



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnO TABANLI DOĞAL BOYAR MADDELİ
GÜNEŞ PİLİ YAPIMI**

AYÇA KUDRET

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2011

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO TABANLI DOĞAL BOYAR MADDELİ
GÜNEŞ PİLİ YAPIMI

AYÇA KUDRET

Bu tez,
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2011

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ayça KUDRET tarafından hazırlanan “ ZnO Tabanlı Doğal Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 11 / 01 / 2011 tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ümit ALVER (DANIŞMAN)

Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Şükrü KARATAŞ (ÜYE)

Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Mustafa DOLAZ (ÜYE)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.....
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ayça KUDRET

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

**ZnO TABANLI DOĞAL BOYAR MADDELI GÜNEŞ PİLİ YAPIMI
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

AYÇA KUDRET

ÖZ

Bu tez çalışmasında, kara havuçtan (*Daucuscarota L.*) elde edilen doğal boyar maddesi kullanılarak ZnO tabanlı boyar maddeli güneş pili (BMGP) elde edildi. Yarıiletken ZnO tozları çinko nitrat ve hekzametilen tetramin içeren etanol su karışımından hidrotermal metotla üretildi. Elde edilen ZnO tozları SnO₂:F kaplı camlar üzerine sıvama yöntemi ile kaplanarak ZnO filmler elde edildi. Pil yapımında karşıt elektrot olarak platin kaplı FTO kullanıldı. Elektrolit sıvısı KI, I₂ ve etilen glikol çözeltisinin karışımından hazırlandı. Etanol konsantrasyonuna bağlı olarak pillerin akım-gerilim (I-V) karakteristiği güneş simülatörü kullanılarak ölçüldü. I-V ölçümlerinden elde edilen grafik yardımıyla güneş pillerinin verimi hesaplandı. Elde edilen güneş pillerinin verimliliğinin etanol konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: ZnO, FTO, Boyar Maddeli Güneş Pili, Kara Havuç.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, OCAK / 2011

Danışman: Doç. Dr. Ümit ALVER

Sayfa sayısı: 68

**FABRICATION OF ZnO BASED DYE-SENSITIZED SOLAR CELL
(M.Sc. THESIS)**

AYÇA KUDRET

ABSTRACT

In this study, ZnO based dye sensitized solar cell (DSSC) are fabricated by using juice of black carrot (*Daucuscarota L.*). ZnO semiconductor powders were synthesized by hydrothermal method using ethanol-water mixture solution of zinc nitrate and hexamethylenetetramine. The obtained ZnO powders used a working electrode are obtained on the conductive SnO₂:F glass substrate by screen printing technique. In the cell assemble platinum coated electrode are used as a counter electrode. The electrolyte solution is a mixture of KI, I₂ and ethylene glycol solution. The current-voltage (I-V) characteristics are measured as a function of ethanol concentration by using a solar simulator. The efficiencies of DSSC are obtained by using the I-V plots. It is observed that efficiencies of the obtained cells changes with ethanol concentration in aqueous solution.

Key Words: ZnO, FTO, Dye Sensitized Solar Cell, Black Carrot.

Kahramanmaraş Sutcu Imam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Physics, JANUARY / 2011

Supervisor: Associate Prof. Ümit ALVER

Page number: 68

ZnO TABANLI DOĞAL BOYAR MADDELİ GÜNEŞ PİLİ YAPIMI

ÖZET

Bu çalışmada, kara havuçtan (*Daucuscarota L.*) elde edilen doğal boyar maddeler kullanılarak ZnO tabanlı boyar maddeli güneş pili (BMGP) elde edildi. Altlık olarak kullanılan SnO₂:F kaplı camlar (FTO) kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edildi. Yarıiletken ZnO tozları çinko nitrat tuzu ve hexametilen tetraamin'den hidrotermal yöntem ile elde edildi. ZnO tozların üretiminde kullanılan çözeltide farklı etanol yüzdeleri kullanıldı. Çözeltideki etanol konsantrasyonu %70 ve daha fazla miktarda (%80, %90 ve %100) tutulduğunda elde edilen tozların çinko hidroksit (Zn(OH)₂) fazında olduğu gözlemlendi. Zn(OH)₂ fazındaki bu tozlar 400°C 'de tavlendiğinde tozların kristal yapısının ZnO faza dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen ZnO tozlardan SnO₂:F kaplı camlar üzerine ZnO filmler sıvama yöntemi ile elde edildi. Elde edilen ZnO filmler önce 400 °C de tavlandı, sonra kara havuç boyasında bekletilip boyayı emmesi sağlandı. Böylece pillerin çalışma elektrotu elde edildi. Pil yapımında karşıt elektrot olarak platin kaplı FTO kullanıldı. Elektrolit sıvısı KI, I₂ ve etilen glikol çözeltisi ile hazırlandı. ZnO ve Zn(OH)₂ tozların ve filmlerin kristal yapısı XRD, morfolojik yapısı SEM ile incelendi. Boya emdirilmiş filmlerin absorbanası UV-vis spektrometresi ile incelendi. Pillerin akım-gerilim (I-V) karakteristiği güneş simülatörü kullanılarak ölçüldü. I-V ölçümlerinden elde edilen grafik yardımıyla etanol konsantrasyonuna bağlı güneş pillerinin verimi hesaplandı. Pil verimliliğinin etanol konsantrasyonunun artması ile arttığı gözlemlendi. Ayrıca, elde edilen güneş pilleri arasında en yüksek verimliliğe % 100 etanol ile yapılan pilde rastlandı ($\eta=0,180$).

