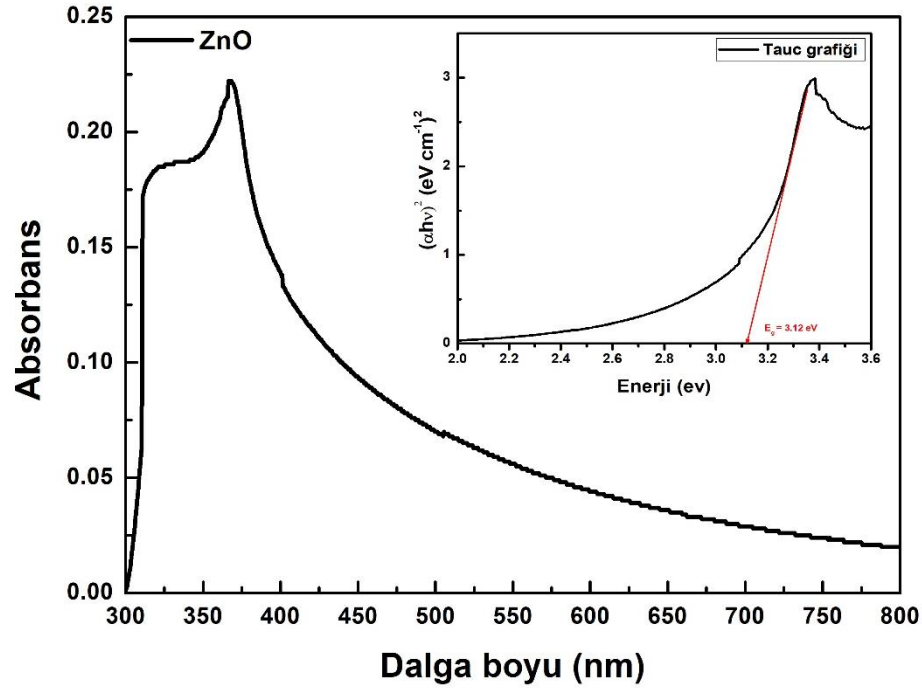
Numunelerin UV ve görünür bölgedeki absorbansını ölçerek optik özelliklerinin belirlenmesi için Düzce Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvarlarında bulunan T70+ UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd) cihazı kullanılmıştır. Cam üzerine kaplanan örnekler ile analizler yapılmıştır. UV bölgesinde gözlemlenen pik, ZnO NP'lerin bant yapısındaki doğrudan bir geçişe karşılık gelir.

Bant aralığı optik absorpsiyon kullanılarak ile hesaplanabilir.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (5.6)$$

Burada, A sabit,  $\alpha$  absorptans katsayısı, n direkt yada indirekt bant aralığını gösteren sayıdır (Direkt için 4, indirekt için 1).  $E_g$  bant aralığı,  $\nu$  fotonun frekansı, h Planck sabitidir. Gelen fotonun enerjisi ile izin verilen doğrudan geçişler arasındaki ilişki Denklem (5.6) ile ifade edilir. Bu denklem Şekil 5.5'te verilen  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  Tauc grafiği çizildiği zaman eğrinin  $h\nu$  eksenini  $\alpha=0$  olduğu noktada kestiği yer bant aralığı enerjisini verir.

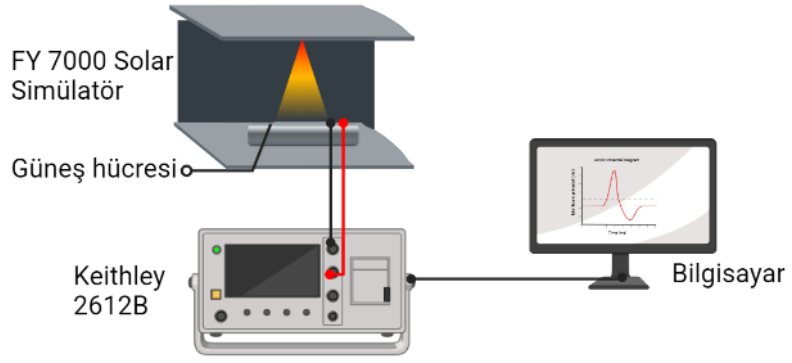
367 nm civarında absorpsiyon piki görülmüştür. Optik ölçümler için UV-VIS ile bant aralıkları hesaplanmış ve katkısız ZnO için 3,12 eV bulunmuştur.



Şekil 5.5. Katkısız ZnO NP'lere ait absorpsiyon grafiği.

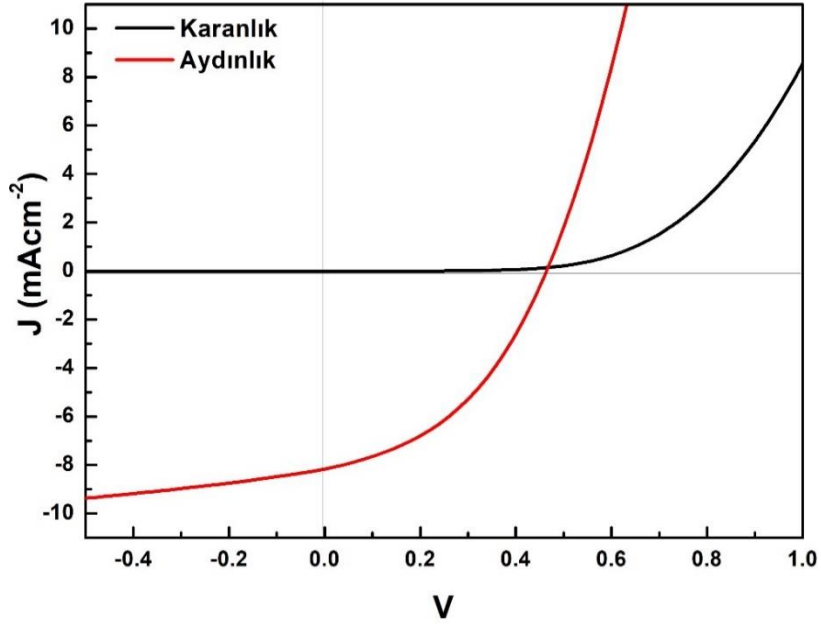
### 5.1.3. Elektriksel Karakterizasyon

Güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyonunda Şekil 5.6'da verilen ölçüm düzeneği verilmiştir. Bir zenon lamba FY7000 güneş simülatörü ve ışık altında ve karanlıkta akım-gerilim değerleri için Keithley 2612B yarıiletken karakterizasyon sistemi kullanılmıştır. Hücreler üretim aşamasından ölçüm aşamasına kadar tüm adımlarda atmosferik koşullara maruz kalmışlardır ve ölçüm öncesi herhangi bir enkapsülasyon işlemine tabi tutulmamışlardır.



Şekil 5.6. Elektriksel karakterizasyon ölçüm düzeneği.

Ölçülen değerler ile Şekil 5.7’de verilen J-V grafiği çizdirilmiş ve fotovoltaik performanslarını karşılaştırmak için FF ve PCE değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Katkısız ZnO NP’ler ile üretilen ters tip OSC’lere ait J-V grafiği.

Çizelge 5.2’de ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag yapısında üretilen ters OSC’lere ait fotovoltaik performans parametreleri verilmiştir. Harici yük bağlı olmadığına güneş hücresi tarafından üretilen maksimum akım J<sub>sc</sub> değeri 8.16 mA/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur ve güneş hücresinin kısa devre koşulları altında nispeten yüksek bir akım üretebildiğini göstermektedir. Harici yük bağlı olmadığına güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum gerilim değeri V<sub>oc</sub> 0.47 V olarak bulunmuştur, bu da orta gerilim çıkış kapasitesinin olduğunu göstermektedir. Güneş hücresinin mevcut gücü elektrik gücüne ne kadar etkili bir şekilde çevirebileceğinin bir ölçüsü olan FF değeri 0,41 olup,

güneş hücresinin nispeten düşük bir doluluk faktörüne sahip olduğunu belirtmektedir. Bu durumun oluşmasında üretim süreçlerinin tümüyle hava ortamında gerçekleşmesinden kaynaklanan nem ve diğer ortam koşullarının etkisiyle güç dönüştürme işleminde bazı kayıpların olduğu düşünülmektedir. Güneş hücresinin gelen ışığı elektrik enerjisine ne kadar etkili bir şekilde dönüştürebildiğinin bir ölçüsü olan PCE değeri PCE % 1,59 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler, katkılı üretilen hücrelerle karşılaştırılmak için referans olarak kullanılmıştır.

Çizelge 5.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag yapısında üretilen ters tip OSC ait fotovoltak performans parametreleri

ETL	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
ZnO	8,16	0,47	0,41	1,59

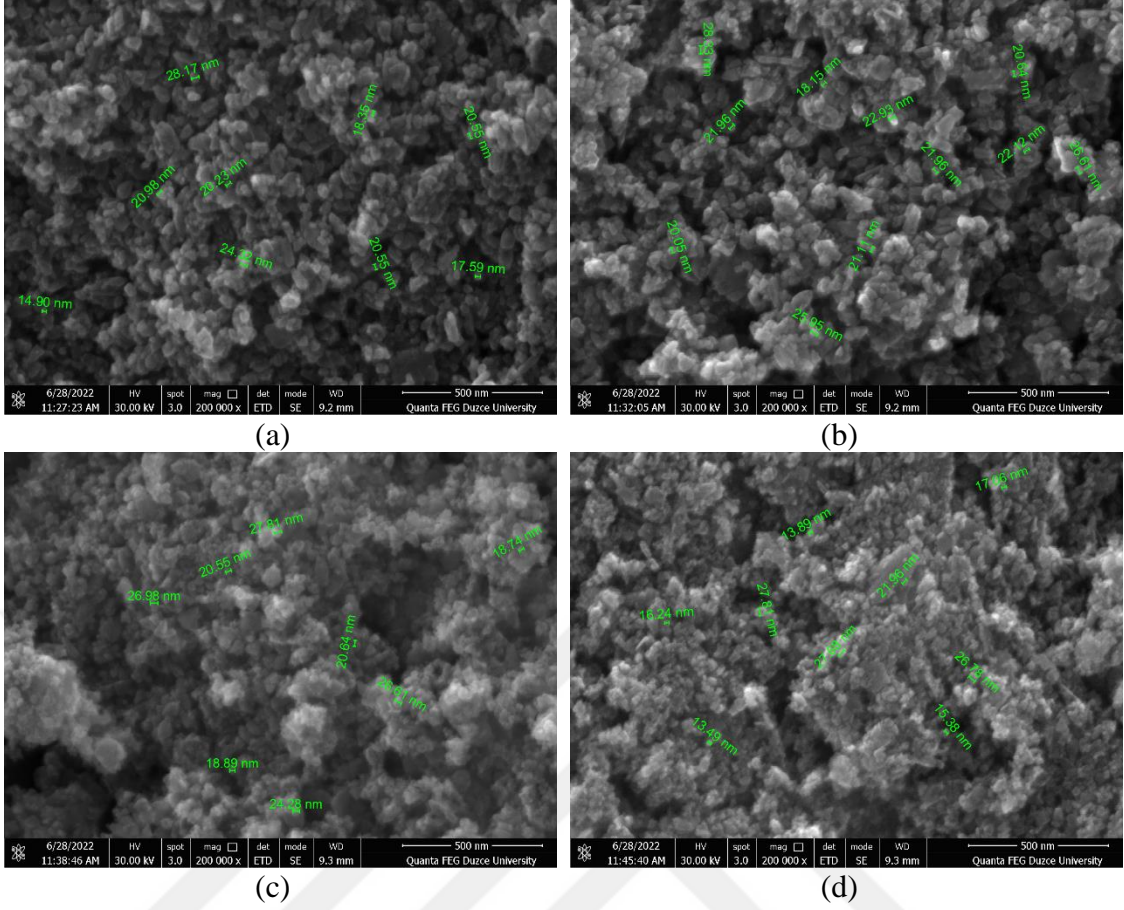
## 5.2. Al KATKILI ZnO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU

### 5.2.1. Yapısal Karakterizasyon

#### 5.2.1.1. SEM

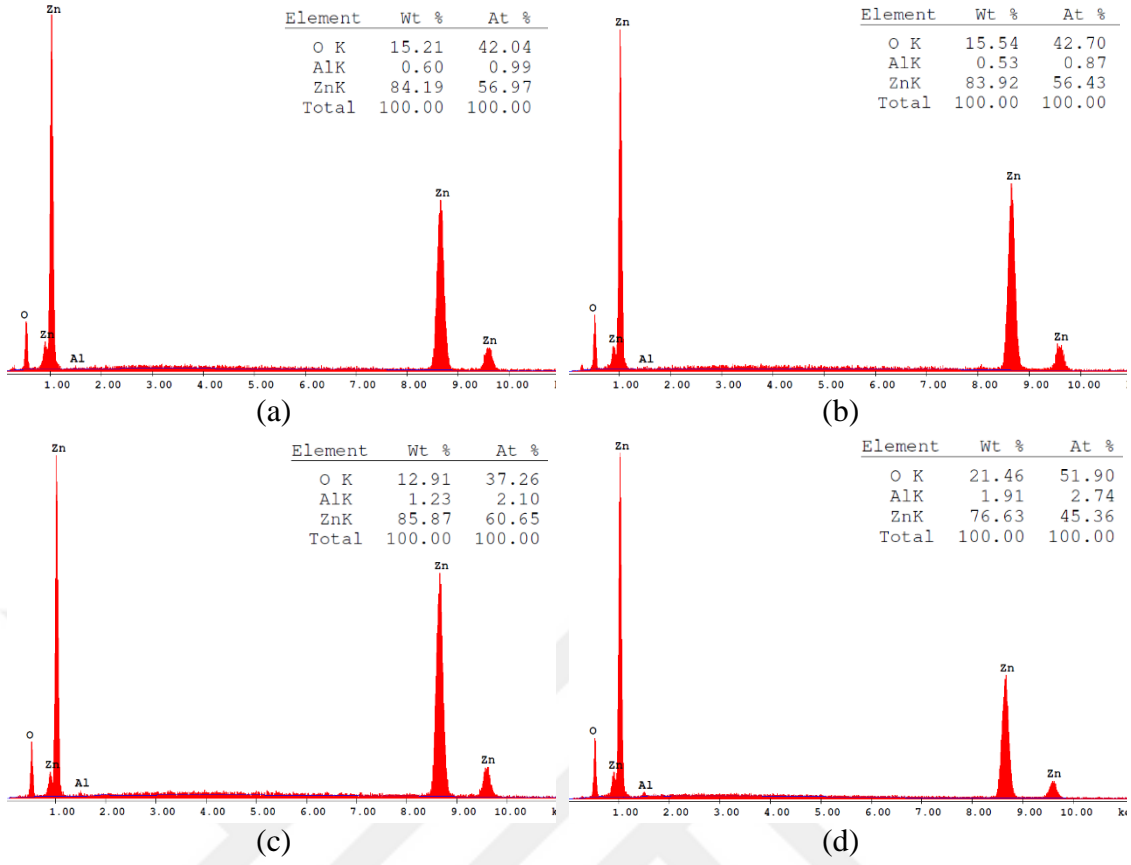
Al ile %0,5, %1, %3 ve %5 oranlarında katkılanan ZnO NP'lere ait toz numunelerin SEM görüntüleri

Şekil 5.8'de verilmiştir. Al katkısı parçacık şekli üzerinde belirgin bir değişiklik meydana getirmemesine karşın katkı oranındaki artışla birlikte parçacık boyutunun küçülmesini sağlamıştır. %0.5 Al katkısı durumunda ortalama 18-25 nm boyutunda olan nanoparçacıklar katkılama ile 13-25 nm boyutuna gelmişlerdir.



Şekil 5.8. Al katkılı ZnO NP'lere ait SEM görüntüleri (a) % 0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5

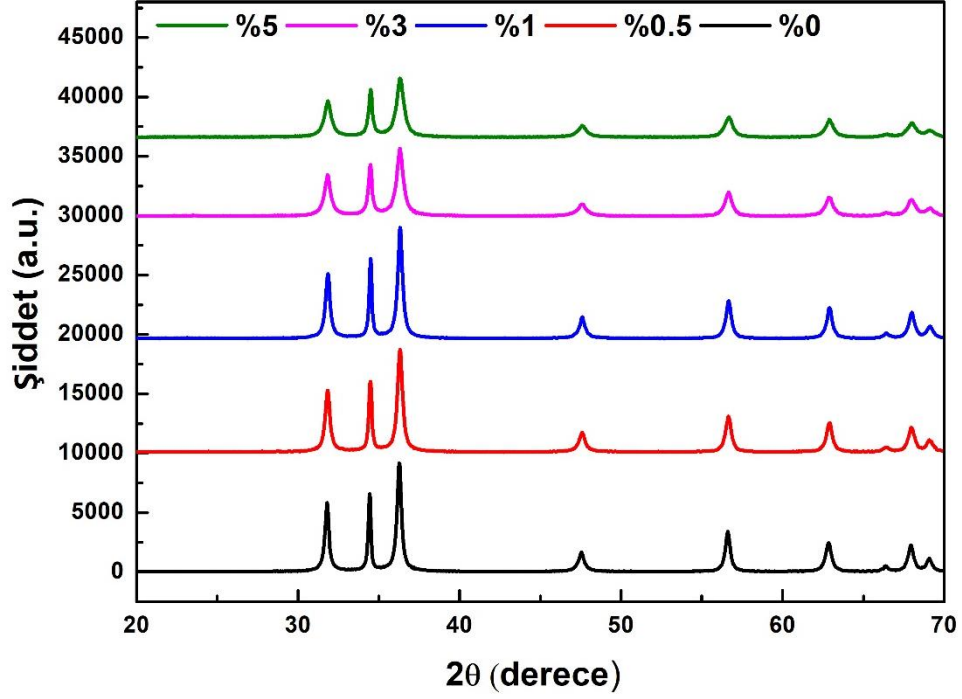
Şekil 5.9'da EDX analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar tüm örneklerde Al varlığını doğrulamıştır. Bununla birlikte herhangi bir safsızlık zirvesi olmaksızın yüksek saflıkta nanopartiküller elde edilmiştir.



Şekil 5.9. Al katkılı ZnO NP'lere ait EDX spektrumu (a) % 0,5 (b) % 1 (c) % 3 (d) % 5.

### 5.2.1.2. XRD

Al katkısının kristal yapı, kristal boyutu ve malzemenin saflığını üzerindeki etkilerinin saptanabilmesi için Şekil 5.10'da XRD grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre, Al katkısı içeren ZnO NP'lerinin katkısız olanlara benzer kırınım desenine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Farklı fazların oluşmaması Al katkısının yapıyı bozmadan dâhil edildiğini ve altıgen wurtzit yapısını koruduğunu gösterir.



Şekil 5.10. ZnO:Al NP'lere ait XRD grafiği.

Denklem (5.1), (5.2), (5.4) (5.5) ile tane boyutu, d-boşluğu ve kafes parametreleri hesaplanarak Çizelge 5.3'te verilmiştir.

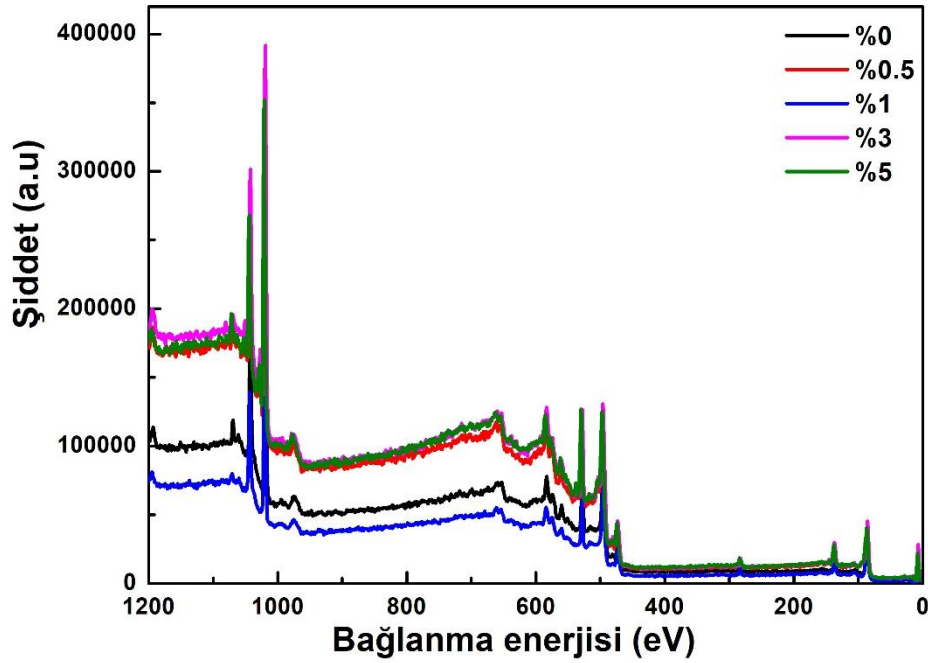
Çizelge 5.3. Al katkılı ZnO NP'lerin kristalit bilgileri

Katkı Oranı	Miller indisi	D (nm)	d (Å)	Kafes parametreleri (Å)
				a=b, c
%0,5	(100)	19	2,809	a = 3,244 c = 5,200
	(002)	29	2,600	
	(101)	19	2,472	
%1	(100)	19	2,808	a = 3,243 c = 5,198
	(002)	32	2,599	
	(101)	19	2,471	
%3	(100)	14	2,809	a = 3,244 c = 5,200
	(002)	22	2,600	
	(101)	13	2,472	
%5	(100)	13	2,808	a = 3,242 c = 5,197
	(002)	21	2,599	
	(101)	13	2,471	

Pik genişliklerinin artmasıyla birlikte (101) piki için %0,5, %1, %3 ve %5 katkı oranlarında tane boyutları sırasıyla 19 nm, 19 nm, 13 nm, 13 nm olarak bulunmuştur.  $Al^{3+}$  (0.53 Å) iyonlarının atomik yarıçapı  $Zn^{2+}$  (0.72 Å) iyonlarından daha küçüktür ve Al-O kovalent bağının Zn-O kovalent bağından daha kısa olduğu düşünüldüğünden, c ekseninin uzunluğunda küçük bir kısalma görülmüştür [105]. Atom çaplarındaki bu durum, tane boyutlarının küçülmesine yol açtığı için katkılamamanın başarılı olduğunu desteklemektedir [106], [107]. En küçük tane boyutu büyüklüğüne %5 katkılama ile ulaşılmıştır.

### 5.2.1.3. XPS

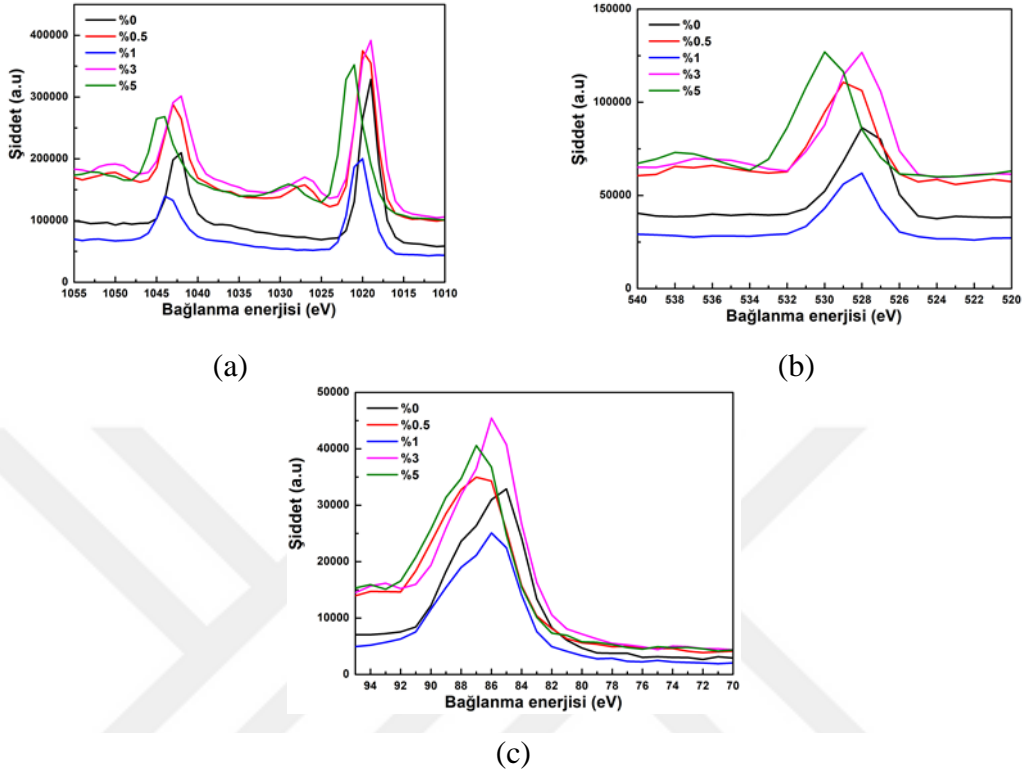
ZnO NP'lere Al katkısı, kimyasal bağ yapısını ve bileşimini etkiler ve bu özellikler yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Şekil 5.12 ZnO:Al NP'lerin yüzlerinde Zn, O, Al varlığını gösteren zirveler genel XPS spektrumunda görülmektedir.



Şekil 5.11. ZnO:Al NP'lere ait genel XPS spektrumu.

Şekil 5.12'de (a) Zn  $2p_{3/2}$  ve Zn  $2p_{1/2}$  (b) O 1s, (c) Al 2p'deki yoğun pikleri olan XPS spektrumlarını göstermektedir. Zn 2p spektrumları, spin-yörünge ikilisi tarafından oluşturulan tepe noktaları içerir; bu ikili, Zn  $2p_{3/2}$  ve Zn  $2p_{1/2}$  elektronlarından kaynaklanır. Bu piklerin bağlanma enerjileri, altıgen wurtzit yapısını destekler [108]. O 1s piki %0,5, %1, %3 ve %5 katkı oranlarında sırasıyla 529 eV, 528 eV, 528 eV, 530 eV; Zn  $2p_{3/2}$  piki; 1020 eV, 1020 eV, 1019 eV ve 1021 eV bağlanma enerjilerinde

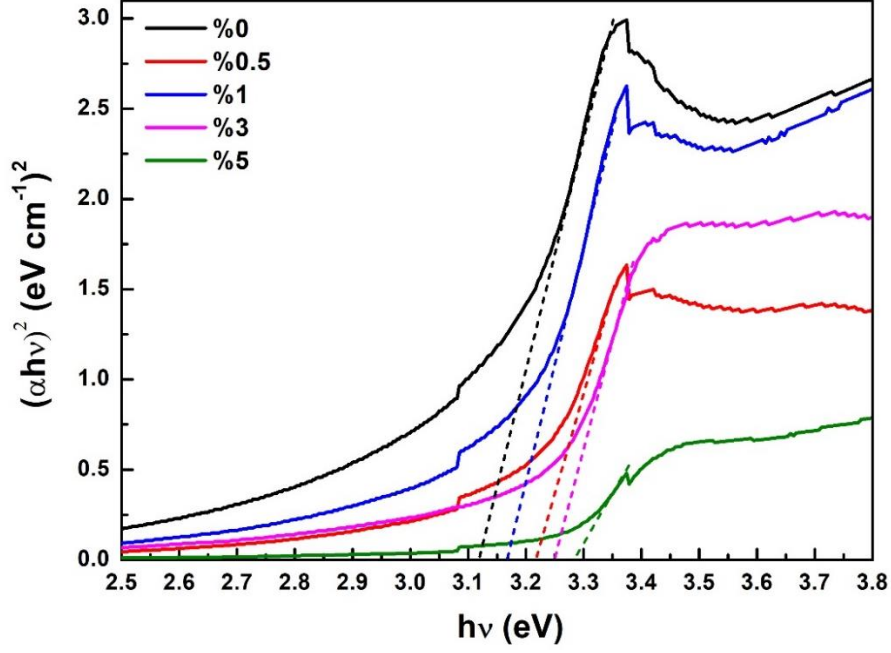
görülmüştür. Al 2p durumları, yaklaşık 86,5 eV'deki zayıf pik ile temsil edilir. NP'lerdeki Al'nin kimyasal durumlarını tespit etmek Al konsantrasyonunun düşük olması ve iyonizasyon kesitlerinin düşük olması nedeniyle zordur.



Şekil 5.12. ZnO:Al NP'lere ait (a) Zn 2p<sub>3/2</sub> ve Zn 2p<sub>1/2</sub> (b) O 1s (c) Al 2p XPS spektrumu.

### 5.2.2. Optik Karakterizasyonu

Cam üzerine kaplanmış Al katkılı ZnO NP'lerinin optik absorpsiyon özelliğini belirlemek için yapılan UV-VIS spektroskopi analizi sonucunda elde edilen Tauc grafiği Şekil 5.13'de verilmiştir.

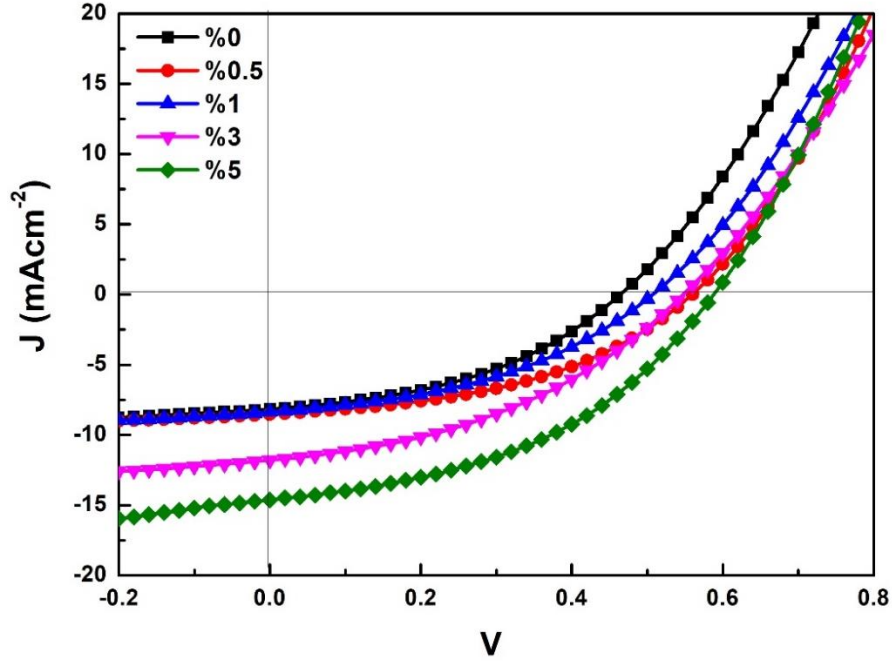


Şekil 5.13. ZnO:Al NP'lere ait Tauc grafiği.

Absorbans, bant aralığı, oksijen eksikliği, safsızlık merkezleri, tane boyutu, kafes gerilimi ve yüzey pürüzlülüğü gibi farklı faktörlere bağlı olarak değişebilir [109]. %0,5, %1, %3 ve %5 katkı oranlarında bant aralıkları sırasıyla 3.22 eV, 3.17 eV, 3.25 eV, 3.28 eV olarak bulunmuştur ve bu durum diğer çalışmaları destekler [107], [110]. Al ile katkılama tane boyutlarının azalmasıyla birlikte bant aralığında artışa sebep olmuştur, bu durum kuantum hapsedme etkisinden kaynaklanıyor olabilir [111]. Diğerlerine kıyasla %1 oranındaki artış daha az olmasına rağmen, oranın artmasıyla birlikte bant aralığının arttığı söylenebilir. Bu davranışların açıklanması Bras'ın etkili kütle modeli temel alınarak mümkündür [112], [113]. Başka bir çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen ZnO:Al filmlerde, Al katkı konsantrasyonunun artmasıyla, bant aralığı enerjisi kadar azalmaktadır. Al'nin ZnO filmlerdeki katkı yapması, kafes hasarları veya yapısal kusurlar oluşturarak iletkenlik bandının altında hatalı enerji seviyelerinin oluşmasına neden olur ve filmlerin bant aralığı enerjisini azaltır. Kafes kusurları Al konsantrasyonuyla orantılı olmasına atfedilmiştir [114].

### 5.2.3. Elektriksel Karakterizasyonu

ITO/ZnO:Al/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag konfigürasyonunda üretilen ters tip OSC için J-V grafiği Şekil 5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.14. ZnO:Al NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait J-V grafiği.

Çizelge 5.4'te fotovoltaik performans parametreleri gösterilmiştir. Katkılamalarla birlikte genel olarak  $J_{sc}$  ve  $V_{oc}$  değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bu durum önceki çalışmalarını destekler niteliktedir [115]. %0,5 Al katkısıyla hücrenin performans parametreleri  $J_{sc}$  8,52 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  0,56 V, FF 0,44 ve PCE %2,11'e yükselir. Bu, belirli miktarda Al katkısının hücrenin performansını artırdığını ve daha yüksek akım yoğunluğu, gerilim, doluluk faktörü ve genel verimlilik sağladığını göstermektedir. Meydana gelen iyileşmenin katkılama ile azalan tane boyutu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Böylelikle elektron geçişi artmış ve hücre verim değerlerinin iyileşmesine sebep olmuştur. %1 Al katkısında PCE değerinin diğerlerine oranla düşmesi yüzey direncinin daha yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir [108]. Özetle, sağlanan değerler, ters tip OSC'nin performansının, Al katkılama konsantrasyonunun belirli miktarlarda kadar olmasıyla arttığını göstermektedir. Bu noktanın ötesinde, daha fazla yada az katkılama, önemli artışlara yol açmayabilir veya performansta hafif bir düşüşe neden olabilir. En iyi  $J_{sc}$  değeri %5 Al, en iyi  $V_{oc}$  %5 Al, en iyi PCE değeri %5, en iyi FF değeri %0.5 ve %5 Al katkısı durumunda görülmüştür. PCE değerleri karşılaştırıldığında Al katkısı için optimum oranın %5 olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.4. ITO/ZnO:Al/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaik performans parametreleri.