FABRICATION OF ZnO BASED DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

SUMMARY

In this study, ZnO based dye sensitized solar cell (DSSC) are fabricated by using natural dye of black carrot (*Daucuscarota L.*). SnO₂:F (FTO) coated glasses used substrates are obtained by using chemical spray pyrolysis technique. ZnO powders were produced by hydrothermal method using zinc nitrate and hexamethylenetetramine. The starting solution used to obtain ZnO powders contained different volume percent ethanol-water mixture. If ethanol concentration in solution is 70% or higher (80%, 90%, 100%), the obtained powders are observed as zinc hydroxide (Zn(OH)₂). When the Zn(OH)₂ powders are annealed at 400 °C, it is observed that zinc hydroxide phase turns into zinc oxide phase. From these ZnO powders, ZnO films are obtained on the conductive SnO₂:F glass substrate by screen printing technique. All films are first annealed at 400 °C, then immersed in black carrot dye solution and were waited until the dye was adsorbed by ZnO films. These films are the working electrodes of the DSSC. In the cell assemble platinum coated electrode are used as a counter electrode. The electrolyte solution is obtained by a mixture of KI, I₂ and ethylene glycol solution. The crystal structures of ZnO and Zn(OH)₂ powders and films are investigated by XRD, the morphology of powders and films are studied by using a SEM. Absorbance of dye absorbed film were investigated by UV-Vis spectrometer. The current-voltage (I-V) characteristics are measured using a solar simulator. The dependence of ethanol concentration of the efficiencies of DSSC are obtained by using the graphs obtained from I-V measurements. It is observed that the efficiencies are increase when the ethanol concentration is increased. The best solar energy conversion efficiency was obtained by sample fabricated from 100% ethanol ($\eta= 0,180\%$).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda ve öğrenim hayatım boyunca her zaman engin bilgisinden ve tecrübesinden yararlandığım saygı değer hocam Doç. Dr. Ümit ALVER 'e içten saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve fikirlerinden yararlandığım K.S.Ü fizik bölümündeki bütün öğretim üyelerine teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında kimya laboratuvar cihazlarını kullanmamda her zaman yardımcı olan K.S.Ü Kimya Bölüm Başkanı sayın hocam Prof. Dr. Mehmet TÜMER ' e teşekkür ederim. Tez çalışmamda kullanılan doğal boyar maddesini hazırlayan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa DOLAZ ' e teşekkür ederim. Çalışmamda XRD ölçümlerini alan Araştırma görevlisi Barış AVAR hocama teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca fikirlerinden ve tecrübesinden yararlandığım çok sevgili arkadaşım Şeyma BİBER ' e teşekkür ederim. Tez çalışmamda bilgisi ve yardımlarıyla bana her koşulda destek olan Saniye TEKEREK hocama teşekkür ederim. Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan, çalışmalarım süresince bana destek olan, sevgileriyle ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
ÖZET.....	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi.....	3
1.2. Güneş Pillerinin Yapısı	4
1.3. Fotovoltaik Teknolojiler.....	5
1.3. 1.Birinci Nesil Güneş Pilleri	5
1.3.1.1. Silisyum Güneş Pilleri.....	5
1.3.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri	6
1.3.2.1. İnce Film Güneş Pilleri	6
1.3.2.2. Amorf Silisyum Güneş Pilleri	6
1.3.2.3. Kadmiyum Tellür İnce Film güneş Pilleri.....	7
1.3.2.4. Bakır İndiyum Diselenid güneş Pilleri	8
1.3.3. Üçüncü Nesil güneş Pilleri	8
1.3.3.1. Organik Güneş Pilleri.....	8
1.3.3.2. Boyar Maddeli Güneş Pilleri(BMGP).....	11
1.4. BMGP' de Kullanılan Yarı İletken ZnO' in Özellikleri	12
1.5. Boyar Maddeli Güneş pillerinin Çalışma Prensibi.....	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi	22
3.2. Hidrotermal Yöntem	23
3.3.Çalışma (Working) Elektrotunun Hazırlanması.....	24
3.3.1. Flor Katkılı Kalay Oksit (SnO ₂ :F) İnce Filmlerin Hazırlanması	24

3.3.1.1. Cam Alt Tabanların Hazırlanması	24
3.3.1.2. SnO ₂ :F (FTO) Çözeltisinin Hazırlanması	24
3.3.1.3. SnO ₂ :F İnce Film Elde Edilmesi	24
3.3.2. Nano-kristal Yapılı ZnO Filmlerin Hazırlanması	25
3.3.2.1. Nano-kristal Yapılı ZnO Elde Edilmesi	25
3.3.3. ZnO Yarıiletken Film Elde Edilmesi	26
3.3.4. Doğal Boyar Maddenin Elde Edilmesi.....	26
3.3.5. Çalışma (Working) Elektrot Yapımı	27
3.4. Karşıt (Counter) Elektrotun Hazırlanması	27
3.5. Sıvı Elektrolitin Hazırlanması	28
3.6. Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı	28
3.7. Güneş Simülatörü.....	30
3.8. BMGP' nin Verimliliğini Hesaplamak İçin Gereken Parametreler	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Flor Katkılanmış Kalay Oksit (SnO ₂ :F) İnce Filmlerin XRD Analizi	32
4.2. Flor Katkılanmış Kalay Oksit (SnO ₂ :F) İnce Filmlerin UV Analizi.....	34
4.3. ZnO Taneciklerin XRD Analizi	34
4.4. ZnO Taneciklerin SEM Görüntüleri	43
4.5. Pt Kaplı FTO İnce Filmler(Karşıt Elektrot)	51
4.6. Kara havuç Boyasının Optik Özellikleri	51
4.7. Doğal Boyar Maddeli Güneş Pillerinin I-V Grafikleri.....	53
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR.....	62
EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BMGP	:	Boyar maddeli güneş pili
SnO₂:F	:	Kalay oksit flor
FTO	:	Flor katkılanmış kalay oksit
KI	:	Potasyum iyodür
I₂	:	İyot
ZnO	:	Çinko oksit
SnO₂	:	Kalay (IV) oksit
CdS	:	Kadmiyum sülfür
CuInSe₂	:	Bakır indiyum selenür
TiO₂	:	Titanyum dioksit
Cu₂S	:	Bakır(I) sülfür
Si	:	Silisyum
Al	:	Aliminyum
Cu	:	Bakır
Ni	:	Nikel
Pt	:	Platin
HCl	:	Hidroklorik asit
SnCl₂.2H₂O	:	Kalay (II) klorür dihidrat
NH₄F	:	Amonyum florür
H₂PtCl₆	:	Hidroplatinik asit
I_{sc}	:	Kısa devre akımı
V_{oc}	:	Açık devre voltajı
mV	:	Milivolt
mA	:	Miliamper
MHz	:	Megahertz
mm	:	Milimetre
ml	:	Mililitre
Mm	:	Milimolar
λ	:	Dalga Boyu
μA	:	Mikroamper
Ω	:	Ohm
ρ	:	Elektriksel özdirenç
2θ	:	Kırınım açısı
Uv	:	Ultraviyole
hkl	:	Örgü düzlemi
J_{sc}	:	Kısa devre akım yoğunluğu
FF	:	Doluluk oranı
AM	:	Hava kütlesi (air mass)
D	:	Tane boyutu
β	:	Yarı şiddet genişliği
Rs	:	Levha direnci (sheet resistance)
L	:	Uzunluk
W	:	Genişlik
t	:	Kalınlık
Ω/□	:	Birim alan başına direnç
°C	:	Santigrat derece

dk	:	Dakika
E_g	:	Bant aralığı
ITO	:	İndiyum katkılanmış kalay oksit
CdS	:	Kadmiyum sülfür
WO₃	:	Tungsten trioksit
Fe₂O₃	:	Demir (III) oksit
Nb₂O₅	:	Niyobium oksit
TaO₅	:	Tantal pentaoksit
η	:	Güneş pili verimi
MW	:	Megavat
kW	:	Kilovat
TET	:	Ton eşdeğer taş kömürü
XRD	:	X ışını difraksiyonu
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
FE-SEM	:	Alan Emisyon taramalı elektron mikroskobu
DC	:	Doğru akım
HMT	:	Hekzametilen Tetramin
Zn(NO₃)₂.6H₂O	:	Çinko nitrat hekzahidrat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekiller</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Güneş ışınımı spektrumu.....	3
Şekil 1.2. Organik güneş pili	9
Şekil 1.3. Organik Polimer Güneş Pilinin şematik gösterimi	10
Şekil 1.4. ZnO kristal yapıların gösterimi: (a) kübik kaya tuzu , (b) kübik çinko sülfid, (c) hegzagonal vurtzit	14
Şekil 1.5. Boyar maddeli güneş pilinin şematik diyagramı.....	15
Şekil 1.6. Bir boyar maddeli güneş pilinde enerji akış diyagramının şematik gösterimi....	16
Şekil 3.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi deney düzeneği.....	22
Şekil 3.2. Hidrotermal yöntemde kullanılan otoklav ve teflon kap.....	23
Şekil 3.3. ZnO yarıiletken film yapımında kullanılan sıyırma (doctor blade) yöntemi	26
Şekil 3.4. Kara havuç boyası kullanılarak elde edilen çalışma elektrotunun fotoğrafı.....	27
Şekil 3.5. Pt kaplı karşıt elektrotun fotoğrafı.....	28
Şekil.3.6. BMGP'nin şematik yapısı	29
Şekil 3.7. Kara havuç boyar maddeli güneş pilinin fotoğrafı.....	29
Şekil 3.8. Güneş simülatörü.....	30
Şekil 3.9. Bir güneş pilinin akım-voltaj karakteristiği	30
Şekil 4.1. Cam altlıklar üzerine kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen FTO filmlerinin XRD deseni	32
Şekil 4.2.FTO filmlerin SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.3. Kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen FTO filmlerinin optiksel geçirgenliği	34
Şekil 4.4. % 0 etanol ve %100 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	36
Şekil 4.5. % 10 etanol ve %90 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	36
Şekil 4.6. % 20 etanol ve %80 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	37
Şekil 4.7. % 30 etanol ve %70 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	37
Şekil 4.8. % 50 etanol ve %50 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	38