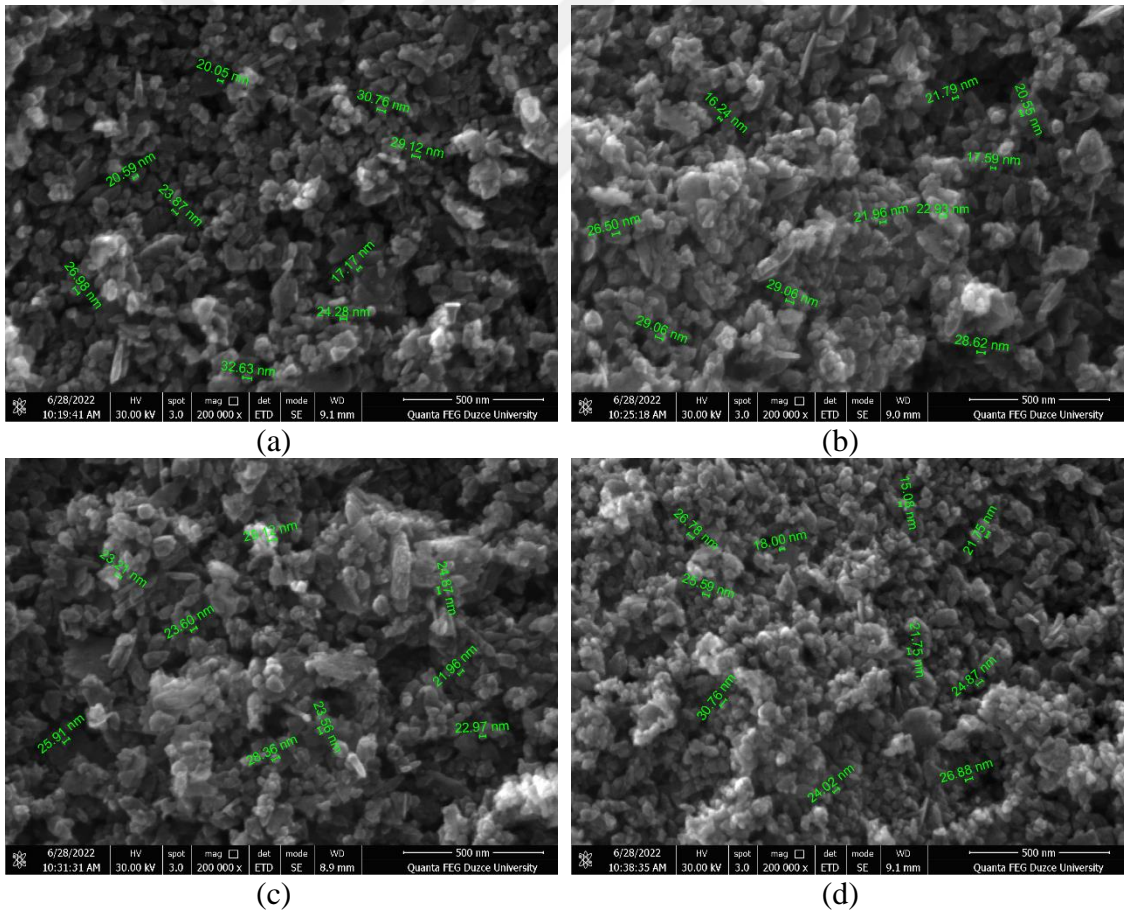
ETL	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
ZnO	8,16	0,47	0,41	1,59
%0,5 Al katkılı ZnO	8,52	0,56	0,44	2,11
%1 Al katkılı ZnO	8,36	0,50	0,42	1,76
%3 Al katkılı ZnO	11,79	0,54	0,41	2,60
%5 Al katkılı ZnO	14,64	0,58	0,44	3,72

### 5.3. Sn KATKILI ZnO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU

#### 5.3.1. Yapısal Karakterizasyon

##### 5.3.1.1. SEM

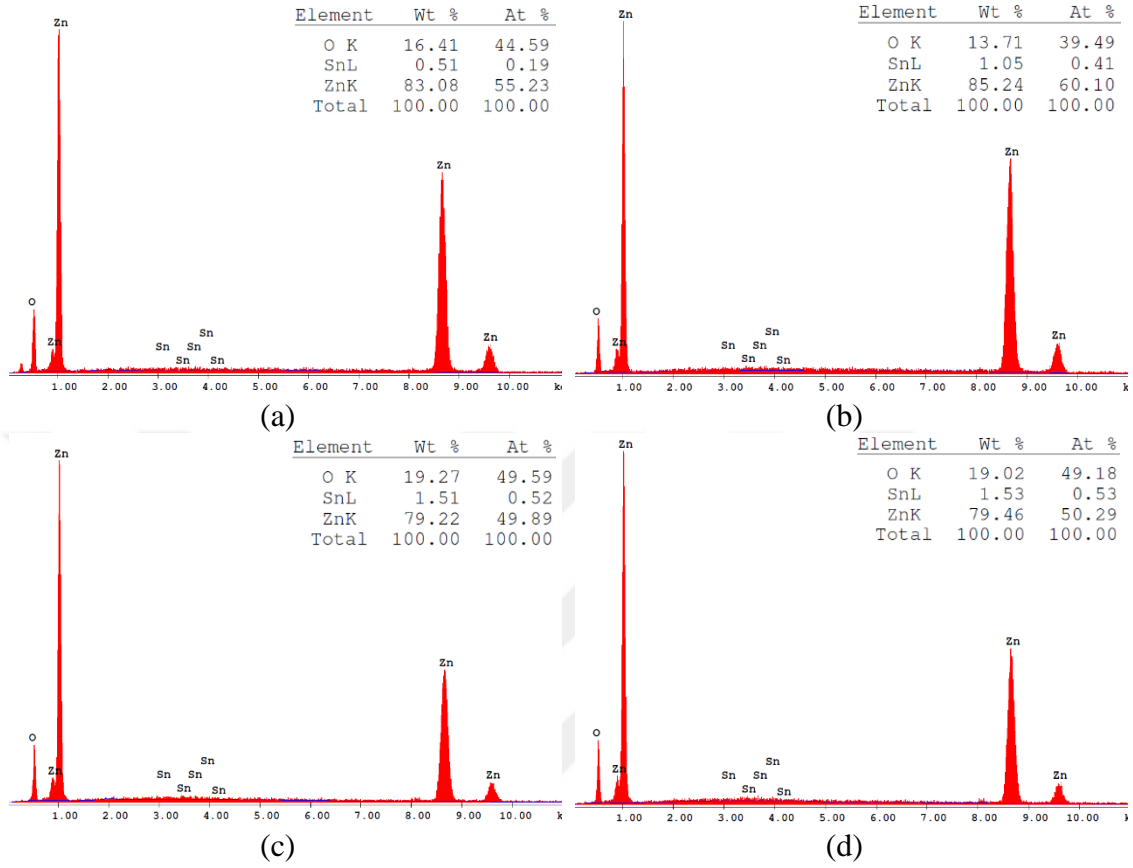
Sn katkılı ZnO NP'lere ait toz numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.15'te verilmiştir. Katkılama ile parçacıkların şeklinde belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir.



Şekil 5.15. ZnO:Sn NP'lere ait SEM görüntüsü (a) %0,5 b) %1 (c) %3 (d) %5.

Parçacıklar yaklaşık olarak 18-30 nm boyutlarındadır ve katkılama oranındaki artışla

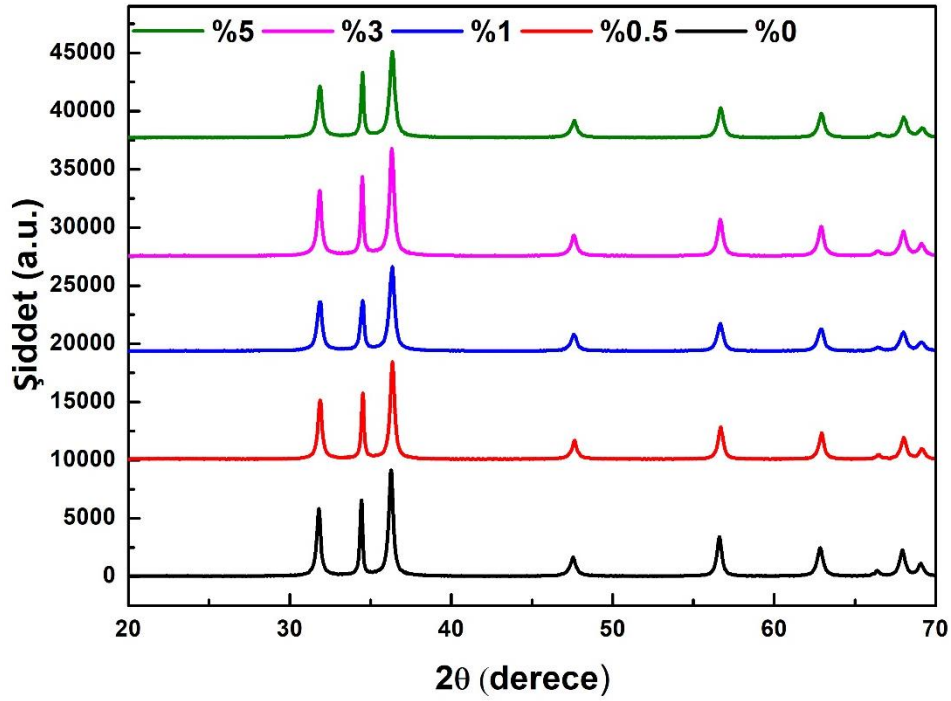
birlikte ciddi bir artış ya da azalış görülmemektedir. Sn katkılı ZnO NP'lere ait EDX spektrumları Şekil 5.16'da verilmiştir. Sonuçlar tüm örneklerde Sn varlığını doğrulamıştır.



Şekil 5.16. ZnO:Sn NP'lere ait EDX spektrumu (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5.

### 5.3.1.2. XRD

Sn katkılı ZnO NP'lere ait XRD spektrumları Şekil 5.17'de verilmiştir. Grafikte, Sn katkısı içeren ZnO NP'ler, katkısız ZnO NP'lere benzer bir kırınım deseni sergilemiştir. Bu durum Sn katkısının ZnO NP'lerinin altıgen wurtzit yapısını bozmadan başarılı bir şekilde dâhil edilebildiğini ve farklı fazların oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 5.17. ZnO:Sn NP'lere ait XRD grafiği.

Denklem (5.1), (5.2), (5.4) (5.5) ile tane boyutu, d-boşluğu ve kafes parametreleri hesaplanarak Çizelge 5.5'te verilmiştir.

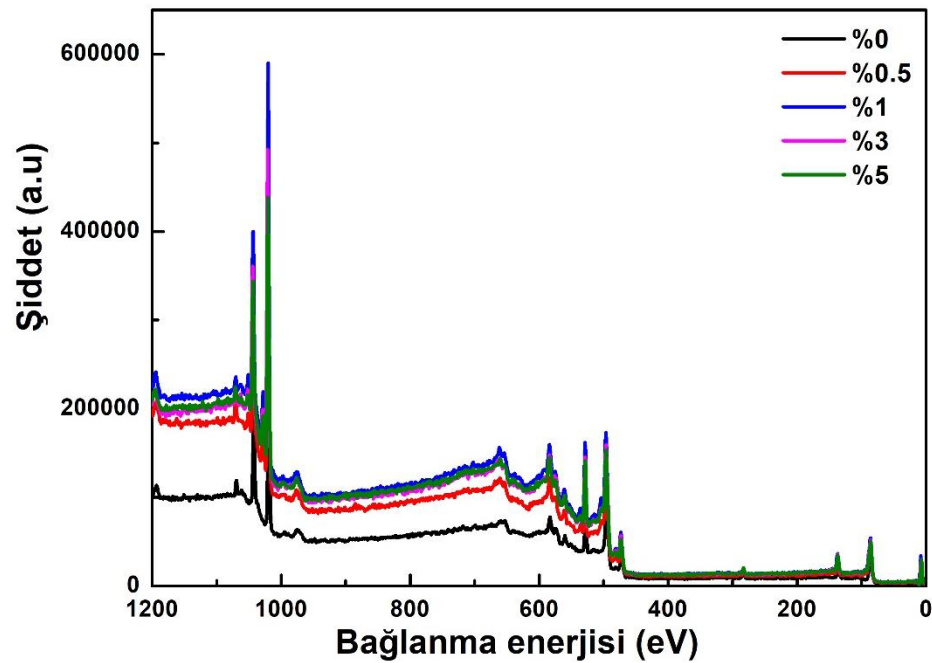
Çizelge 5.5. ZnO:Sn NP'lerin kristalit bilgileri.

Katkı Oranı	Miller indisi	D (nm)	d (Å)	Kafes parametreleri (Å) a=b, c
%0,5	(100)	21	2,806	a = 3,240 c = 5,194
	(002)	32	2,597	
	(101)	21	2,469	
%1	(100)	18	2,807	a = 3,242 c = 5,197
	(002)	24	2,598	
	(101)	18	2,471	
%3	(100)	20	2,809	a = 3,243 c = 5,199
	(002)	32	2,599	
	(101)	20	2,472	
%5	(100)	18	2,807	a = 3,241 c = 5,196
	(002)	30	2,598	
	(101)	18	2,470	

(101) piki için %0,5, %1, %3 ve %5 katkı oranlarında tane boyutları sırasıyla 21 nm, 18 nm, 20 nm, 18 nm olarak bulunmuştur. (101) düzlemine bakıldığında en küçük tane boyutu %1 ve %5 katkılamayla elde edilmiştir.  $\text{Sn}^{4+}$  (0,69 Å) iyonlarının  $\text{Zn}^{2+}$  (0,72 Å) iyonlarıyla benzer atomik yarıçap sahip olması nedeniyle tane boyutlarında bir miktar azalma görülmüştür [116]. Sonuçlar, Sn katkısının düzlemler arası mesafede ve kafes parametrelerinde hafif değişikliklere neden olduğunu göstermektedir. %0,5 Sn katkılı ZnO NP'lerde, katkısız ZnO NP'lerine göre hem d hem de a değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, Sn katkısının kristal kafeste hafif bir sıkışmaya yol açtığını göstermektedir [117]. Bununla birlikte, katkılama konsantrasyonundaki daha fazla artış (%1, %3 ve %5), d ve a değerlerini önemli ölçüde etkilemez, bu da bir doygunluk etkisine işaret eder. c değeri katkılamayla hafif değişiklikler göstermektedir. %0,5 Sn katkılı ZnO NP'lerde, katkısız örneklerle karşılaştırıldığında c değerinde bir azalma gözlenmiştir. Ancak daha yüksek Sn katkı seviyelerinde (%1, %3 ve %5), c değerinde daha az değişim meydana gelmiştir.

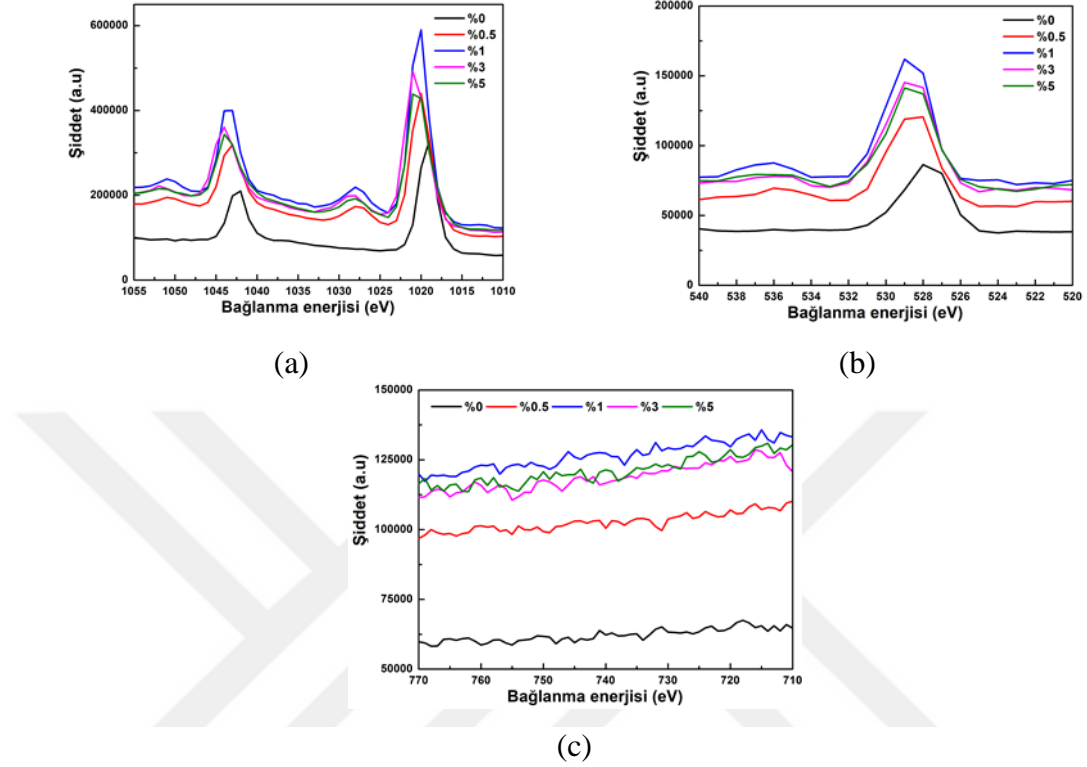
### 5.3.1.3. XPS

Şekil 5.18'de katkısız ve Sn katkılı ZnO NP'lere ait Zn, O, Sn zirvelerini içeren genel XPS spektrumu verilmiştir. 280 eV civarında C 1s piki görülmüştür.



Şekil 5.18. Sn katkılı ZnO nanoparçacıklara ait XPS spektrumu.

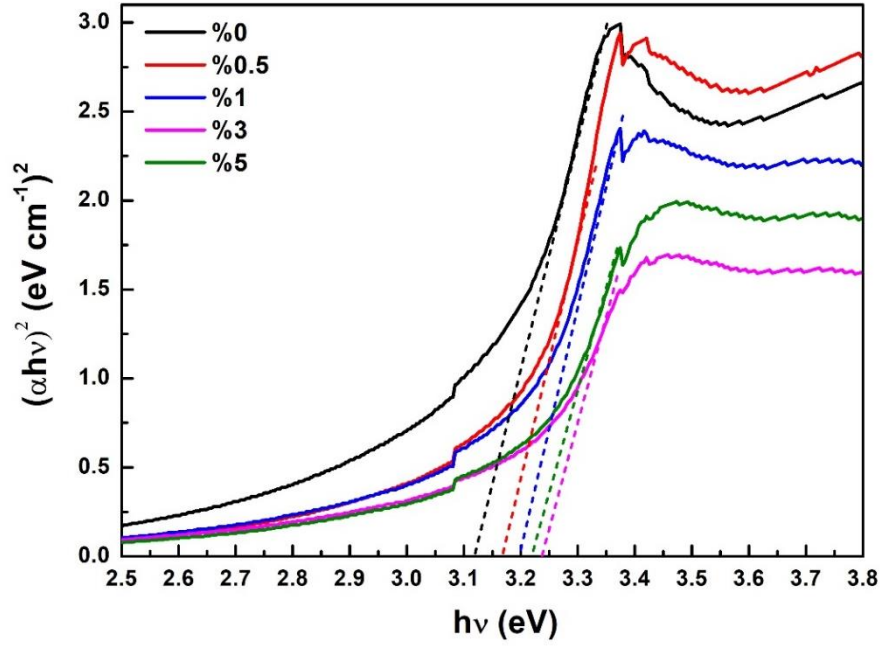
Şekil 5.19 (a) Zn 2p<sub>3/2</sub> ( $\approx 1019,0$  eV) ve Zn 2p<sub>1/2</sub> ( $\approx 1042,0$  eV) (c) O 1s ( $\approx 527,4$  eV), (d) yoğun pikleri olan XPS spektrumlarını göstermektedir. Katkılama ile pik şiddetlerinde artış ve değişimler görülmüştür.



Şekil 5.19. ZnO:Sn NP'lere ait (a) Zn 2p<sub>3/2</sub> ve Zn 2p<sub>1/2</sub> (c) O 1s XPS spektrumu.

### 5.3.2. Optik Karakterizasyonu

Cam üzerine kaplanmış Sn katkılı ZnO NP'lerin optik absorpsiyon özelliklerini belirlemek için yapılan UV-VIS spektroskopi analizi sonucunda elde edilen Tauc grafiği Şekil 5.20'da verilmiştir.



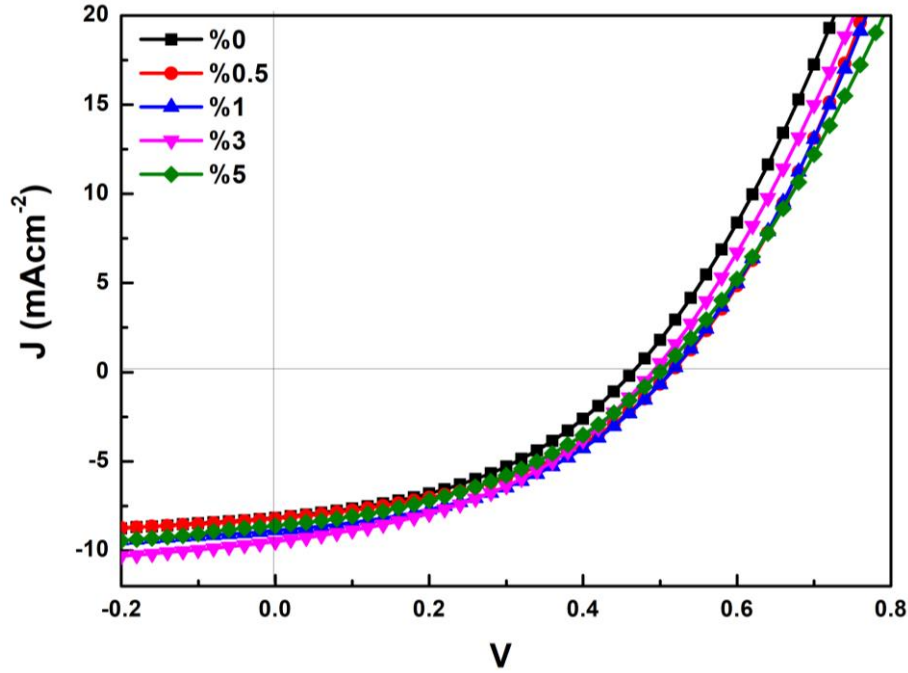
Şekil 5.20. ZnO:Sn NP'lere ait Tauc grafiği.

Sn ile katkılı ZnO NP'lerde, farklı konsantrasyonlar için elde edilen bant aralıkları sırasıyla %0,5 için 3,16 eV, %1 için 3,20 eV, %3 için 3,24 eV ve %5 için 3,22 eV olarak hesaplanmıştır. Belirli oranlardaki katkılama ile  $E_g$  değerindeki artış daha önce bildirilen sonuçlar ile uyumludur [118], [119]. Yarıiletkenlerde, katkı maddelerinin ilavesi ile birlikte taşıyıcı yoğunluğu artar ve bu da Fermi seviyesinin iletken bandının üstüne çıkmasına neden olur. Bu durumda, enerji seviyeleri bant doluluğuna ulaşır ve Burstein-Moss etkisine sebep olur [120]. En yüksek bant aralığı değeri %3 katkı oranında görülmüştür. %5 katkı oranında bant aralığı tekrar azalma eğilimi göstermiştir. Bazı çalışmalarda Sn konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bant aralığı değerinde düşmelerin gözlemlendiği rapor edilmiştir [118]. Bant aralığında gözlemlenen farklılıklar, yarıiletken malzemelerin katman kalınlığı ve tavlama işleminin uygulanması gibi çeşitli işlemlere bağlıdır [118], [121].

### 5.3.3. Elektriksel Karakterizasyon

ITO/ZnO:Sn/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag konfigürasyonundaki ters tip OSC'ler için elde edilen J-V grafiği Şekil 5.21'de verilmiştir. %0,5 Sn katkısıyla  $J_{sc}$  8,21 mA/cm<sup>2</sup>'ye,  $V_{oc}$  0,51 V'e, FF 0,43'e ve PCE %1,81'e yükselmiştir. Sn katkısının %1'e yükseltilmesi, 8,88 mA/cm<sup>2</sup>'lik daha yüksek bir  $J_{sc}$  ile sonuçlanırken,  $V_{oc}$ , FF ve PCE sırasıyla %0,52 V, 0,42 ve %1,95'te nispeten değişmemiştir. Benzer şekilde, %3 Sn katkısında  $J_{sc}$  9,50 mA/cm<sup>2</sup>'ye yükselirken  $V_{oc}$ , FF ve PCE sırasıyla %0,48 V, 0,42 ve %1,92'de nispeten

sabit kaldı. Ancak %5 Sn katkısında  $J_{sc}$  8,62 mA/cm<sup>2</sup>'ye düşerken  $V_{oc}$ , FF ve PCE sırasıyla %0,50 V, 0,40 ve %1,74'e düşmesine rağmen katkısız ZnO NP'ler ile üretilen hücrelere kıyasla artış görülmüştür.



Şekil 5.21. ZnO:Sn NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait akım J-V grafiği.

Çizelge 5.6'da fotovoltaik performans parametreleri gösterilmiştir. Katkılamayla birlikte  $J_{sc}$  değerinde en iyi iyileşme %3 Sn katkısında,  $V_{oc}$  değeri %1 Sn katkısında ve en iyi PCE değeri %1 Sn katkısı durumunda ölçülmüştür. Katkılama elektron geçişinin iyileşmesi ve yüzey direncinin düşürülmesini sağlayarak genel performans üzerinde iyileştirmeler sağlamıştır. Bununla birlikte, daha yüksek katkı konsantrasyonlarında, Sn atomlarının aşırı ikamesi, tane sınırlarında artan gerilme ve taşıyıcı tuzakları nedeniyle iletkenlikte bir azalmaya yol açabilir [122].

Çizelge 5.6. ITO/ZnO:Sn/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaik performans parametreleri.

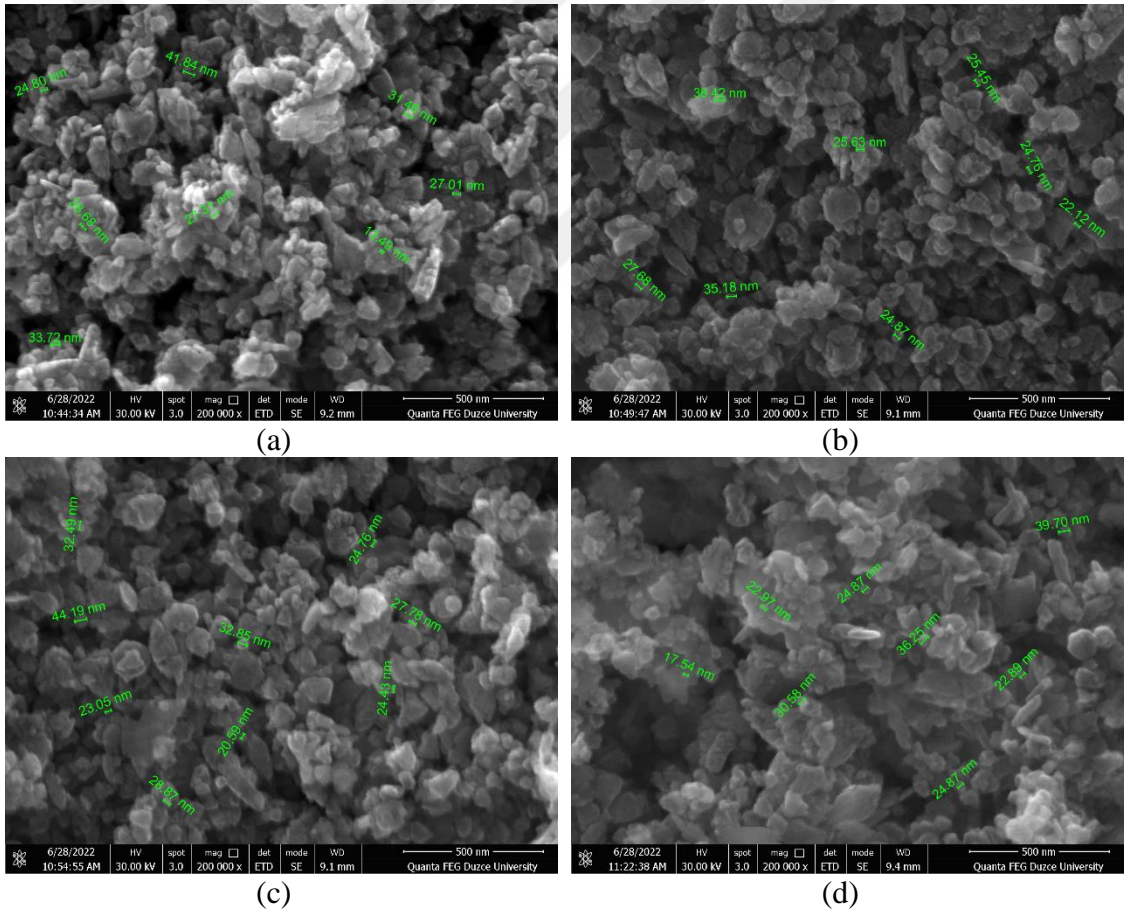
ETL	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
ZnO	8,16	0,47	0,41	1,59
%0,5 Sn katkılı ZnO	8,21	0,51	0,43	1,81
%1 Sn katkılı ZnO	8,88	0,52	0,42	1,95
%3 Sn katkılı ZnO	9,50	0,48	0,42	1,92
%5 Sn katkılı ZnO	8,62	0,50	0,40	1,74

## 5.4. Y KATKILI ZnO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU

### 5.4.1. Yapısal Karakterizasyon

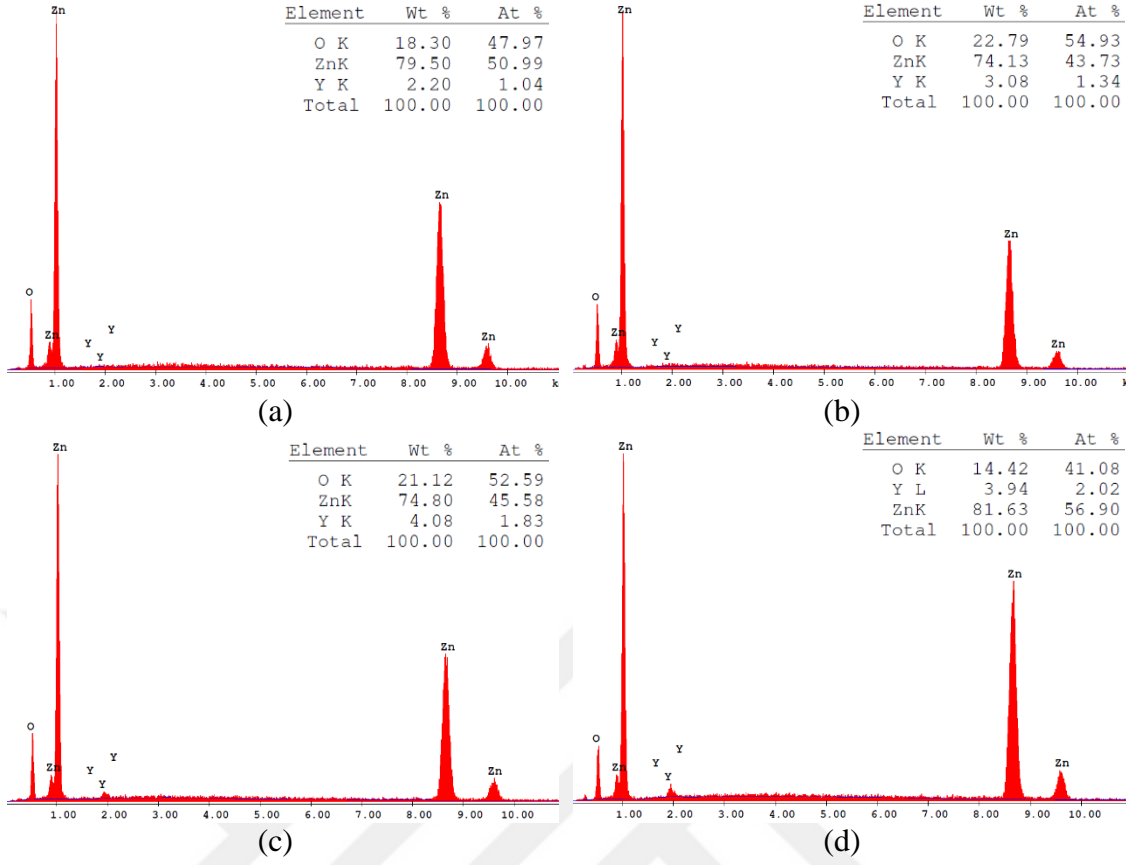
#### 5.4.1.1. SEM

ZnO NP'lerine farklı oranlarda Y elementi (%0,5, %1, %3 ve %5) katılanmış ve toz numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.22'de sunulmuştur. NP'lerin boyutları 25-40 nm aralığında ve yarı küresel şekilli olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, katkılamamanın parçacık şekli üzerinde belirgin bir etkisi olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, katkılama, parçacık boyutunda bir artışa neden olmuştur bu durum önceki çalışmaları destekler niteliktedir [123]. Bu artış, XRD spektrumundan elde edilen veriler ile hesaplanan tane boyutları ile uyumludur. Ayrıca, ZnO:Y NP'lerin boyutları, katkısız ZnO'lara kıyasla daha büyüktür.



Şekil 5.22. ZnO:Y NP'lere ait SEM görüntüsü (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5.

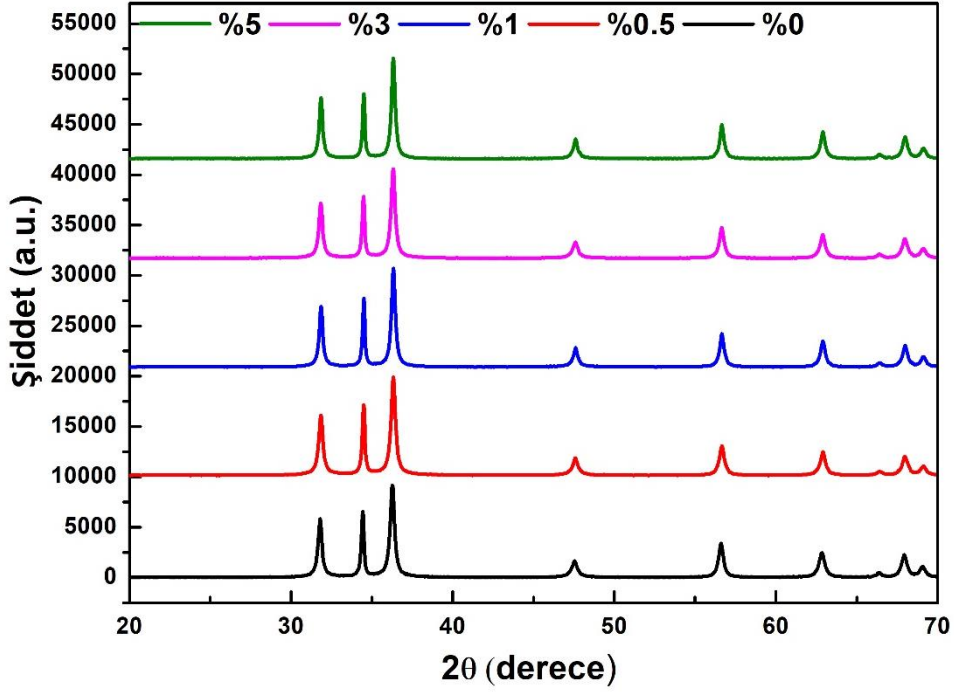
Şekil 5.23'de EDX analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar tüm örneklerde Y varlığını doğrulamıştır.



Şekil 5.23. ZnO:Y NP'lere ait EDX spektrumu (a) %0,5 (b) %1 (c) %3 (d) %5.

#### 5.4.1.2. XRD

Y katkısının kristal yapı, kristal boyutu ve malzemenin saflığını üzerindeki etkilerinin saptanabilmesi için Şekil 5.24'te XRD grafiği verilmiştir. Katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında, XRD spektrumunda herhangi başka bir pik tespit edilmemiştir. Bu sonuç, Y elementinin  $Y_2O_3$  fazı gibi başka fazlar oluşmadan altıgen wurtzit yapıyı bozmadan katıldığını destekler [124].



Şekil 5.24. ZnO:Y NP'lere ait XRD grafiği.

Denklem (5.1), (5.2), (5.4) (5.5) ile tane boyutu, d-boşluğu ve kafes parametreleri hesaplanarak Çizelge 5.7'de verilmiştir.

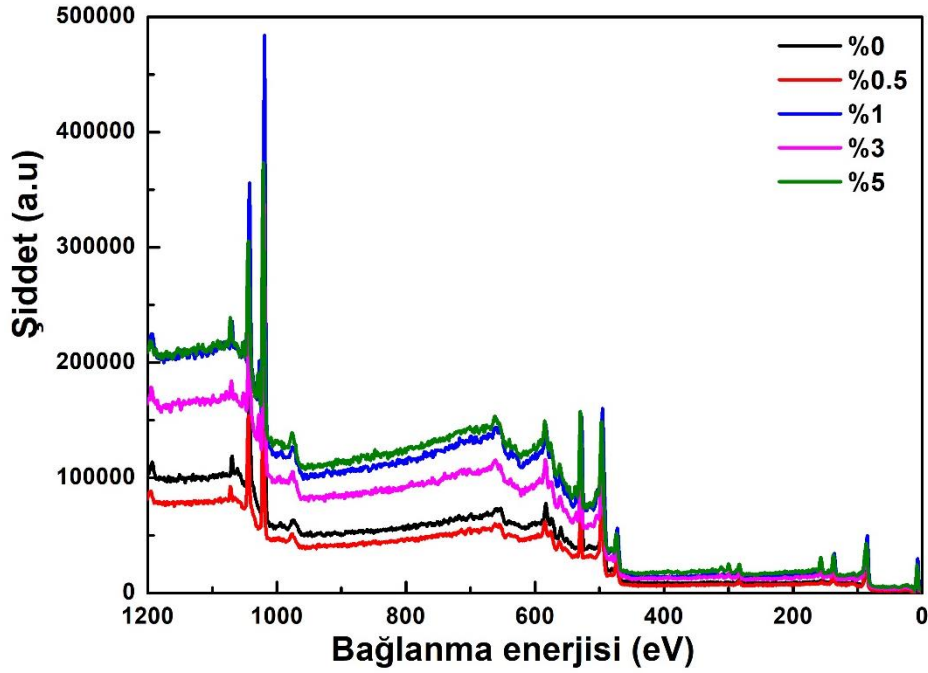
Çizelge 5.7. ZnO:Y NP'lerin kristalit bilgileri.