Şekil 4.9. % 60 etanol ve %40 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	38
Şekil 4.10. % 70 etanol ve %30 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	39
Şekil 4.11. % 80 etanol ve %20 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	39
Şekil 4.12. % 90 etanol ve %10 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	40
Şekil 4.13. % 100 etanol ve HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni	40
Şekil 4.14. Etanol konsantrasyonuna bağlı olarak ile üretilen ZnO tozların XRD deseni	42
Şekil 4.15. % 0 Etanol ve %100 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	43
Şekil 4.16. % 10 Etanol ve %90 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	44
Şekil 4.17. % 20 Etanol ve %80 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	44
Şekil 4.18. % 30 Etanol ve %70 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	45
Şekil 4.19. % 50 Etanol ve %50 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	45
Şekil 4.20. % 60 Etanol ve %40 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	46
Şekil 4.21. % 70 Etanol ve %30 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	46
Şekil 4.22. % 80 Etanol ve %20 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	47
Şekil 4.23. % 90 Etanol ve %10 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	47
Şekil 4.24. % 100 Etanol ve HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü	48
Şekil 4.25. % 70, %80, %90 ve %100 etanol çözeltilisinden elde edilen ve 400 C tavlanan ZnO filminin XRD deseni	49
Şekil 4.26. % 70, %80, %90, %100 etanol çözeltilisinden yapılan ve 400 C tavlanan ZnO filmlerin SEM görüntüsü	50
Şekil 4.27. FTO ve Pt kaplı FTO camın geçirgenlik grafikleri	51
Şekil 4.28. BMGP kullanılan kara havucun Uv-görünür bölge spektrumu	52
Şekil 4.29. Boyar madde absorbe eden ZnO filmlerin Uv-görünür bölge spektrumları	53
Şekil 4.30. % 0 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	54
Şekil 4.31. % 30 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	55
Şekil 4.32. % 60 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	55
Şekil 4.33. % 70 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	56
Şekil 4.34. % 80 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	56
Şekil 4.35. % 90 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	57
Şekil 4.36. %100 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP' ne ait akım-voltaj grafiği	57

Şekil 4.37. % etanol konsantrasyonu-verimlilik grafiği.....	59
Şekil 4.39. % etanol konsantrasyonu- J_{SC} grafiği.....	59
Şekil 4.40. % etanol konsantrasyonu- V_{OC} grafiği.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelgeler</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge.2.1.Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO malzeme ile üretilen güneş pillerinin verimliliği.....	18
Çizelge 2.2. ZnO malzemelerin farklı alkali çözeltiler kullanılarak üretilen güneş pillerinin performu.....	19
Çizelge 3.1. ZnO Çözeltisinde hacimce % etanol oranları.....	25
Çizelge.4.1. SnO ₂ :F filmlerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen veriler.....	33
Çizelge.4.2. % Etanol oranlarına göre üretilen BMGP'nin fotoelektrik parametreleri.....	58

1. GİRİŞ

Enerji insanlık yaşamı ve ülkelerin kalkınması için zorunlu ve vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl % 4–5 oranında artmaktadır. Günümüzde, kişi başına düşen enerji tüketimi ile sağlanan üretim, ülkelerin ve milletlerin bir gelişmişlik göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bugün hem gelişmiş ülkelerde hem de gelişmekte olan ülkelerde hızlı nüfus artışı, sanayileşme gibi birçok nedenden dolayı enerjiye olan talep hızla artmaktadır. Klasik diye adlandırdığımız fosil yakıtlarla bu talebin karşılanması ise mümkün görülmemektedir. Hızla tükenen, her geçen gün fiyatları yükselen ve çevreyi kirleten fosil enerji kaynakları yerine yenilenebilir, ucuz ve tükenmez temiz enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji ve hidrojen enerjisi sayılabilir. Bunlar arasında güneş enerjisi en popüler olanıdır.

Dünyadaki enerji türlerinin kökeni olarak güneş enerjisi gösterilmekte, diğer enerjiler güneş enerjisi kökenli “dönüşüm enerjileri” olarak tanımlanmaktadır. Bütün yenilenebilir enerjiler ve hatta fosil yakıtlar enerjilerini güneşten almaktadırlar.

Termonükleer bir reaktör olan güneşten çeşitli dalga boylarında (62 MW/m^2) enerji yayılmakta ve güneşin bütün yüzeyinden yayılan enerjinin sadece iki milyarda biri yeryüzüne gelmektedir. Güneş enerjisinin atmosfer dışındaki ışınım değeri 1375 W/m^2 'dir. Güneş enerjisinin yeryüzündeki dağılımı dünyanın şekli nedeniyle büyük farklılıklar göstermekte olup, dünyaya gelen ortalama güneş enerjisi 0 ile 1100 W/m^2 arasında değişir. Güneş ışınımının tamamı dünya üzerine ulaşmaz, %30 kadarı dünya atmosferi tarafından geriye yansıtılır, %50'si atmosferi geçerek dünya yüzeyine ulaşır. Güneşten gelen ışınımının %20'si ise, atmosfer ve bulutlarda tutulur. Dünya'ya gelen bütün güneş ışınımı, sonunda ısıya dönüşür ve uzaya geri verilir.

Ülkemiz, güneş enerjisi yönünden zengin bir konuma sahiptir. 36° - 42° kuzey enlemleri ve 26° - 45° doğu boylamları arasında yer alması ve bir bölümünün güneş kuşağı adı verilen bir bölgede bulunması, ülkemizde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme çalışmalarına itici bir sebep olmuştur. Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresinin 2.640 saat (günde 7,2 saat), ortalama toplam ışınım şiddetinin 1.311 KWh/m^2 -yıl (günlük toplam 3,6

KWh/m²-gün) olduğu tespit edilmiştir. Türkiye de bölgelere göre yıllık toplam güneşlenme süresi bir yıla karşılık gelen 2.993–1.971 saat/yıl arasında değişirken, enerji yoğunluğu 1.460–1.120 –KWh/m²–yıl sınırlarındadır. Türkiye'nin tüm yüzeyine karşılık gelen güneş gücü 111.500 Gigawatt–GW kadardır. Türkiye ısısal güneş enerjisi üretimi açısından Çin, ABD ve Japonya'dan sonra dünya dördüncüsü durumundadır (Korkmaz, 2006). Yıllık 5.690 MWh'lik ısısal güneş enerjisi üretim kapasitesi ile de Avrupa'nın ilk sırasında yer almaktadır. Ancak ülkemiz, yerli, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile enerji ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayabilecek bir potansiyele sahip olmasına karşın bu kaynaklar ya hiç kullanılmamakta ya da potansiyelin çok altında değerlendirilmektedir. Sınırsız enerji kaynağı olan güneş enerjisi ise çok az kullanılmaktadır.

Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİEİ) Genel Müdürlüğü verilerine göre 2004 yılı itibari ile Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli;

Hidrolik 7,5 MTEP (Milyon Ton Eşdeğer Petrol) (Ekonomik Potansiyel)

Rüzgâr 19,0 MTEP (Teknik Potansiyel), >2,5 MTEP (Ekonomik)

Jeotermal 5,5 MTEP (Teknik Potansiyel)

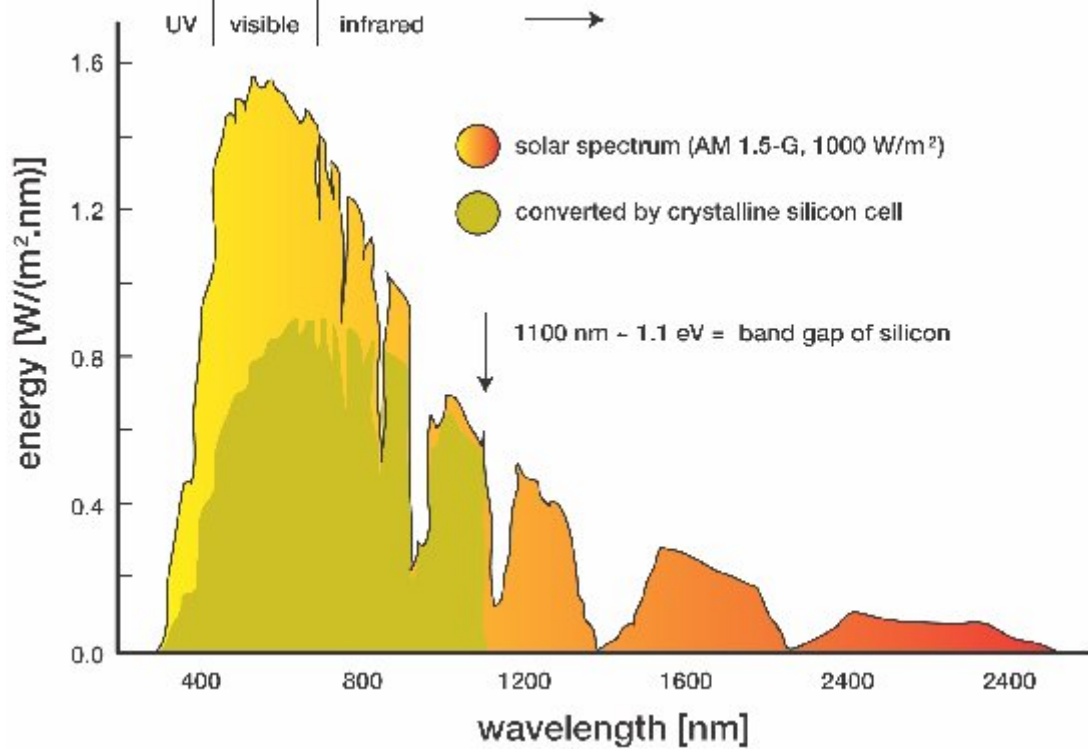
Güneş 80,0 MTEP (Teknik Potansiyel)

Biyokütle 6,0 MTEP (Teknik Potansiyel) olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi güneş enerjisi yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde en yüksek potansiyele sahiptir.

Şüphesiz yeryüzündeki organik yaşamı doğuran ve halen yürüten güneşin tükenmez enerjisidir. Güneş enerjisinden direkt ısısal yararlanmak mümkün olduğu gibi, bu enerjiyi elektriğe dönüştürerek depolayabilmek, taşıyabilmek daha caziptir. Güneş enerjisini elektriğe dönüştürülmesi Fotovoltaik (PV) sistemleri veya halk arasında yaygın deyimle Güneş Pilleri teknolojileri ile mümkündür.

Güneş enerjisinin yüksek verimlerde depolanarak kullanımı, fotosentez olayının sırlarında saklıdır. İnsanoğlu fotosentez mucizelerinin sorularını tümü ile çözebildiği anda yeryüzündeki küresel ısınma, karbon dioksit emisyonu sorunlarının da son bulacağı aşıkardır. Bitkiler yeryüzünde her yıl yaklaşık 10¹¹ ton karbon dioksiti yaşam mekanizmaları için tüketmektedir. Öte yandan bitkilerin fotosentez ile topladıkları enerji miktarı ise yıllık 7x10¹⁷ kkal, ki bu değer eşdeğeri 9x10¹⁰ kW elektrik gücünün sürekli üretilmesidir.

Yeryüzüne ulaşan güneş ışınımının toplam gücü 4,1x10¹³ kcal (1,7x10¹⁴ kW) ve bu ışınımın %43'ü görünür bölgede %52'si ise infrared (kırmızı ötesi) bölgesindedir (Şekil 1.1). Halen dünyada tüketilen enerji miktarı ise yaklaşık yıllık 13TW (13x10⁹ kW)'tır.



Şekil 1.1. Güneş ışınımı spektrumu.

Yani bugün yeryüzüne ulaşan güneş enerjisi miktarı insanoğlunun gereksiniminin en az bin katından fazladır. Açıkça görüldüğü gibi güneş enerjisini insanoğlunun enerji gereksinimine dönüşüm teknolojilerinin geliştirilebilmesi, çevre, ekonomi ve enerjinin sosyal düzeyde eşit paylaşım sorunların çözebilecektir. Güneş dünyanın her coğrafi bölgesine ayırım gözetmeksizin ışınımını yaymaktadır (İçli,2009)

Güneş enerjisinin teknik olarak değerlendirilmesi fotovoltaik piller (PV) ve güneş kolektörleriyle gerçekleşmektedir. Fotovoltaik hücreler gürültüsüz, çevreyi kirletmeden, herhangi bir hareket eden mekanizmaya ihtiyaç duymadan güneş enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. PV hücreler hesap makinelerinde, saatlerde, uydularda, aydınlatmada ve küçük aletlerin çalıştırılmasında yaygın olarak kullanılır. PV hücreler elektrik enerjisi iletim hattı bulunmayan ya da uzak olan yerlerde evlerin hatta köylerin, çiftlik evlerinin, su pompalarının ve çeşitli aletlerin uzaktan kumandasında kullanılmaktadır.

1.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Fotovoltaik etkisini ilk olarak 1839 yılında Fransız Fizikçi Alexandre-Edmond Becquerél incelemiştir (Becquerél, 1839). Fotovoltaik olay daha detaylı olarak 1876 yılında Adams ve

Day tarafından tanımlanmıştır. Onlar, selenyum elektrodu ışığa tutarak akım üreten fotovoltaik gözlemlenmişlerdir (Adams ve Day, 1876). Russell Ohl 1946 yılında modern güneş hücrelerinin patentini almıştır (Ohl, 1941). 1954 yılında Bell Laboratuvarında yarıiletken malzemelerle deney yapılırken kazara silisyumun güneş hücreleri için iyi bir malzeme olduğu bulunmuş ve modern güneş gücü teknolojisine ulaşmak için ilk adım atılmıştır (Chapin, 1954).