Katkı Oranı	Miller indisi	D (nm)	d (Å)	Kafes parametreleri (Å)
				a=b, c
%0,5	(100)	20	2,808	a = 3,243 c = 5,198
	(002)	32	2,599	
	(101)	20	2,471	
%1	(100)	24	2,808	a = 3,242 c = 5,197
	(002)	36	2,598	
	(101)	23	2,471	
%3	(100)	23	2,809	a = 3,244 c = 5,200
	(002)	34	2,600	
	(101)	22	2,472	
%5	(100)	25	2,808	a = 3,242 c = 5,197
	(002)	36	2,598	
	(101)	25	2,471	

$Y^{3+}$  (0,90 Å) iyonunun iyonik yarıçapı,  $Zn^{2+}$  (0,74 Å) iyonunun yarıçapından daha büyük olduğu için  $Y^{3+}$  iyonlarının ZnO kristal yapısına yerleşmesi daha zordur. Bu da daha az sayıda iyonun tane içinde yer alabildiği anlamına gelir ve tane boyutunun artmasına neden olmuştur [61]. (101) Miller indisi için %0,5, %1, %3 ve %5 katkı oranlarında tane boyutları sırasıyla 20 nm, 23 nm, 22 nm, 25 nm olarak bulunmuştur. En büyük tane boyutu (101) düzlemi için 25 nm ile %5 Y katkısı durumunda görülmüştür.

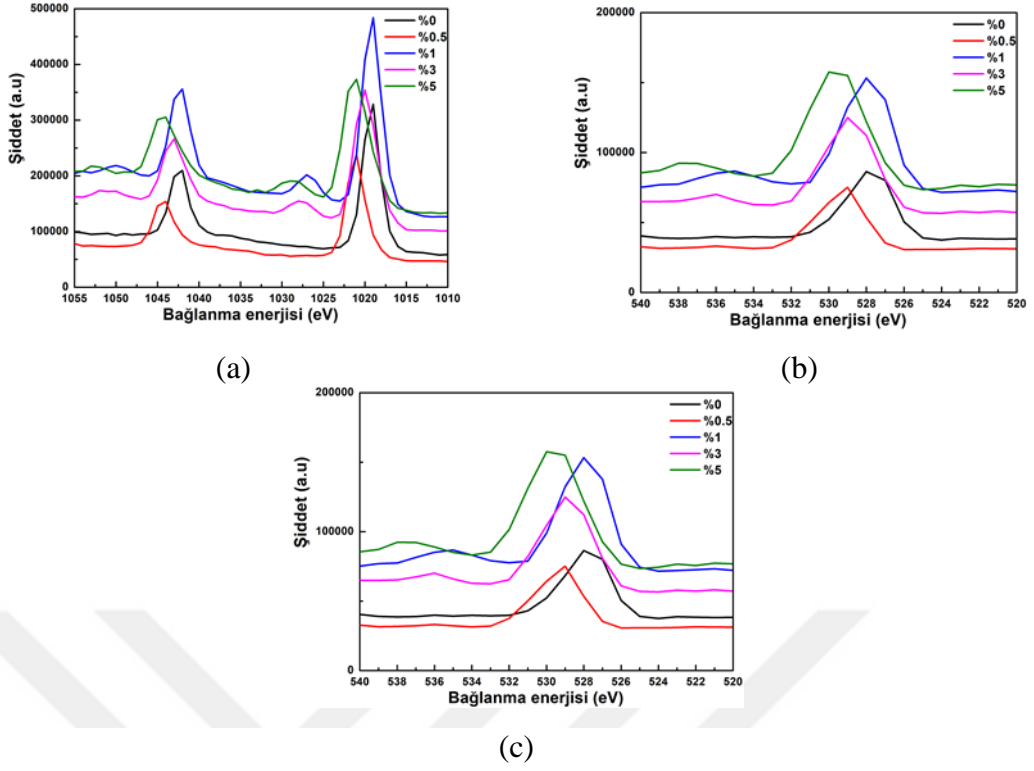
#### 5.4.1.3. XPS

Y katkısı, ZnO NP'lerin kimyasal bağ yapısı ve bileşiminde değişikliklere neden olarak, bu özelliklerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Şekil 5.25'te Zn, O, Y varlığını gösteren zirveleri içeren genel XPS spektrumu verilmiştir. 282 eV'de C 1s piki görülmüştür.



Şekil 5.25. ZnO:Y NP'lere ait XPS spektrumu.

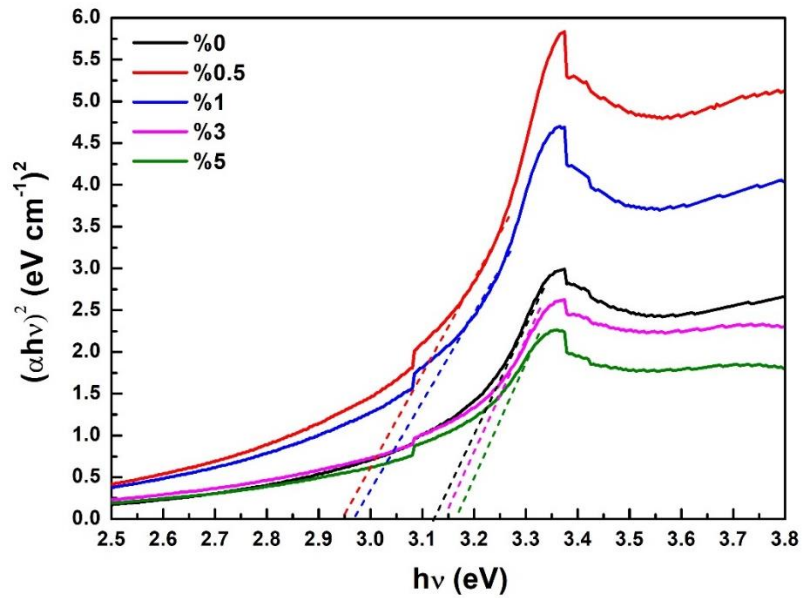
Şekil 5.26'de yoğun pikleri olan XPS spektrumlarını göstermektedir. O 1s piki %0,5, %1, %3 ve %5 katkı oranlarında sırasıyla yaklaşık 529 eV, Yaklaşık olarak 529 eV, 528 eV, 529 eV ve 530 eV; Zn  $2p_{3/2}$  piki ise sırasıyla 1021 eV, 1019, 1020 eV ve 1021 eV; 3d piki sırasıyla 154 eV, 155 eV, 155 eV ve 156 eV değerinde görülmüştür. Y katkısının düşük miktarında, Y 3d çekirdek seviyesinden kaynaklanan pik zayıftır.



Şekil 5.26. ZnO:Y NP'lere ait (a) Zn 2p<sub>3/2</sub> ve Zn 2p<sub>1/2</sub> (b) O 1s (c) Y 3d XPS spektrumu.

#### 5.4.2. Optik Karakterizasyonu

Y katkısı içeren ZnO NP'lerin optik absorpsiyon özelliği, UV-VIS spektroskopi analizi kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.27'de verilen Tauc grafiği ile gösterilmiştir.

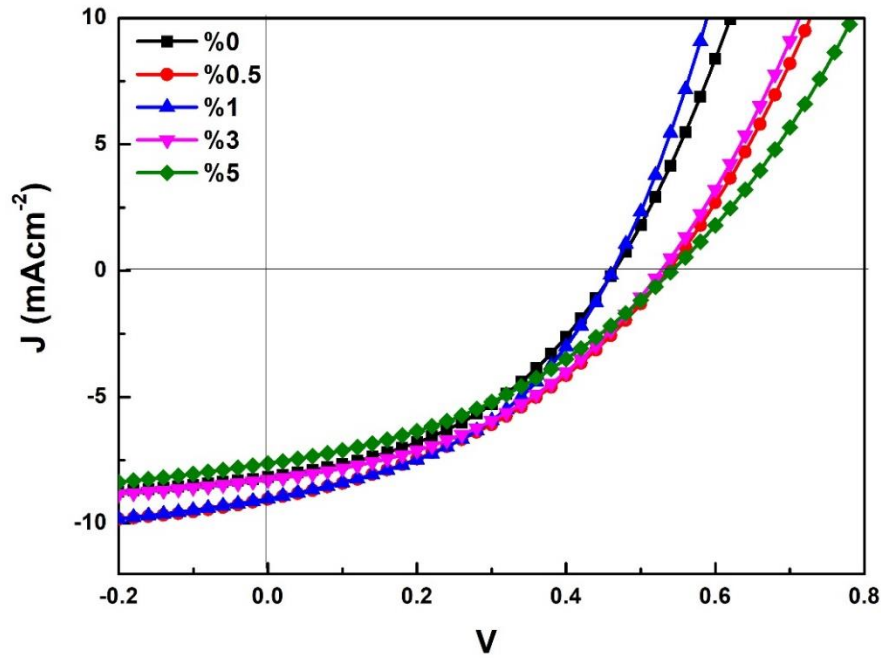


Şekil 5.27. Y katkılı ZnO NP'lere ait Tauc grafiği.

Sonuçlar Y katkısının NP'lerin enerji seviyesini değiştirdiği ve optik absorpsiyon özelliğini etkilediğini göstermektedir. %0,5 ve %1 katkı oranlarında bant aralığı değeri sırasıyla 2,94 eV ve 2,96 eV olarak hesaplanmıştır. Bu miktarlardaki katkı için kırmızıya kayma (redshift) görülmüştür. %3 ve %5 katkı oranlarında bant aralıkları sırasıyla 3,15 eV, 3,17 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler, bant aralığında meydana gelen artışla maviye kayma (blueshift) görülmüştür.

### 5.4.3. Elektriksel Karakterizasyon

ITO/ZnO:Y/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag konfigürasyonundaki ters tip OSC için elde edilen J-V grafiği Şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. ZnO:Y NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait akım J-V grafiği.

Çizelge 5.8'de fotovoltaik performans parametreleri verilmiştir. Sonuçlar, Y katkı konsantrasyonunun %1'e kadar artmasıyla  $J_{sc}$  değerlerinin hafifçe arttığını ve maksimum 9,04 mA/cm<sup>2</sup>'ye ulaştığını göstermektedir. Bununla birlikte, Y katkı konsantrasyonundaki daha fazla artış (%3 ve %5)  $J_{sc}$ 'de bir azalmaya yol açmıştır.  $V_{oc}$  değerleri en yüksek %0,5 ve %5 oranlarında ölçülmüştür. Bu durum, fazla katkılamamanın  $J_{sc}$  üzerindeki olumsuz etkisine rağmen, hücrenin paralel direncinde iyileştirici etki göstererek daha yüksek bir  $V_{oc}$  değeri ölçülmesini sağladığı söylenebilir. Değişen Y katkılama konsantrasyonlarına sahip ters tip organik güneş hücrelerinin performans değerlendirmesi, %0,5'lik bir optimum Y katkılama konsantrasyonunun %1,84'lük PCE

değerine yol açtığını ortaya koymaktadır. Daha yüksek Y katkı konsantrasyonları PCE’de düşüşe neden olur, bu da aşırı Y katkısının cihaz performansı üzerinde zararlı bir etkiye sahip olabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 5.8. ITO/ZnO:Y/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltajik performans parametreleri.

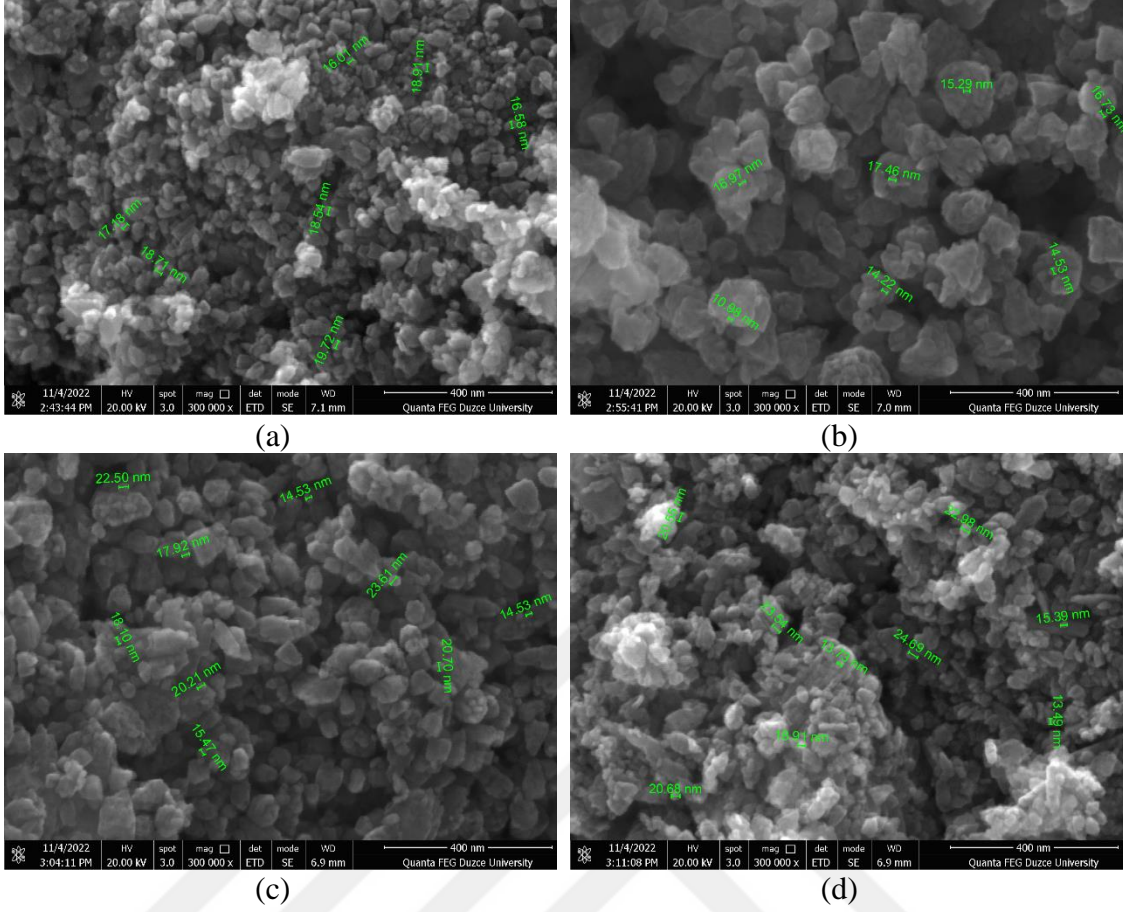
ETL	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF	PCE (%)
ZnO	8,16	0,47	0,41	1,59
%0,5 Y katkılı ZnO	9,04	0,54	0,38	1,84
%1 Y katkılı ZnO	9,02	0,47	0,42	1,78
%3 Y katkılı ZnO	8,27	0,52	0,42	1,80
%5 Y katkılı ZnO	7,63	0,54	0,38	1,57

## 5.5. EŞ KATKILI ZnO TERS TİP GÜNEŞ HÜCRESİ KARAKTERİZASYONU

### 5.5.1. Yapısal Karakterizasyon

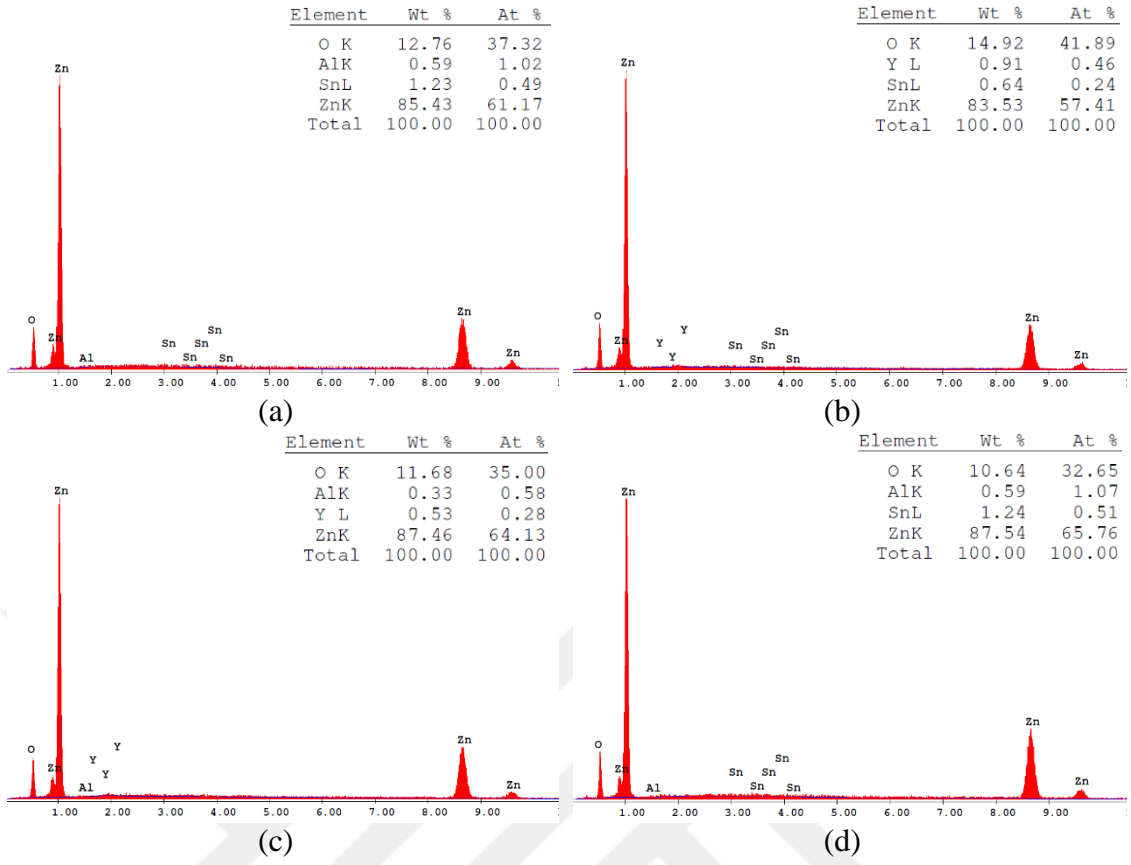
#### 5.5.1.1. SEM

Eş katkılı toz numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.29’da verilmiştir. Yapılan katkılama işlemi, nanopartiküllerin şekillerinde herhangi bir belirgin değişikliğe neden olmamıştır. Ancak, %0,5 Sn - %1 Y eş katkılı nanopartiküllerde en büyük boyutlu parçacıklar gözlemlenmiştir. Bu durum, Y<sup>3+</sup> iyonunun Zn<sup>2+</sup> iyonundan daha büyük iyonik yarıçapa sahip olması ve Sn iyonunun da Zn iyonuna yakın bir yarıçap değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Scherrer denklemi ile hesaplanan tane boyutlarından daha büyük tane boyutlarının görülmesi küçük parçacıkların aglomerasyonuna atfedilebilir. Bu durum, katkı maddeleri ve ZnO kafesi arasındaki Van der Waals yani aramoleküler kuvvetlerin sonucu ortaya çıkmaktadır [42].



Şekil 5.29. Eş katkılı ZnO NP'lere ait SEM görüntüsü (a) %0,5 Al - %0,5 Sn (b) %0,5 Sn - %1 Y (c) %0,5 Al - %1 Y (d) %0,5 Al - %1 Sn.

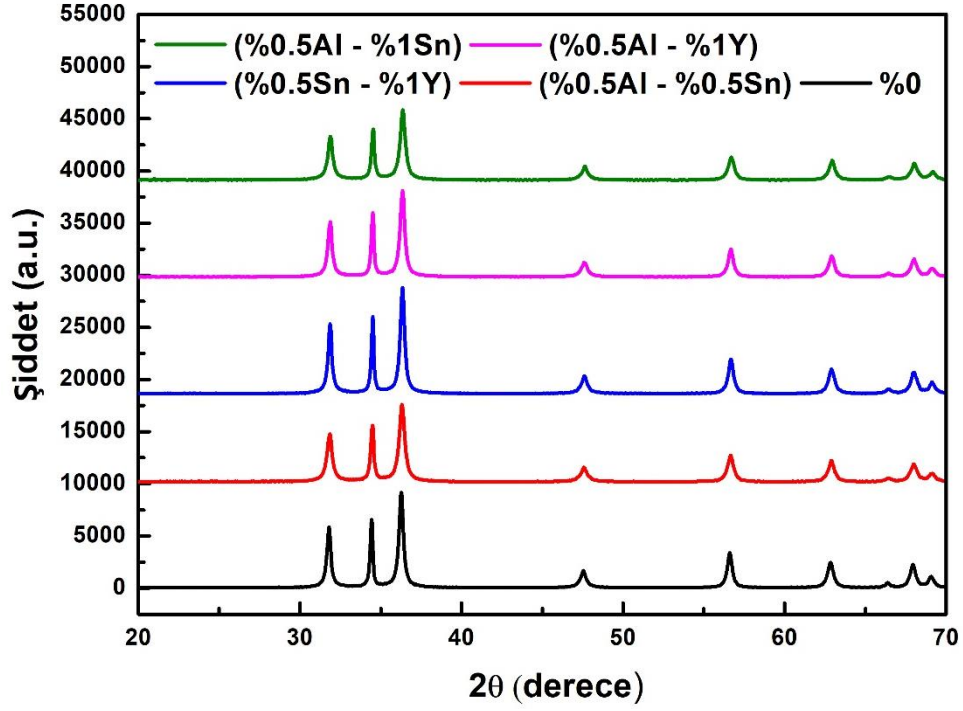
Şekil 5.30'da EDX analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar tüm örneklerde ilgili element varlığını doğrulamıştır.



Şekil 5.30. Eş katkılı ZnO NP'lere ait EDX spektrumu (a) %0,5 Al - %0,5 Sn (b) %0,5 Sn - %1 Y (c) %0,5 Al - %1 Y (d) %0,5 Al - %1 Sn.

### 5.5.1.2. XRD

Şekil 5.31'de gösterilen XRD spektrumları, Al, Sn ve Y katkısı içeren ZnO NP'lerin katkısız ZnO NP'lerle benzer bir kırınım deseni gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu sonuç, ilgili katkıların altıgen wurtzit yapısını bozmadan ZnO NP'lerine dâhil edilebildiğini ve farklı fazların oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 5.31. Eş katkılı ZnO NP'lere ait XRD grafiği.

Denklem (5.1), (5.2), (5.4) (5.5) ile tane boyutu, d-boşluğu ve kafes parametreleri hesaplanarak Çizelge 5.9'da verilmiştir.

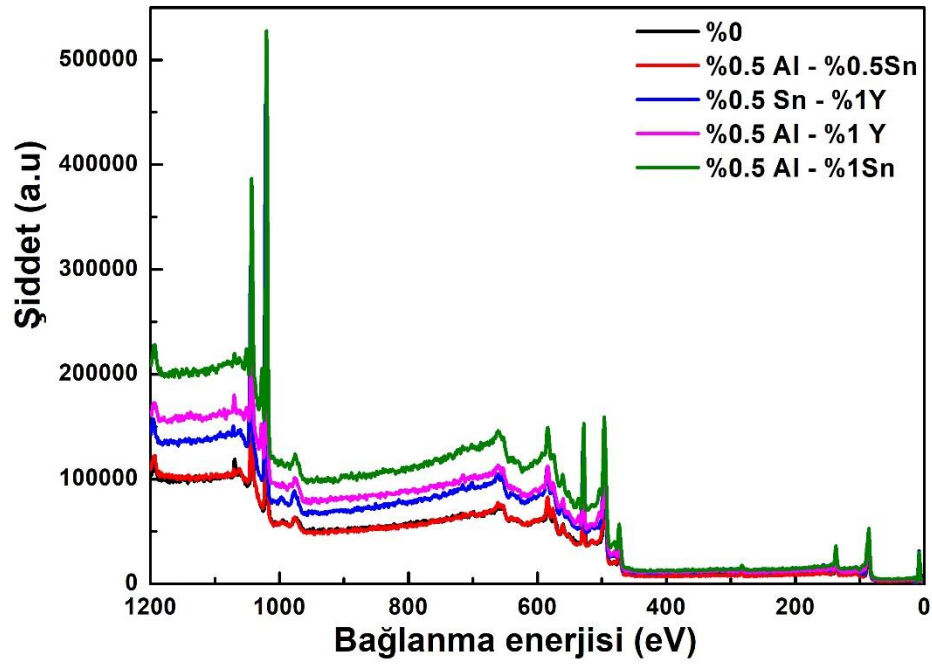
Çizelge 5.9. Eş katkılı ZnO NP'lerin kristalit bilgileri.

Katkı Oranı	Miller indisi	D (nm)	d (Å)	Kafes parametreleri (Å)
				a=b, c
%0,5 Al - %0,5 Sn	(100)	20	2,807	a = 3,241 c = 5,198
	(002)	27	2,599	
	(101)	17	2,472	
%0,5 Sn - %1 Y	(100)	22	2,807	a = 3,241 c = 5,195
	(002)	33	2,598	
	(101)	21	2,469	
%0.5 Al - %1 Y	(100)	20	2,807	a = 3,241 c = 5,196
	(002)	32	2,598	
	(101)	20	2,470	
%0,5 Al - %1 Sn	(100)	18	2,805	a = 3,239 c = 5,193
	(002)	28	2,596	
	(101)	18	2,469	

%0,5 Al ve %0,5 Sn eş katkılı olduğunda, tane boyutu 17 nm'ye düşmesiyle birlikte c eksenini boyunca az miktarda kısalma meydana gelmiştir. Tane boyutu %0,5 Sn ve %1 Y eş katkılı olduğunda 21 nm, %0,5 Al ve %1 Y eş katkılı olduğunda 20 nm, %0,5 Al ve %1 Sn eş katkılı olduğunda 18 nm olarak hesaplanmıştır. En büyük tane büyüklüğü, (101) düzleminde %0,5 Sn - %1 Y eş katkısı içeren örneklerde gözlemlenmiştir. Bu durumun, Y katkı oranı ve iyonik çapının daha büyük olmasının etkili olabileceği düşünülmektedir.

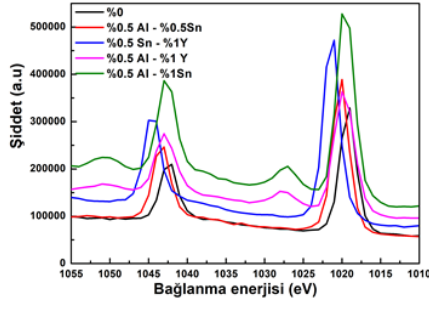
### 5.5.1.3. XPS

ZnO NP'lere Al katkısı, kimyasal bağ yapısını ve bileşimini etkiler ve bu özellikler yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Şekil 5.32 ZnO:Al NP'lerin yüzlerinde Zn, O, C, Al varlığını gösteren zirveler genel XPS spektrumunda görülmektedir.

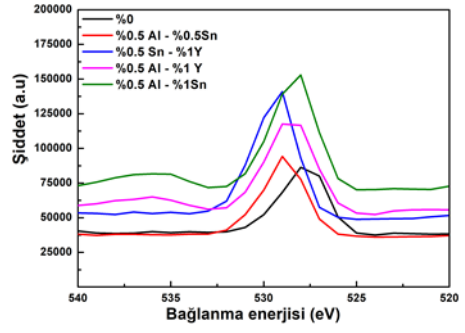


Şekil 5.32. Eş katkılı ZnO nanoparçacıklara ait XPS spektrumu.

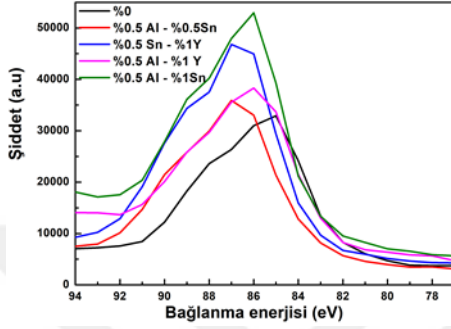
Şekil 5.33'de Zn, O, Al, Sn ve Y için yoğun piklerin olduğu XPS spektrumları verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde ilgili katkı elementinin enerji seviyelerinde değişiklik meydana getirdiği görülmektedir. Tarama aralığının geniş olması ve katkı oranlarının düşük olması nedeniyle elementel enerji seviyeleri ile ilgili net bir değerlendirmede bulunmak zordur.



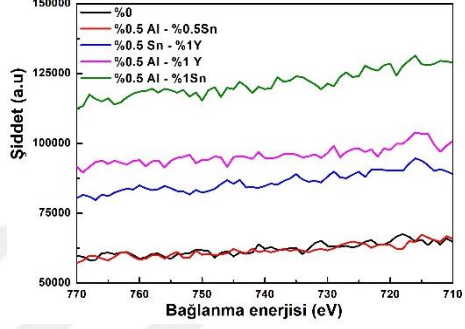
(a)



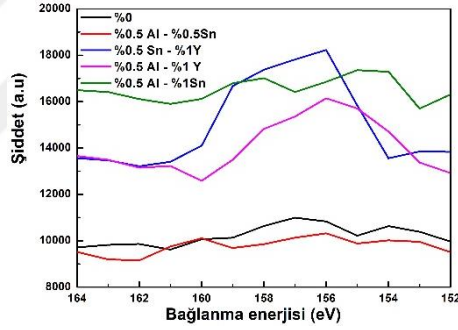
(b)



(c)



(d)

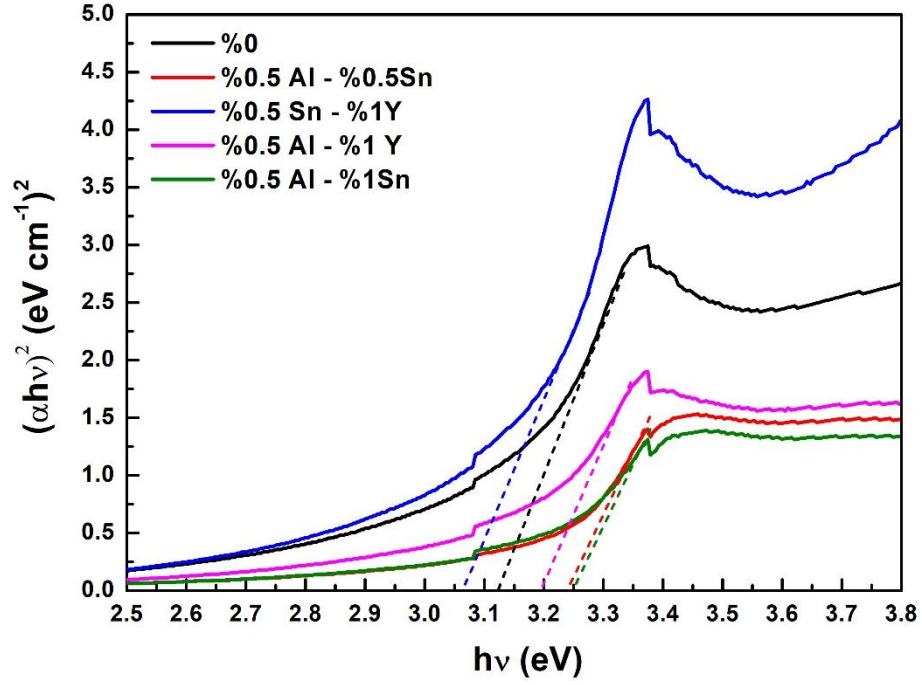


(e)

Şekil 5.33. Eş katkılı ZnO NP'lere ait (a) Zn 2p (b) O 1s (c) Al 2p (d) Sn 3p (e) Y 3d XPS spektrumu.

### 5.5.2. Optik Karakterizasyonu

Cam üzerine kaplanmış eş katkılı ZnO NP'lerinin optik absorpsiyon özelliğini belirlemek için yapılan UV-VIS spektroskopi analizi sonucunda elde edilen Tauc grafiği Şekil 5.34'te verilmiştir.

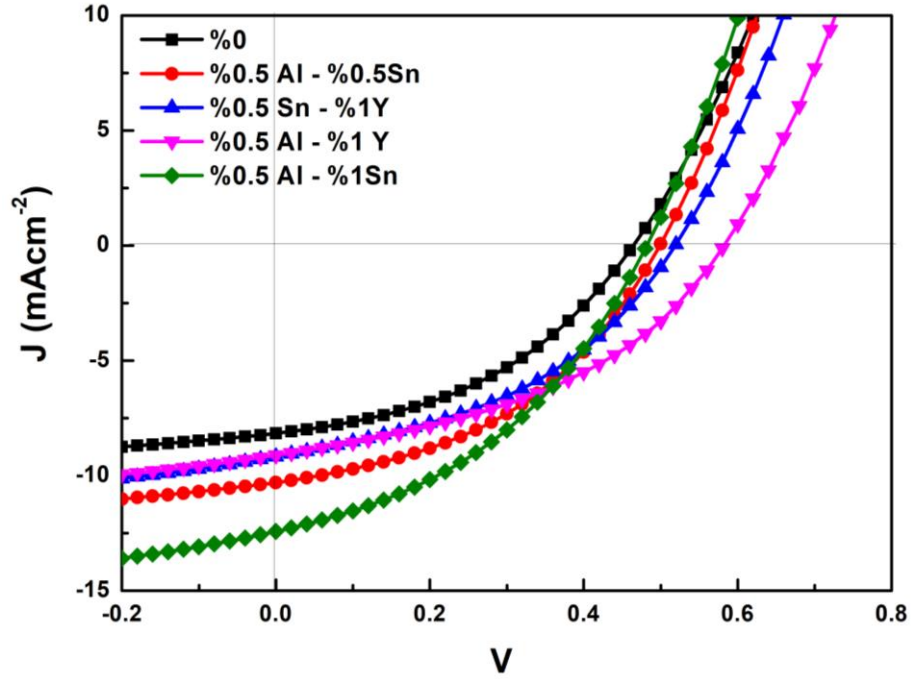


Şekil 5.34. Eş katkılı ZnO NP'lere ait Tauc grafiği.

%0,5 Al - %0,5 eş katkısı ile ZnO'ya kıyasla  $E_g$  değeri 3,24 eV'ye yükselmiştir. Bu artış, Al ve Sn eş katkısının ışığın emilimini arttırabileceğini ve güneş hücresinin genel verimliliğini arttırabileceği düşündürmektedir. %0,5 Sn - %1 Y eş katkısı, katkısız ZnO'ya kıyasla 3,07 eV olarak daha düşük bir  $E_g$  değeri göstermiştir.  $E_g$  değerindeki düşüşün sebebi, Y katkısı sebebiyle olduğu düşünülmektedir.  $E_g$  değeri %0,5 Al - %1 Y eş katkısında 3,20 eV, %0,5 Al - %1 Sn eş katkısında 3,25 eV olarak bulunmuştur. En yüksek  $E_g$  değeri %0,5 Al - %1 Sn eş katkısında gözlemlenmiştir.

### 5.5.3. Elektriksel Karakterizasyon

Eş katkılı ZnO NP'lerin ETL olarak kullanıldığı hücreler ile elde edilen J-V grafiği Şekil 5.35'te verilmiştir.



Şekil 5.35. Eş katkılı ZnO NP'ler ile üretilen ters tip OSC'lere ait akım J-V grafiği.

Çizelge 5.10'da eş katkılı ters tip OSC'lere ait performans parametreleri gösterilmiştir. %0,5 Al ve %0,5 Sn eş katkısı ile  $J_{sc}$  değeri  $10,3 \text{ mA/cm}^2$ 'ye yükselirken,  $V_{oc}$ , FF ve PCE değerleri sırasıyla %0,50 V, 0,43 ve %2,20 bulunmuştur. %0,5 Sn ve %1 Y eş katkısı,  $J_{sc}$ 'nin  $9,17 \text{ mA/cm}^2$ 'ye artmasını sağlarken,  $V_{oc}$ , FF ve PCE değerleri sırasıyla %0,51 V, 0,43 ve %1,99 bulunmuştur. %0,5 Al ve %1 Y eş katkısı,  $J_{sc}$ 'yi  $9,12 \text{ mA/cm}^2$ 'ye arttırırken,  $V_{oc}$ , FF ve PCE değerleri sırasıyla %0,58 V, 0,42 ve %2,22 bulunmuştur. %0,5 Al ve %1 Sn eş katkısı,  $J_{sc}$ 'de önemli bir artışla  $12,42 \text{ mA/cm}^2$ 'ye ulaşırken,  $V_{oc}$ , FF ve PCE değerleri sırasıyla %0,48 V, 0,40 ve %2,40 bulunmuştur. Bu sonuçlar eş katkılanın ilgili miktarları için tek katkıdan daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir. Ek olarak, eş katkılama, kısa devre akım yoğunluğu üzerinde iyileştirici bir etkiye sahiptir.

Çizelge 5.10. Eş katkılı ZnO NP'ler ile ITO/ETL/P3HT:PCBM/ $V_2O_5$ /Ag yapısında üretilen ters tip OSC'lere ait fotovoltaik performans parametreleri.