Bu çalışmaların neticesi hemen hissedilmeye başlanmış ve 1 Ocak 1958'de güneş panelleri, ilk uzay aracı olan Explorer da kullanılmıştır. 1960'ların başlarında güneş pillerinin verimliliği %15'i bulmuştur. 2000'li yıllara gelindiğinde güneş pillerinin verimliliği artık %28'e ulaşmıştır. Bugün laboratuvar şartlarında pil verimliliği %46'ya kadar ulaşmıştır.

1.2. Güneş Pillerinin Yapısı

Güneş pilleri (fotovoltaik piller), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken maddelerdir. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Pilin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Güneş enerjisi, güneş pilinin yapısına bağlı olarak %5 ile %30 arasında bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir. Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda güneş pili birbirine paralel yada seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilir, bu yapıya güneş pili modülü ya da fotovoltaik modül adı verilir. Güç talebine bağlı olarak modüller birbirlerine seri ya da paralel bağlanarak bir kaç Watt'tan megawatt'lara kadar sistem oluşturulur.

Günümüz elektronik ürünlerinde kullanılan transistörler, doğrultucu diyotlar gibi güneş pilleri de, yarı-iletken maddelerden yapılırlar. Yarı-iletken özellik gösteren birçok madde arasında güneş pili yapmak için en elverişli olanlar, silisyum, galyum arsenit, kadmiyum tellür gibi maddelerdir.

Yarı-iletken maddelerin güneş pili olarak kullanılabilmesi için n ya da p tipi katkıları gereklidir. Katkılama, saf yarıiletken eriyik içerisine istenilen katkı maddelerinin kontrollü olarak eklenmesiyle yapılır. Elde edilen yarı-iletkenin n ya da p tipi olması katkı maddesine bağlıdır. En yaygın güneş pili maddesi olarak kullanılan silisyumdan n tipi silisyum elde etmek için silisyum eriyiğine periyodik cetvelin 5. grubundan bir element, örneğin fosfor eklenir. Silisyum'un dış yörüngesinde 4, fosforun dış yörüngesinde 5 elektron olduğu için, fosforun fazla olan tek elektronu kristal yapıya bir elektron verir. Bu nedenle V. grup elementlerine "verici" ya da "n tipi" katkı maddesi denir.

P tipi silisyum elde etmek için ise, eriyiğe 3. gruptan bir element (alüminyum, indiyum, bor gibi) eklenir. Bu elementlerin son yörüngesinde 3 elektron olduğu için kristalde bir elektron eksikliği oluşur, bu elektron yokluğuna hol ya da boşluk denir ve pozitif yük taşıdığı varsayılır. Bu tür maddelere de "p tipi" ya da "alıcı" katkı maddeleri denir.

1.3. Fotovoltaik teknolojiler

1.3.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri

1.3.1.1. Silisyum Güneş Pilleri

Silisyum elektriksel, optiksel ve yapısal özelliklerinin uzun süre değişmemesi ve silisyum üretim teknolojisinde elde edilen büyük başarılar bu malzemenin en popüler malzeme olarak öne çıkmasını sağlamıştır. Saf tek silisyum kristal üretimi oldukça zor ve pahalı bir teknolojiyi gerektirmektedir. Oksijenden sonra yeryüzündeki en çok bulunan element olan silisyum en çok bulunan biçimi kum ve kuartzdır. Silisyumun kumdaki saflık derecesi çok düşük olduğundan, kullanılmaya uygun değildir. Ancak, kuartzın %90'ı silisyumdur. Kuartz işlenerek %99 silika elde edilir. Ardından, silikadan metalürji kalitesinde silisyum elde edilir. Bunu izleyen aşamada ise, silisyum saflaştırılarak yarı-iletken niteliğinde çok kristalli silisyum elde edilir. Çok kristalli malzemedeki damarların kristal yapılarının birbirlerine göre yönelmeleri dışında elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri özdeştir. Damarların büyüklükleri kristalin kalitesi ile doğru orantılıdır. Damarlar arasındaki süreksizlik, özellikle elektriksel yük taşıyıcılarının aktarılmasında önemli ölçüde engelleyici rol oynar. Çok kristalli malzemenin elektriksel özelliklerinin küçülen damar büyüklüğü ile orantılı olarak bozulması, elde edilebilecek verimliliğin tek kristalle karşılaştırıldığında küçük olmasına neden olur. Çok kristalli silisyumun üretilmesinde en çok kullanılan yöntem "dökme" yöntemidir. Çok-kristalli silisyumda başlangıç malzemesi tek-kristalli silisyumda olduğu gibi hazırlanır. Aranılan saflık derecesi de benzer basamakta olmalıdır. Erimiş yarı-iletken kalitesindeki silisyum, kalıplara dökülerek soğumaya bırakılır. Elde edilen bloklar daha sonra kare şeklinde kesilir.

Önce büyütülüp daha sonra 200 mikron kalınlıkta ince tabakalar halinde dilimlenen tek kristal Silisyum bloklardan üretilen pillerinde laboratuvar şartlarında %24, ticari modüller de ise %15'in üzerinde verim elde edilmektedir. Dökme silisyum bloklardan dilimlenerek elde edilen çok kristal silisyum güneş pilleri ise daha ucuza üretilmekte, ancak verim de daha düşük olmaktadır. Çok kristalli güneş pilleri için verim, laboratuvar şartlarında %18, ticari modüller de ise %14 civarındadır.

1.3.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri

1.3.2.1. İnce Film Güneş Pilleri

Güneş pillerinde kullanılan malzemenin ve işçiliğın azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerinin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, yarı iletken malzemenin geniş yüzeyler üzerine ince film şeklinde kaplanması yöntemi çekici bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılabilecek birçok yarı-iletken malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal ya da plastik folyo gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir. İnce film fotovoltaik malzeme genellikle çok kristalli damar malzemelerdir. Yarı-iletken malzemenin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri her damar içerisinde fotovoltaik uygulamalar için çok uygun olsa da, damarlar arası sınırlar da yer alan mikro düzeydeki yapısal kusurlar, çok kristalli malzemede karşılaşılan en önemli problemdir. Direkt bant aralığı yarı iletken malzemelerde olduğu gibi, ince film yarı iletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptir. Bu nedenle 1µm kalınlığında bir yarı iletken filmi yeterli olmaktadır. Silisyum güneş pillerinde ise 100–1000 katı kadar kalın bir filme ihtiyaç vardır. Bu açıdan, pahalı yarı iletken malzeme kullanımı azaltılmış olmaktadır. Ayrıca ince film yarıiletken istenen bir biçimde çok farklı malzeme üzerinde ve geniş yüzeylere kaplanabilir, oysa silisyum piller büyütülen kristalin boyutları ile sınırlıdır. İnce film güneş pilleri arasında üç büyük aday öne çıkmaktadır. Bunlar; amorf silisyum (a-Si), kadmiyum ve tellür elementlerinden meydana gelen birleşik yarı-iletken kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır, indiyum, selenyum (CIS) elementlerinin bir aralığı olan bakır indiyum-disellenür (CIGS) bileşik yarıiletkenidir.