ETL	$J_{sc} (\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc} (\text{V})$	FF	PCE (%)
ZnO	8,16	0,47	0,41	1,59
%0.5 Al - %0.5 Sn katkılı ZnO	10,3	0,50	0,43	2,20
%0.5 Sn - %1 Y katkılı ZnO	9,17	0,51	0,43	1,99
%0.5 Al - %1 Y katkılı ZnO	9,12	0,58	0,42	2,22
%0.5 Al - %1 Sn katkılı ZnO	12,42	0,48	0,40	2,40

## 6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ZnO NP'ler sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve ETL olarak püskürtülerek kaplama tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Al, Sn ve Y olarak seçilen üç farklı element ile yapılan katkılamaların ZnO NP'lerin morfolojik özellikleri ve ters tip güneş hücresindeki fotovoltaiik performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. ZnO NP'lerin sentezi sırasında, üretim koşulları (molar derişimleri, karıştırma sıcaklıkları, asetik asit eklenmesi, öncü tuz) değiştirilerek NP'lerin boyutları incelenmiş ve sonuç olarak belirtilen prosedürle NP'ler elde edilmiştir. Fotovoltaiik performanslar ölçülmek üzere katman kalınlığı farklı olan filmler hazırlanmış ve 10 kat ZnO ve 30 mg/ml P3HT:PCBM kullanılmıştır. Örneklerin yapısal özellikleri SEM, EDX, XRD ve XPS kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde kullanılan tüm katkıların benzer üretim süreçlerindeki pH, sıcaklık vb. parametrelerin benzer koşullarda gerçekleştiğini parçacık şeklinde ciddi bir değişiklik meydana getirmediği görülmüştür. ZnO NP'lerin SEM görüntüleri ve XRD grafiğinden hesaplanan tane boyutları, en küçük değer %5 Al katkısı durumunda görülmüştür. Bu sonuç, ZnO katkılamasında seçilen elementin atom çapının dikkate alınması gerekli faktörlerden biri olarak değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Cam üzerine kaplanmış örneklerin optik özellikleri, UV-VIS absorbands spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Katkısız ZnO için  $E_g$  değeri 3,12 eV olarak bulunmuştur. Katkı oranı %0,5 olan Y katkısı ile elde edilen en küçük  $E_g$  değeri 2,94 eV iken, %5 Al katkısı ile elde edilen en büyük  $E_g$  değeri 3,28 eV olarak belirlenmiştir. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag yapısında üretilen ters tip OSC'ler için fotovoltaiik performans parametreleri değerlendirildiğinde, tek elementli katkılama deneyleri sonucunda en iyi PCE değeri %3,72 ile %5 Al katkısında elde edilmiştir. Sonrasında %1,95 PCE değeri ile %1 Sn ve %1,84 PCE değeri ile %0,5 Y katkıları izlemiştir. Eş katkılamaların fotovoltaiik performans parametreleri üzerindeki iyileştirici etkisi gösterilmiştir. Eş katkılamada en iyi fotovoltaiik performansı %2,40 PCE değeri ile %0,5 Al - %1 Sn katkısı göstermiştir. Eş katkılamaların kusur durumlarını azaltıp, elektron geçişini iyileştirdiği düşünülmektedir. Bilinen literatürde henüz ters tip OSC'lerde ele alınmamış olan Sn-Y eş katkısının sentezlenmesi ve kullanımı tez çalışmasının en önemli katkısıdır. %0,5 Sn ve %1 Y eş katkılama oranıyla hesaplanan

%1,99 PCE değeri, tek başına %0,5 Sn için %1,81 PCE değeri ve %1 Y için %1,78 PCE değeri ile karşılaştırıldığında, daha yüksek bir fotovoltaiik performans sergilediği bulunmuştur.

Gelecek çalışmalar, ZnO çözeltisinin homojenliğini optimize etmeye ve ITO film kaplamalarının optoelektronik uygulamalardaki performansını artırmaya odaklanabilir. ZnO çözeltilerinde homojenlik, ITO film kaplamalarının kalitesini etkileyen önemli bir faktördür. Homojen bir çözelti, nanopartiküllerin düzenli dağılımını sağlar ve tutarlı bir film kalınlığı ile kaplamayı elde etmek için önemlidir. Ayrıca, çözeltisinin homojenliği filmdeki nanopartiküllerin kristalinliğini ve yönelimini etkiler. Homojen bir çözelti elde etmek için farklı kimyasallar veya bilyalı öğütme gibi işlemler kullanılabilir. Böylece, filmin iletkenliği ve çözünürlüğü iyileştirilebilir.

OSC'ler, esnek yapısı ve hafifliği ile giyilebilir teknolojilerde kullanılması için önemli avantajlara sahiptir. Günümüzde, çevreci ve sürdürülebilir yaşamın önemi ve bu prensiplerin kentlerin inşasında göz önünde bulundurulması giderek daha fazla vurgulanmaktadır. Binaların enerji ihtiyacını OSC'ler ile karşılamak, yeşil binaların tasarımında enerji verimliliğine daha fazla dikkat edilmesine ve hem ekolojik hem de estetik açıdan daha sürdürülebilir bir çözüm sunulmasına yardımcı olabilir. OSC'lerin agrivoltaik uygulamalarda kullanılması, tarım alanlarında güneş enerjisi üretimi ve bitki büyümesini bir arada sağlayarak önemli avantajlar sunabilir. Esnek yapıları sayesinde tarım arazilerine kolayca entegre edilebilirler ve yüksek ışık geçirgenlikleri ile bitkilerin güneş ışığına erişimini engellemeden enerji üretimini gerçekleştirebilirler.

Sonuç olarak, OSC'ler geleceğin sürdürülebilir yaşamında önemli bir rol oynayacak umut vadeden bir teknolojidir. Stabilitate ve malzeme araştırmaları ışığında elde edilen sonuçlarla, OSC'lerin yaygın kullanımı önündeki engeller ortadan kalkabilir. Bu, enerji ihtiyacının çevre dostu teknolojilerle karşılanması için atılan önemli bir adım olacaktır.

## 7. KAYNAKLAR

- [1] A. Kızılcın, “Hidroelektrik santrallerinde yıllık enerji üretiminin emisyon salınımı farklılıkları açısından biyoenerji ile karşılaştırılması ve küresel ısınmaya olan etkileri,” Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye 2023.
- [2] A. Kösemen, “Yarı iletken metal oksit nanoyapıların üretimi, karakterizasyonu ve ters hibrit güneş piline uygulamaları,” Doktora tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 2016.
- [3] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, ve Y. Li, “Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors,” *Solid State Ionics*, vol. 360, ss. 115544, 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115544.
- [4] J. T. Carvalho vd., “Fully Printed Zinc Oxide Electrolyte-Gated Transistors on Paper,” *Nanomaterials*, c. 9, sayı 2, Art. no. 2, 2019, doi: 10.3390/nano9020169.
- [5] A. Wibowo vd., “ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications,” *RSC Advances*, c. 10, sayı 70, ss. 42838–42859, 2020, doi: 10.1039/D0RA07689A.
- [6] Q. Peng, Y. Qin “ZnO Nanowires and Their Application for Solar Cells” in *Nanowires - Implementations and Applications*, doi: 10.5772/17923.
- [7] R. Rasmidi, M. Duinong, ve F. P. Chee, “Radiation damage effects on zinc oxide (ZnO) based semiconductor devices– a review,” *Radiation Physics and Chemistry*, c. 184, p. 109455, 2021, doi: 10.1016/j.radphyschem.2021.109455.
- [8] O. Bondarenko, K. Juganson, A. Ivask, K. Kasemets, M. Mortimer, ve A. Kahru, “Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review,” *Arch Toxicol*, c. 87, sayı 7, ss. 1181–1200, 2013, doi: 10.1007/s00204-013-1079-4.
- [9] S. Gharpure ve B. Ankamwar, “Synthesis and Antimicrobial Properties of Zinc Oxide Nanoparticles,” *j nanosci nanotechnol*, c. 20, sayı 10, ss. 5977–5996, 2020, doi: 10.1166/jnn.2020.18707.
- [10] M. F. Khan vd., “Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics,” *Sci Rep*, c. 6, ss. 27689, 2016, doi: 10.1038/srep27689.
- [11] R. S. Koster, C. M. Fang, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, ve M. A. van Huis, “Stabilization of Rock Salt ZnO Nanocrystals by Low-Energy Surfaces and Mg Additions: A First-Principles Study,” *J. Phys. Chem. C*, c. 119, sayı 10, ss. 5648–5656, 2015, doi: 10.1021/jp511503b.

- [12] A. P. Uthirakumar, "Fabrication of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells," in *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, IntechOpen, 2011. doi: 10.5772/19459.
- [13] "General Properties of ZnO," in *Zinc Oxide*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, ss. 1–76. doi: 10.1002/9783527623945.ch1.
- [14] V. A. Coleman ve C. Jagadish, "Chapter 1 - Basic Properties and Applications of ZnO," in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, C. Jagadish and S. Pearton, Eds., Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006, ss. 1–20. doi: 10.1016/B978-008044722-3/50001-4.
- [15] D. Vogel, P. Krüger, ve J. Pollmann, "Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors," *Phys. Rev. B*, c. 54, sayı 8, ss. 5495–5511, Aug. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.5495.
- [16] S. Öztürk, "ZnO nanohetero yapıli malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarının incelenmesi," Doktora tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü/ Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 2014.
- [17] G. Ahmed, W. S. Mohamed, M. F. Hasaneen, H. M. Ali, ve E. M. M. Ibrahim, "Optical, structural, electrical and photocatalytic properties of aluminum doped zinc oxide nanostructures," *Optical Materials*, c. 140, ss. 113880, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.optmat.2023.113880.
- [18] Siswanto, N. T. Rochman, ve P. R. Akwalia, "Fabrication and characterization of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticle by sol-gel method," *J. Phys.: Conf. Ser.*, c. 853, p. 012041, May 2017, doi: 10.1088/1742-6596/853/1/012041.
- [19] V. R. Venu Gopal, S. Kamila, "Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study," *Appl Nanosci*, vol. 7, ss. 75–82, 2017, doi: 10.1007/s13204-017-0553-3.
- [20] M. A. Moghri Moazzen, S. M. Borghei, ve F. Taleshi, "Change in the morphology of ZnO nanoparticles upon changing the reactant concentration," *Appl Nanosci*, c. 3, sayı 4, ss. 295–302, 2013, doi: 10.1007/s13204-012-0147-z.
- [21] Chia-Chang Lin, Yi-Cheng You, "Mass-production of ZnO nanoparticles by precipitation in a rotating packed bed: effect of zinc salt," *Journal of Materials Research and Technology*, c. 9, sayı 4, ss. 8451–8458, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.05.040.
- [22] N. V. Mantzaris, "Liquid-phase synthesis of nanoparticles: Particle size distribution dynamics and control," *Chemical Engineering Science*, c. 60, sayı 17, ss. 4749–4770, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.ces.2005.04.012.
- [23] A. C. Pierre, "Applications of Sol-Gel Processing," in *Introduction to Sol-Gel Processing*, A. C. Pierre, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2020, ss. 597–685. doi: 10.1007/978-3-030-38144-8\_14.
- [24] M. Parashar, V. K. Shukla, and R. Singh, "Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications," *J Mater Sci: Mater Electron*, c. 31, sayı 5, ss. 3729–3749, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02994-8.

- [25] A. A. Al-luhaibi ve R. K. Sendi, "Synthesis, potential of hydrogen activity, biological and chemical stability of zinc oxide nanoparticle preparation by sol-gel: A review," *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, c. 15, sayı 3, ss. 238–254, 2022, doi: 10.1016/j.jrras.2022.07.008.
- [26] D. Bokov vd. "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application," *Advances in Materials Science and Engineering*, c. 2021, ss. e5102014, 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.
- [27] C. Dhand vd., "Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview," *RSC Adv.*, c. 5, sayı 127, ss. 105003–105037, 2015, doi: 10.1039/C5RA19388E.
- [28] R. A. Ismail, A. K. Ali, M. M. Ismail, ve K. I. Hassoon, "Preparation and characterization of colloidal ZnO nanoparticles using nanosecond laser ablation in water," *Appl Nanosci*, c. 1, sayı 1, ss. 2011, doi: 10.1007/s13204-011-0006-3.
- [29] I. Hussain, N. B. Singh, A. Singh, H. Singh, ve S. C. Singh, "Green synthesis of nanoparticles and its potential application," *Biotechnol Lett*, c. 38, sayı 4, ss. 545–560, 2016, doi: 10.1007/s10529-015-2026-7.
- [30] S. T. Karam ve A. F. Abdulrahman, "Green Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles by Using Thyme Plant Leaf Extract," *Photonics*, c. 9, sayı 8, Art. no. 8, 2022, doi: 10.3390/photonics9080594.
- [31] R. K. Das vd. "Biological synthesis of metallic nanoparticles: plants, animals and microbial aspects," *Nanotechnol. Environ. Eng.*, c. 2, sayı 1, ss. 18, 2017, doi: 10.1007/s41204-017-0029-4.
- [32] I.-M. Chung, I. Park, K. Seung-Hyun, M. Thiruvengadam, ve G. Rajakumar, "Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications," *Nanoscale Res Lett*, c. 11, sayı 1, ss. 40, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1257-4.
- [33] S. Naghdi, K. Y. Rhee, D. Hui, ve S. J. Park, "A Review of Conductive Metal Nanomaterials as Conductive, Transparent, and Flexible Coatings, Thin Films, and Conductive Fillers: Different Deposition Methods and Applications," *Coatings*, c. 8, sayı 8, Art. no. 8, 2018, doi: 10.3390/coatings8080278.
- [34] V. Chernikova, O. Shekhah, ve M. Eddaoudi, "Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 8, sayı 31, ss. 20459–20464, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04701.
- [35] R. Ramos-Hernández, E. Pérez-Gutiérrez, F. D. Calvo, M. F. Beristain, M. Cerón, ve M. J. Percino, "Solvent Effect on Small-Molecule Thin Film Formation Deposited Using the Doctor Blade Technique," *Coatings*, c. 13, sayı 2, ss. 425, 2023, doi: 10.3390/coatings13020425.
- [36] R. Abbel, Y. Galagan, ve P. Groen, "Roll-to-Roll Fabrication of Solution Processed Electronics," *Advanced Engineering Materials*, c. 20, sayı 8, p. 1701190, 2018, doi: 10.1002/adem.201701190.

- [37] A. W. Jansons, K. M. Koskela, B. M. Crockett, ve J. E. Hutchison, “Transition Metal-Doped Metal Oxide Nanocrystals: Efficient Substitutional Doping through a Continuous Growth Process,” *Chemistry of Materials*, c. 29, sayı 19, ss. 8167-8176, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02176.
- [38] A. Kawano vd. “Superconductor-to-insulator transition in boron-doped diamond films grown using chemical vapor deposition,” *Phys. Rev. B*, c. 82, sayı 8, ss. 085318, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.085318.
- [39] H. Saadi, F. I. H. Rhouma, Z. Benzarti, Z. Bougrioua, S. Guermazi, ve K. Khirouni, “Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnO nanopowders,” *Materials Research Bulletin*, c. 129, ss. 110884, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110884.
- [40] S. Hamdi, H. Smaoui, S. Guermazi, G. Leroy, ve B. Duponchel, “Enhancing the structural, optical and electrical conductivity properties of ZnO nanopowders through Dy doping,” *Inorganic Chemistry Communications*, c. 144, ss. 109819, 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109819.
- [41] B. Cieniek, I. Stefaniuk, I. Virt, R. V. Gamernyk, ve I. Rogalska, “Zinc–Cobalt Oxide Thin Films: High Curie Temperature Studied by Electron Magnetic Resonance,” *Molecules*, c. 27, sayı 23, Art. no. 23, 2022, doi: 10.3390/molecules27238500.
- [42] S. Kumar, V. Singh, ve A. Tanwar, “Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Ag-doped ZnO nanoparticles,” *J Mater Sci: Mater Electron*, c. 27, sayı 2, ss. 2166–2173, 2016, doi: 10.1007/s10854-015-4227-1.
- [43] A. Banik, U. S. Shenoy, S. Saha, U. V. Waghmare, ve K. Biswas, “High Power Factor and Enhanced Thermoelectric Performance of SnTe-AgInTe<sub>2</sub>: Synergistic Effect of Resonance Level and Valence Band Convergence,” *J. Am. Chem. Soc.*, c. 138, sayı 39, ss. 13068–13075, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b08382.
- [44] V. Malkov, V. Strelakovsky, A. Malkov, O. Malkov, ve V. Puchin, “Evolution of formation of interblock boundaries in nanothin selenium crystals,” *Acta Cryst A*, c. 66, sayı a1, Art. no. a1, 2010, doi: 10.1107/S0108767310093141.
- [45] S. Y. Bae, C. W. Na, J. H. Kang, ve J. Park, “Comparative Structure and Optical Properties of Ga-, In-, and Sn-Doped ZnO Nanowires Synthesized via Thermal Evaporation,” *J. Phys. Chem. B*, c. 109, sayı 7, ss. 2526–2531, 2005, doi: 10.1021/jp0458708.
- [46] X. Wu, Z. Wei, L. Zhang, X. Wang, H. Yang, ve J. Jiang, “Optical and Magnetic Properties of Fe Doped ZnO Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Synthesis,” *Journal of Nanomaterials*, c. 2014, ss. e792102, 2014, doi: 10.1155/2014/792102.
- [47] L. Xu ve X. Li, “Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method,” *Journal of Crystal Growth*, c. 312, sayı 6, ss. 851–855, 2010, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.12.062.
- [48] V. Mihalache, C. Negrila, V. Bercu, M. Secu, E. Vasile, ve G. E. Stan, “Effect of dilute doping and non-equilibrium synthesis on the structural, luminescent and