1.3.2.2. Amorf Silisyum Güneş Pilleri

Soğurma katsayısı çok büyük olan amorf silisyum, 250°C dolayındaki sıcaklıklarda geniş yüzeylere düzgün bir şekilde kaplanabilmektedir. Amorf-silisyum malzemesini kristalli-silisyumdan ayıran özellik, silisyum atomlarının malzeme içindeki düzenlerinin, birinci derece komşu atomların ötesinde gelişigüzel olmasıdır. Malzeme içerisindeki yapı taşlarının bu gelişigüzel dizilişi amorf-silisyumun elektriksel iletim kalitesini düşürse de, uygun yaklaşımlarla yarı iletken içerisine %5–10 oranında hidrojen katılarak elektriksel özellikler fotovoltaik çevirime uygun olan düzeyde tutulabilirler. Amorf silisyum için kullanılan en yaygın teknoloji “ışık boşalımı (glow-discharge)” dır. Bu teknikte silane (SiH₄) gazı ve hidrojen karışımı bir çift elektrot arasından geçirilerek elektrotların işaretleri yüksek

frekanslarda değiştirilir; bunun sonucu olarak SiH₄ parçalanarak kararsız SiH₃ kökünü oluşturur. İzleyen aşamada, kararsız SiH₃ elektrotlardan birine giderek bağlanır ve kararlı hale gelir; ardından hidrojen yüzeyden ayrılarak geride silisyumu bırakır; böylece yüzey silisyumla kaplanmış olur. Elektrot üzerinde büyüyen silisyum gazın içerisine bor ya da fosfor katılarak n- ya da p- tipi yapılabilir. Amorf silisyum 1980’li yıllarda ince film fotovoltaik alanının en gözde malzemesi olmuştur, 1982’de %10 verimlilik sınırı aşılmış ve 1987’de verimlilik %12,7’lere kadar çıkmıştır. Son yıllarda bu değer laboratuarda %15 değerinin üzerine çıkarılmıştır. Küçük ölçekli güç gerektiren uygulamada amorf silisyum piller en gözde güç kaynaklarıdır.

1.3.2.3. Kadmiyum Tellür İnce Film Güneş Pilleri

Periyodik tablonun IIB gurubunda bulunan kadmiyum elementinin ve VIA gurubunda bulunan tellür elementinin bir araya gelmesiyle oluşan II-VI birleşik yarı-iletkeni kadmiyum tellürün, (CdTe) oda sıcaklığında yasak enerji aralığı, (Luque vd., 2002) $E_g=1,5eV$ değeri ile, güneş spektrumundan maksimum dönüşümü elde etmek için gerekli olan değere oldukça yakındır. Yüksek soğurma katsayısı yanında, ince film büyütme teknolojisinin birçoğu ile kolayca üretime olanak sağlaması, geniş yüzey alanlı güneş pili üretiminde CdTe birleşik yarıiletkeninin öne çıkmasını sağlamıştır. CdTe çoğunlukla kadmiyum sülfür (CdS), ile bir araya getirilerek hetero-eklem diyod üretilir. Yasak enerji aralığı yaklaşık 2,4eV olan CdS yarıiletkeni çok ince bir tabaka olarak uygulanır. Güneş ışınımının çoğunu geçiren CdS, hetero-eklem de “pencere görevi yapar”. CdTe ince film büyütmede iki teknoloji ortaya çıkmıştır. Bunlardan birincisi olan yakın mesafeden buharlaştırma (close space Sublimation, CSS) yöntemi ile en yüksek kalitede CdTe malzeme üretilmektedir. Bu yöntemde sıcaklık farklılıkları çok az olan kaynak ve filmin büyüdüğü yüzey biri birine çok yakın tutularak malzemenin sublimasyon yoluyla büyümesi sağlanır. İkinci CdTe büyütme yöntemi olan elektrodepozisyon (elektrotta biriktirim) yönteminde ise, kadmiyum ve tellür iyonu taşıyan elektrolitten akım geçirilerek CdTe yarıiletkeninin katotta büyümesi sağlanır. Çok ucuz olan bu yöntemde büyüyen malzemenin denetimi CSS yönteminde olduğu kadar kolay değildir.

Çok kristal yapıda bir malzeme olan CdTe ile güneş pili maliyetinin çok aşağılara çekileceği tahmin edilmektedir. Bu pillerde laboratuvar tipi küçük hücrelerde %16, ticari tip modüllerde ise %7 civarında verim elde edilmektedir.

1.3.2.4. Bakır İndiyum Diselenid Güneş Pilleri

Periyodik tablonun IB, IIIA ve VIA guruptan elementlerin üçünün ya da daha fazlasının bir araya gelmesi ile oluşan bu bileşik yarıiletkenlerin soğurma katsayıları oldukça yüksek olup, yasak enerji aralıkları güneşin spektrumu ile ideal bir şekilde uyuşacak biçimde ayarlanabilir. Bakır indiyum ve selenyumdan yapılan üçlü bileşik yarıiletkenle başlayan bu grup CIS güneş pilleri olarak anılır. CdTe güneş pillerine en yakın rakip olarak gözükmektedir. Bugün CIS ince film güneş pillerinin çoğunluğu içerisinde Ga elementinin katılması ile daha yüksek verimlilikler elde edilir. Ancak yarıiletkeni oluşturan element sayısı artıkça gereken teknoloji ve malzemenin özelliklerinin denetimi de bir o kadar karmaşık duruma gelmektedir. Laboratuardaki küçük alan pillerin verimliliği %18'e dek ulaşırken, 900cm² yüzey alana sahip modüllerin verimlilikleri ancak %15 dolayındadır. CIS pillerde uygulanan teknolojilerden iki tanesi öne çıkmıştır. Bunlardan birincisi, elementlerin eş zamanlı olarak vakumda buharlaştırılmasıdır. İkinci yöntem, herhangi bir yöntemle büyütülen bakır-indiyum ince film alaşımının uygun bir ortamda selenyumla tepkimeye sokulmasıdır (Selenizasyon). Her iki durumda da soğurucu olarak kullanılan CIS yarıiletken, CdS ile bir araya getirilerek hetero-elem diyot oluşturulur. CdS tabakaların üretilmesinde ortaya çıkan yöntem CdTe tabakalarında olduğu gibi burada da kimyasal banyo yöntemidir.

1.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

1.3.3.1. Organik Güneş pilleri

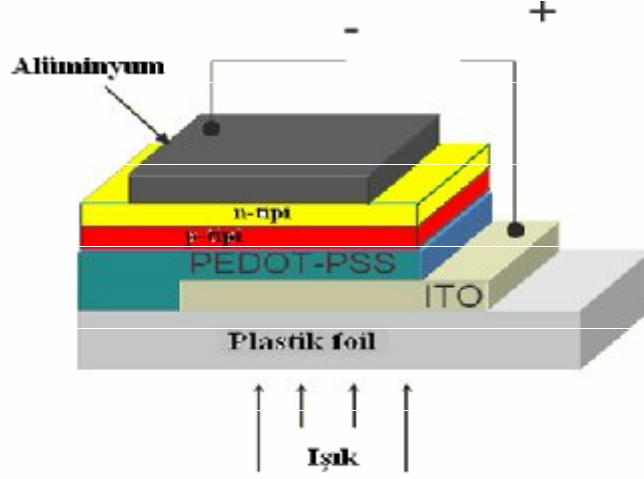
Organik güneş pili sandviç şeklinde ince film organik yarıiletken arasında farklı çalışma fonksiyonlarına sahip iki elektrot ile yapılabilir. Çalışma fonksiyonu, materyalden bir elektronu çekmek için gerekli enerji miktarıdır. Böyle diyot yapıldığında, düşük çalışma fonksiyonuna sahip metal akışından yüksek çalışma fonksiyonuna sahip metalin Fermi düzeylerine kadar elektronlar, yapı boyunca eşitlenirler. Bu, yarı iletken içinde var olan elektrik alanını düzenler. Organik yarı iletken, ışığı yuttuğunda, elektronlar, iletken bandında ve holler (pozitif yük taşıyıcıları), valans bandında oluşturulurlar. Böylece, prensip olarak, içinde var olan elektrik alanı, ışıkla üretilen elektronları düşük çalışma fonksiyon elektrodu, yüksek çalışma fonksiyon elektroduna çekebilir. Yani yük taşıyıcıları kimyasal potansiyel farkla sürülen anot ve katoda taşınırlar. Bu şekilde akım ve voltaj üretilir.



Şekil 1.2. Organik güneş pili

Şekil 1.2 'de örnek olarak gösterilen organik piller, moleküler ve polimer organik piller veya düz katmanlı sistemler ve kütle farklı bağlantı sistemleri olan organik güneş pilleri olarak sınıflandırılabilir. Polimerler, moleküler organik camlar gibi organik malzemeler p-tipi veya n-tip yarı iletken özelliği gösterirler. Organik bileşiklerin cinsleri hemen hemen sonsuzdur. Sonsuz alternatif içerisinde malzemenin bolluğu, düşük ısılarda üretim kolaylığı ve düşük maliyet malzeme seçimini belirler. Organik güneş pillerinden büyük çaplı aygıtlar üretilmesi doğrudan yapılabilen bir iş olduğu halde bu geçiş inorganik güneş pillerinde büyük sorundur. Organik güneş pillerinin çok ucuz olacağı tahmin edilmektedir. Bunun nedeni malzemenin ve üretimin kolaylıkla yapılabileceğidir. Birçok bilinmeyen olmasına rağmen organik güneş pillerine olan ilgi hızla artmaktadır.

Polimer güneş pilleri (Polymer Solar Cell=PSC) kabaca iki iletken arasında konulmuş bir seri organik polimer ince filmlerin oluşturduğu bir sistem olarak tanımlanabilir. Bu sisteme güneş ışığı düştüğünde, iki iletken arasında bir elektriksel gerilim elde edilir. Bir PSC şematik gösterimi şekil 1.3 ' de verilmiştir.



Şekil 1.3. Organik Polimer Güneş Pili'nin şematik gösterimi

Polimer güneş pillerinin çalışma prensibi geleneksel olarak bilinen Si-tabanlı güneş pillerinden, oldukça farklıdır. Si pilleri n-tipi bir yarıiletkenle bir p-tipi yarıiletkenin uygun şartlarda bir araya getirilmesiyle oluşturulan p-n eklemi şeklindedir. Bu p-n eklemine oluşturduğu bölge yüklerden arınmış bir bölgedir ve bu bölgede bir elektrik alanı oluşur. Fotonlar güneş piline düştüğünde atomlardan elektronları koparır ve sistemde serbest elektronlar ve delikler oluşturur. Oluşan bu elektronlar ve delikler p-n eklemine elektrik alandan dolayı farklı elektrotlara doğru hareket ederek devrede bir akım oluşması sağlanır. Organik güneş pillerinde ise, foton tarafından elektron ve delik çifti (exciton) oluşturulur ve oluşan bu çiftin uygun ortamlarda (elektron ilgisi büyük olan ortamda) ayrışması ile devrede bir fotoakım oluşur. Exciton elektriksel olarak nötrdür ve difüzyon yoluyla hareket eder. Yüksek verimlilik için güneş pilindeki aktif tabakanın mümkün olduğu kadar çok ışık absorbe etmesi gerekmektedir. Bir foton absorbe edildiğinde, aktif tabakada bir exciton oluşur. Oluşan bu exciton donör ve acceptör maddelerinin ara yüzeyinde ayrışır ve ayrışmadan sonra oluşan serbest yükler aktif tabakadan geçerek elektrotlara taşınır. Polimer güneş pillerinde polimerlerden oluşan aktif tabaka genelde spin coating yöntemiyle oluşturulur. Bu yöntemle oluşturulan filmlerde polimer zincirleri düzensiz bir yapıda sıralanır. Polimer zincirlerindeki bu düzensizlik ve kimyasal kusurlar yük taşınmasını küçük parçalar şeklinde kısıtlamaktadır.

1.3.3.2. Boyar Maddeli Güneş Pilleri (BMGP)

Organik boyar maddeli güneş pilleri en genel ifade ile fotosentez benzeri bir prensip ile çalışmaktadır. Klorofil tarafından adsorbe edilen güneş ışınları bitki yapraklarında karbon dioksit gazını ve suyu kullanarak karbonhidrat (glikoz) ve oksijene çevirir. Bu temel fotosentez olayı baz alınarak BMGP sistemler geliştirilmiştir. Işığın absorbe eden BMGP sistemlerden boyar maddeler yardımıyla enerji üretimi gerçekleştirilir. Yüzeysel fotosentezde ışık adsorbe eden boyar madde molekülleri geniş bant aralığı bulunan yarı iletkenlerde değerlik bandından iletkenlik bandına elektron geçişini sağlarlar, bu da içeride elektron akışı olmasına neden olur.

Bilim ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak organik elektronik malzemelerin en önemli uygulamalarından biri olan organik güneş pilleri transparan olması, geniş yüzeylere kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolay üretilebilmesi ile ilerleyen yıllarda yaygın olarak kullanılacaktır. Bu teknolojinin temeli elektron alıcı ve elektron verici moleküller arasında meydana gelen etkin elektron transferinin gözlenmesiyle başlamış olup günümüzde bu konudaki araştırmalar hala devam etmektedir. Organik malzemeler ile güneş pili verimlerinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Güneş pilinin veriminin yüksek olması için, görünür bölgede saydamlığı sağlayan yarı iletken malzemenin bant genişliğinin yüksek olması gerekmektedir. BMGP yapımında yarıiletken olarak ZnO, TiO₂, SnO₂, CdS, WO₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, TaO₅ gibi birçok yarı iletken kullanılabilir (Hagfeldt ve Graetzel, 1995). Geniş bant aralığına sahip (3,2 eV) olmasından dolayı TiO₂ ve ZnO yarı iletken malzemeler diğerlerinden daha fazla kullanılmaktadır.

Bu tür pillerin en büyük avantajları, zaman içerisinde durağan olmaları ısı ve diğer çevre şartlarına duyarlı olmamasıdır. Zamana bağlı olarak güç kaybı azalmış olmasına rağmen uç şartlarda elektrolitin davranışı henüz bilinmemektedir. Bu tip pillerin başarılı bir şekilde piyasaya girebilmesi için elektrolitin hazırlanması dikkatle ele alınmalıdır. Sıvı olan elektrolitin jel halinde bir elektrolit ile değiştirilmesi için ciddi çalışmalar yapılmaktadır.