- magnetic properties of nanocrystalline Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O (x = 0.0025 – 0.03),” *Materials Research Bulletin*, c. 115, ss. 37–48, 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2019.03.001.
- [49] M. J. Rivera vd., “Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts,” *Thin Solid Films*, c. 605, ss. 108–115, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.11.053.
- [50] F. Maldonado ve A. Stashans, “Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, c. 71, sayı 5, ss. 784–787, 2010, doi: 10.1016/j.jpcs.2010.02.001.
- [51] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, ve F. Yakuphanoglu, “The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method,” *J Mater Sci: Mater Electron*, c. 19, sayı 8, ss. 704–708, 2008, doi: 10.1007/s10854-007-9386-2.
- [52] J. Wei, Z. Yin, S.-C. Chen, ve Q. Zheng, “Low-Temperature Solution-Processed Zinc Tin Oxide Film as a Cathode Interlayer for Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 9, sayı 7, ss. 6186–6193, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b13724.
- [53] D. A. Oeba ve C. O. Mosiori, “Electrical and Optical Properties of Boron Doped Zinc Oxide Thin-film Deposited by Metal-organic Chemical Vapour Deposition for Photovoltaic Application,” *Physical Science International Journal*, ss. 48–55., 2022, doi: 10.9734/psij/2022/v26i7756.
- [54] F. Wall, “Rare Earth Elements,” in *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*, D. Alderton and S. A. Elias, Eds., Oxford: Academic Press, 2021, ss. 680–693. doi: 10.1016/B978-0-08-102908-4.00101-6.
- [55] E. Asikuzun, O. Ozturk, L. Arda, ve C. Terzioglu, “Microstructural and electrical characterizations of transparent Er-doped ZnO nano thin films prepared by sol–gel process,” *J Mater Sci: Mater Electron*, c. 28, sayı 19, ss. 14314–14322, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7291-x.
- [56] G. Gottardi vd., “Effect of Nd<sup>3+</sup> incorporation on the microstructure and chemical structure of RF sputtered ZnO thin films,” *Materials Science and Engineering: B*, c. 178, sayı 9, ss. 609–616, 2013, doi: 10.1016/j.mseb.2012.12.013.
- [57] J. Petersen vd., “Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering,” *Journal of Applied Physics*, c. 107, sayı 12, ss. 123522, 2010, doi: 10.1063/1.3436628.
- [58] M. Isik ve N. M. Gasanly, “Gd-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and thermoluminescence properties,” *Journal of Luminescence*, c. 207, ss. 220–225, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jlum.2018.11.022.
- [59] N. F. Djaja ve R. Saleh, “Characteristics and Photocatalytic Activities of Ce-Doped ZnO Nanoparticles,” *MSA*, c. 04, sayı 02, ss. 145–152, 2013, doi: 10.4236/msa.2013.42017.
- [60] M. Hoshino, K. Sanematsu, ve Y. Watanabe, “Chapter 279 - REE Mineralogy and

- Resources,” in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, B. Jean-Claude and P. Vitalij K., Eds., in Including Actinides, c. 49. Elsevier, 2016, ss. 129–291. doi: 10.1016/bs.hpcr.2016.03.006.
- [61] A. Toghan, A. Modwi, A. M. Mostafa, A. I. Alakhras, M. Khairy, ve K. K. Taha, “Insight of yttrium doping on the structural and dielectric characteristics of ZnO nanoparticles,” *J Mater Sci: Mater Electron*, c. 33, sayı 23, ss. 18167–18179, 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08673-0.
- [62] B. Yahmadi, O. Kamoun, B. Alhalaili, S. Alleg, R. Vidu, ve N. Kamoun Turki, “Physical Investigations of (Co, Mn) Co-Doped ZnO Nanocrystalline Films,” *Nanomaterials*, c. 10, sayı 8, ss. 1507, 2020, doi: 10.3390/nano10081507.
- [63] N. Han vd., “Sn and Y co-doped BaCo<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> cathodes with enhanced oxygen reduction activity and CO<sub>2</sub> tolerance for solid oxide fuel cells,” *Chinese Chemical Letters*, c. 33, sayı 5, ss. 2658–2662, 2022, doi: 10.1016/j.ccl.2021.09.100.
- [64] P. C. Dastoor ve W. J. Belcher, “How the West was Won? A History of Organic Photovoltaics,” *Substantia*, ss. 99-110, N2019, doi: 10.13128/SUBSTANTIA-612.
- [65] “Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current\*,” *Nature* c. 7, sayı 303 (1873), doi: 10.1038/007303e0.
- [66] W. G. Adams, R. E. Day, “The action of light on selenium”, doi: 10.1098/rsp.1876.0024.
- [67] C. E. Fritts, “On the fritts selenium cells and batteries,” *Journal of the Franklin Institute*, c. 119, sayı 3, ss. 221–232, 1885, doi: 10.1016/0016-0032(85)90426-0.
- [68] D. M. Chapin, C. S. Fuller, ve G. L. Pearson, “A New Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,” *Journal of Applied Physics*, c. 25, sayı 5, ss. 676–677, 1954, doi: 10.1063/1.1721711.
- [69] G. A. Chamberlain, “Organic solar cells: A review,” *Solar Cells*, c. 8, sayı 1, ss. 47–83, 1983, doi: 10.1016/0379-6787(83)90039-X.
- [70] B. R. Weinberger, M. Akhtar, ve S. C. Gau, “Polyacetylene photovoltaic devices,” *Synthetic Metals*, c. 4, sayı 3, ss. 187–197, 1982, doi: 10.1016/0379-6779(82)90012-1.
- [71] S. Glenis, G. Tourillon, ve F. Garnier, “Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene,” *Thin Solid Films*, c. 139, sayı 3, ss. 221–231, 1986, doi: 10.1016/0040-6090(86)90053-2.
- [72] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, c. 48, sayı 2, ss. 183–185, 1986, doi: 10.1063/1.96937.
- [73] S. Kumar, M. Nehra, A. Deep, D. Kedia, N. Dilbaghi, ve K.-H. Kim, “Quantum-sized nanomaterials for solar cell applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 73, ss. 821–839, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.172.

- [74] J. Pastuszak ve P. Węgierek, “Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development,” *Materials (Basel)*, c. 15, sayı 16, ss. 5542, Aug. 2022, doi: 10.3390/ma15165542.
- [75] M. Mrinalini, N. Islavath, S. Prasanthkumar, ve L. Giribabu, “Stipulating Low Production Cost Solar Cells All Set to Retail...!,” *The Chemical Record*, c. 19, sayı 2–3, ss. 661–674, 2019, doi: 10.1002/tcr.201800106.
- [76] M. Ghorab, A. Fattah, ve M. Joodaki, “Fundamentals of organic solar cells: A review on mobility issues and measurement methods,” *Optik*, c. 267, ss. 169730, 2022, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.169730.
- [77] N. Adhikari, D. Khatiwada, A. Dubey, ve Q. Qiao, “Device and morphological engineering of organic solar cells for enhanced charge transport and photovoltaic performance,” *Journal of Photonics for Energy*, c. 5, ss. 057207, 2015, doi: 10.1117/1.JPE.5.057207.
- [78] H. Hoppe ve N. S. Sariciftci, “Organic solar cells: An overview,” *J. Mater. Res.*, c. 19, sayı 7, ss. 1924–1945, 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0252.
- [79] T. Xu ve Q. Qiao, “Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, c. 4, ss. 2700–2720, 2011, doi: 10.1039/C0EE00632G.
- [80] N. K. Elumalai, C. Vijila, R. Jose, A. Uddin, ve S. Ramakrishna, “Metal oxide semiconducting interfacial layers for photovoltaic and photocatalytic applications,” *Mater Renew Sustain Energy*, c. 4, sayı 3, ss. 11, 2015, doi: 10.1007/s40243-015-0054-9.
- [81] A. Uddin, “Chapter 2 - Organic solar cells,” in *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells*, Md. Akhtaruzzaman and V. Selvanathan, Eds., in *Solar Cell Engineering*. Academic Press, 2022, ss. 25–55. doi: 10.1016/B978-0-323-85529-7.00006-2.
- [82] C. Dyer-Smith ve J. Nelson, “Chapter ID-2 - Organic Solar Cells,” in *Solar Cells (Second Edition)*, A. McEvoy, L. Castañer, and T. Markvart, Eds., Elsevier, 2013, ss. 443–466. doi: 10.1016/B978-0-12-386964-7.00014-7.
- [83] M. K. Siddiki, J. Li, D. Galipeau, ve Q. Qiao, “A review of polymer multijunction solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, c. 3, sayı 7, p. 867, 2010, doi: 10.1039/b926255p.
- [84] G. S. Muhammed ve G. S. Muhammed, *Mechanism for Flexible Solar Cells*. IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.93818.
- [85] K. S. Santhoshi Kiran, V. Preethi, ve S. Kumar, “A brief review of organic solar cells and materials involved in its fabrication,” *Materials Today: Proceedings*, c. 56, ss. 3826–3829, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.205.
- [86] X. Zeng, N. Su, ve P. Wu, “The Structure Design and Photoelectric Properties of Wideband High Absorption Ge/GaAs/P3HT:PCBM Solar Cells,” *Micromachines*, c. 13, sayı 3, ss. 349, 2022, doi: 10.3390/mi13030349.

- [87] I. Ullah, S. K. Shah, S. Wali, K. Hayat, S. A. Khattak, ve A. Khan, “Enhanced efficiency of organic solar cells by using ZnO as an electron-transport layer,” *Mater. Res. Express*, c. 4, sayı 12, ss. 125505, 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa9dc9.
- [88] Y. Liu vd., “Self-Assembled Biomolecule Interlayer for Enhanced Efficiency and Stability of Inverted Organic Solar Cells,” *ACS Materials Lett.*, c. 5, sayı 2, ss. 321–329, 2023, doi: 10.1021/acsmaterialslett.2c01034.
- [89] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, ve A. J. Heeger, “Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer,” *Adv. Mater.*, c. 23, sayı 14, ss. 1679–1683, 2011, doi: 10.1002/adma.201004301.
- [90] B. Qi ve J. Wang, “Fill factor in organic solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 15, sayı 23, ss. 8972, 2013, doi: 10.1039/c3cp51383a.
- [91] V. V. Brus vd., “Balance Between Light Absorption and Recombination Losses in Solution-Processed Small Molecule Solar Cells with Normal or Inverted Structures,” *Advanced Energy Materials*, c. 8, sayı 29, ss. 1801807, 2018, doi: 10.1002/aenm.201801807.
- [92] M. J. Husen, F. G. Aga, ve S. T. Dibaba, “Theoretical Performance Analysis of Inverted P3HT: PCBM Based Bulk Hetero-Junction Organic Solar Cells through Simulation,” *Advances in Materials Science and Engineering*, c. 2023, ss. e4204298, 2023, doi: 10.1155/2023/4204298.
- [93] N. Camaioni vd., “Polymer Solar Cells with Active Layer Thickness Compatible with Scalable Fabrication Processes: A Meta-Analysis,” *Advanced Materials*, c. 35, sayı 8, ss. 2210146, 2023, doi: 10.1002/adma.202210146.
- [94] Y. Zhang, X. Li, T. Dai, D. Xu, J. Xi, ve X. Chen, “Charge transport and extraction of PTB7:PC71BM organic solar cells: effect of film thickness and thermal-annealing,” *RSC Adv.*, c. 9, sayı 43, ss. 24895–24903, 2019, doi: 10.1039/C9RA02877C.
- [95] K. O. Sylvester-Hvid, T. Ziegler, M. K. Riede, N. Keegan, M. Niggemann, ve A. Gombert, “Analyzing poly(3-hexyl-thiophene):1-(3-methoxy-carbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C61 bulk-heterojunction solar cells by UV-visible spectroscopy and optical simulations,” *Journal of Applied Physics*, c. 102, sayı 5, ss. 054502, 2007, doi: 10.1063/1.2775219.
- [96] A. Armin vd., “Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Electro-Optical Cavity Considerations,” *ACS Photonics*, c. 1, sayı 3, ss. 173–181, 2014, doi: 10.1021/ph400044k.
- [97] W. Gao vd., “Thick-Film Organic Solar Cells Achieving over 11% Efficiency and Nearly 70% Fill Factor at Thickness over 400 nm,” *Advanced Functional Materials*, c. 30, sayı 10, ss. 1908336, 2020, doi: 10.1002/adfm.201908336.
- [98] X. Yang vd., “Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells,” *Nano Lett.*, c. 5, sayı 4, ss. 579–583, 2005, doi: 10.1021/nl048120i.

- [99] M. Chen vd., “X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films,” *Applied Surface Science*, c. 158, sayı 1, ss. 134–140, 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00601-7.
- [100] S. Das ve T. L. Alford, “Optimization of the zinc oxide electron transport layer in P3HT:PC61BM based organic solar cells by annealing and yttrium doping,” *RSC Adv.*, c. 5, sayı 57, ss. 45586–45591, 2015, doi: 10.1039/C5RA05258K.
- [101] T. P. Chou, Q. Zhang, G. E. Fryxell, ve G. Z. Cao, “Hierarchically Structured ZnO Film for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Energy Conversion Efficiency,” *Adv. Mater.*, c. 19, sayı 18, ss. 2588–2592, 2007, doi: 10.1002/adma.200602927.
- [102] S. C. Navale, V. Ravi, ve I. S. Mulla, “Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, c. 139, sayı 2, ss. 466–470, 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.03.068.
- [103] P. Bindu ve S. Thomas, “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis,” *J Theor Appl Phys*, c. 8, sayı 4, ss. 123–134, 2014, doi: 10.1007/s40094-014-0141-9.
- [104] M. Sh. Abdel-wahab, A. Jilani, I. S. Yahia, ve A. A. Al-Ghamdi, “Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis,” *Superlattices and Microstructures*, c. 94, ss. 108–118, 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2016.03.043.
- [105] A. Akdağ vd., “Structural and Morphological Properties of Al doped ZnO Nanoparticles,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, c. 707, sayı 1, ss. 012020, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/707/1/012020.
- [106] O. Baka, L. Mentar, M. R. Khelladi, ve A. Azizi, “Growth and properties of electrodeposited transparent Al-doped ZnO nanostructures,” *Journal of the Korean Physical Society*, c. 67, sayı 12, ss. 2011–2014, 2015, doi: 10.3938/jkps.67.2011.
- [107] R. S. Ingale, P. B. Koli, S. G. Shinde, K. A. Khamkar, S. A. Ahire, ve I. J. Patil, “The Al<sup>3+</sup> doped modified ZnO sensor material: Fabrication, characterization and gas sensing characteristics of some environmental pollutant and greenhouse gases,” *J. Phys.: Conf. Ser.*, c. 2426, sayı 1, ss. 012050, 2023, doi: 10.1088/1742-6596/2426/1/012050.
- [108] A. Ievtushenko vd., “Behavior of Al Impurity in ZnO Films: Influence of Al-Level Doping on Structure, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Transport Properties,” *physica status solidi (a)*, c. 220, sayı 2, ss. 2200523, 2023, doi: 10.1002/pssa.202200523.
- [109] A. S. Ahmed, M. Shafeeq M., M. L. Singla, S. Tabassum, A. H. Naqvi, and A. Azam, “Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Journal of Luminescence*, c. 131, sayı 1, ss. 1–6, 2011, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.07.017.
- [110] N. Ahammed, M. S. Hassan, ve M. Hassan, “Effects of aluminum (Al) incorporation on structural, optical and thermal properties of ZnO nanoparticles,” *Materials Science-Poland*, c. 36, sayı 3, ss. 419–426, 2018, doi: 10.1515/msp-2018-0018.

- [111] H. Kumar ve R. Rani, “Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route,” *ILCPA*, c. 19, ss. 26–36, 2013, doi: 10.56431/p-q38442.
- [112] S. Agrawal, A. Parveen, ve A. Azam, “Structural, electrical, and optomagnetic tweaking of Zn doped  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-\delta}$  nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, c. 414, ss. 144–152, 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.04.059.
- [113] S. Jauhar, J. Singh, K. Chandra, S. Bansal, ve S. Singhal, “Structural, morphological, magnetic and optical properties of chromium substituted strontium ferrites,  $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  and  $2.5$ ) annealed with potassium halides,” *Powder Technology*, c. 212, sayı 1, ss. 193–197, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2011.05.014.
- [114] A. Shah vd., “The role of Al doping on ZnO nanowire evolution and optical band gap tuning,” *Appl. Phys. A*, c. 125, sayı 10, ss. 713, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3005-y.
- [115] S. K. Swami, J. I. Khan, V. Dutta, J. Lee, F. Laquai, ve N. Chaturvedi, “Spray-Deposited Aluminum-Doped Zinc Oxide as an Efficient Electron Transport Layer for Inverted Organic Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, c. 6, sayı 5, ss. 2906–2913, Mar. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c03858.
- [116] M. Jung, S. Kim, ve S. Ju, “Enhancement of green emission from Sn-doped ZnO nanowires,” *Optical Materials*, c. 33, sayı 3, ss. 280–283, 2011, doi: 10.1016/j.optmat.2010.08.029.
- [117] A. Mallick, S. Sarkar, T. Ghosh, ve D. Basak, “An insight into doping mechanism in Sn–F co-doped transparent conducting ZnO films by correlating structural, electrical and optical properties,” *Journal of Alloys and Compounds*, c. 646, ss. 56–62, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.070.
- [118] N. Al Armouzi vd., “Effects of Sn Doping on Properties of Multilayered ZnO Films Deposited by Spin Coating/Sol–Gel Method,” *JOM*, c. 73, sayı 1, ss. 411–419, 2021, doi: 10.1007/s11837-020-04492-y.
- [119] N. Venkatesh, S. Aravindan, K. Ramki, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, ve P. Sakthivel, “Sunlight-driven enhanced photocatalytic activity of bandgap narrowing Sn-doped ZnO nanoparticles,” *Environ Sci Pollut Res*, c. 28, sayı 13, ss. 16792–16803, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11763-3.
- [120] F. Z. Bedia, A. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, ve B. Benyoucef, “Structural, Optical and Electrical Properties of Sn-doped Zinc Oxide Transparent Films Interesting for Organic Solar Cells (OSCs),” *Energy Procedia*, c. 74, ss. 539–546, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.745.
- [121] S. W. Xue vd., “Effects of annealing on optical properties of Zn-implanted ZnO thin films,” *Journal of Alloys and Compounds*, c. 458, sayı 1, ss. 569–573, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.239.
- [122] A. S. Ismail vd., “Modulation of Sn concentration in ZnO nanorod array: intensification on the conductivity and humidity sensing properties,” *J Mater Sci:*

*Mater Electron*, c. 29, sayı 14, ss. 12076–12088, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9314-7.

- [123] S. Heo vd., “Effects of Y contents on surface, structural, optical, and electrical properties for Y-doped ZnO thin films,” *Thin Solid Films*, c. 558, ss. 27–30, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.025.
- [124] P. Kumar, V. Singh, V. Sharma, G. Rana, H. K. Malik, ve K. Asokan, “Investigation of phase segregation in yttrium doped zinc oxide,” *Ceramics International*, c. 41, sayı 5, Part B, ss. 6734–6739, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.117.



# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Keziban GEGİN

Yabancı Dili : İngilizce

## ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Bütünleşik Doktora	Elektrik-Elektronik Müh.	Düzce Üniversitesi	2023
Lisans	Enerji Sistemleri Müh.	Erciyes Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Tokat İMKB Anadolu Öğretmen Lisesi	2011