Boyar maddeli güneş pillerinde kullanılmak amacıyla çok çeşitli boyar madde sentezi gerçekleştirilmiştir. Organik boyar madde esaslı güneş pillerinde kullanılan boya türleri arasında polipridinler (O'Regan ve ark., 1991), porfirinler (Kay., 1993; Cherian ve ark., 2000), ftalosiyeninler (Komori ve ark., 2003), kumarinler (Hara ve ark., 2003), indolinler (Tamotsu ve ark., 2004), konjüge polimerler (Gebeyehu ark., 2002), perilenler (Ferrere ve ark., 2002)

yer almaktadır. Bunlar arasında 1991 yılında nano kristal yapılı TiO₂ organik BMGP'de kullanılan rutheniyum kompleks boyar maddeleri (N3, N719) ve türevleri en yüksek verimlilik göstermeleri nedeniyle önem kazanmıştır (O'Regan ve ark., 1991).

Fakat Ru nadir toprak alkali metal olup az bulunması, ağır metal olması ve pahalı olması bir dezavantajdır. Bu problem uygun nitelikte yeni boyar maddelerin sentezlenmesi ile aşılmaya çalışılmaktadır. Metal içermeyen boyar maddelerin metal kompleks boyar maddelere göre daha büyük absorpsiyon katsayısına sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca dar absorpsiyon band aralığına sahip metal içermeyen boyar maddeler pilin doluluk oranını ve pilin verimliliğini arttırdığı bilinmektedir (Yanagida, 2006). Kullanılan boyar maddelerin 920 nm altındaki tüm güneş ışığını absorbe edecek şekilde olması gerekmektedir. Ayrıca boyar madde oksit yarıiletken (ZnO gibi) yüzeye uygun şekilde tutunmayı sağlayacak karboksil ve fosfonat grubu içermeli ve oksit yarıiletkenin iletim bandına elektron verecek nitelikte olmalıdır. Boyar maddenin redoks potansiyeli de yeterince yüksek olmalıdır. Yani elektrolitten veya hole üreticiden kolaylıkla elektron alabilmelidir. Boyar madde bu redoks işlemini ışık altında bozulmadan yaklaşık 20 yıl sürdürebilecek nitelikte kararlı ve uzun ömürlü olmalıdır. Bunların yanı sıra ayrıca boyar maddenin yük birleşiminin (recombination) kinetiği elektron salınımı zamanından daha az olmalıdır (Graetzel, 2004).

BMGP kullanılan boyar maddeler genelde iki grup altında toplanabilir bunlar yapılarına göre organik ve inorganik boya maddeleri olarak sınıflandırılabilir. Organik boya maddeleri doğal (bazı meyveler yapraklar, çiçekler) veya sentetik organik boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir. İnorganik boyalar ise ruteniyumun veya osmiyumun polipridil kompleks gibi metal komplekslerini içerir. İnorganik kompleks boya maddeleri organik boyalarla kıyaslandığında kimyasal ve yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Polipiridil ruteniyum kompleksi BMGP de en çok kullanılan boyar maddedir. İnorganik boyar maddeler oksit yarıiletken yüzeye karboksil veya fosfonat grubu şeklinde bağlanır (Polo, 2004).

1.4. BMGP'de Kullanılan Yarı İletken ZnO' in Özellikleri

ZnO çeşitli pratik uygulamalar için önemli bir malzeme olup, son yıllarda ZnO filmlerin fiziksel özellikleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. ZnO elektriksel, optik ve akustik özelliklerinin uygunluğu sebebiyle, yüzey akustik dalga devreleri, sıvı kristal ekranları, kimyasal gaz sensörleri, varistörler, katalizörler güneş pilleri gibi optoelektronik devrelerde yaygın kullanım alanına sahip yarıiletkenlerdir.

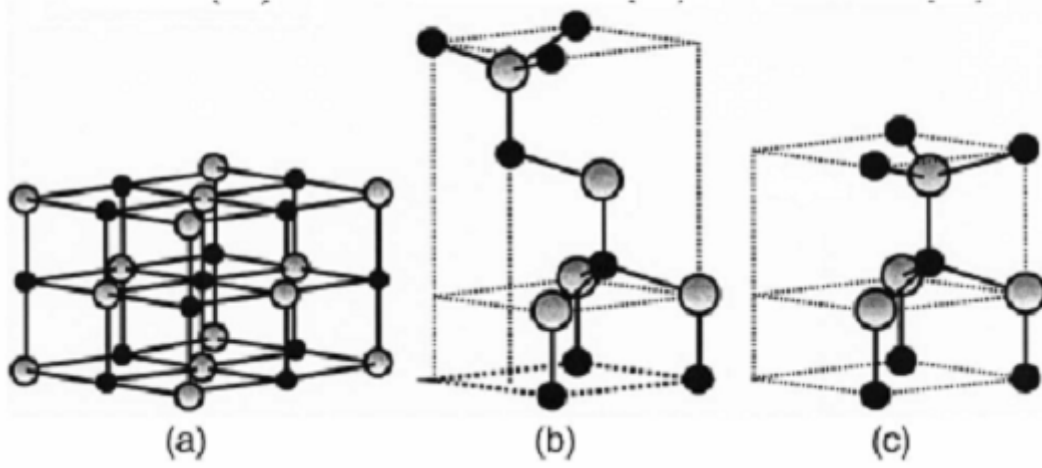
ZnO yarıiletken bileşiği IIB-VIA grup bileşiği olup, oda sıcaklığında (300K) geniş bir yasak enerji aralığına ($E_g = 3,1-3,4$ eV) sahip direkt bant geçişli ve n-tipi yarıiletken bir malzemedir. ZnO'nun n-tipi bir iletkenlik göstermesi stokiometrik olmayan özelliğe sahip olmasından, yani araya sıkışmış Zn atomlarından ve örgüdeki oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır.

İnce film fotovoltaik güneş pilleri, saydam iletken oksitlerin uygulamalarındaki artış üzerine odaklanarak dizayn edilmeye çalışılmıştır. ZnO tabanlı filmler bakır indiyum diselenid ($CuInSe_2$) ve amorf silisyum (a-Si) güneş pillerinde pencere materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO'nun direkt bant aralığı, ZnO/CdS/ $CuInSe_2$ tip güneş pillerinde yararlı güneş ışığının çoğunu geçirebilecek yeterli genişliktedir.

II-VI grubu ikili bileşik yarıiletkenlerin, ya kübik çinko sülfür ya da her anyonun bir tetrahedron'un köşesinde dört katyon tarafından çevrilen hegzagonal vurtzit yapıda kristalize olduğu bilinir. Tetrahedral koordinasyon tipik kovalent bağlı sp^3 hibritleşmedir, fakat bu materyaller aynı zamanda önemli bir iyonik karaktere sahiptir. ZnO iyonikliği kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasında olan bir II-VI grubu bileşik yarıiletkendir. ZnO'nun kristal yapısı Şekil 1.4.'de gösterildiği gibi vurtzit, çinko sülfür ve kaya tuzudur. ZnO çevre şartlarında termodinamik olarak sabit fazda vurtzit yapıdadır. Çinko sülfür ZnO yapı sadece kübik alt tabanlar üstüne büyütülmeye kararlı olabilir.

ZnO düşük maliyetle üretilmesi nedeniyle özellikle BMGP ve hibrit (polimer-inorganik nanoyapılı) güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. TiO_2 BMGP yapımında sıkça kullanılmasına rağmen yüksek elektron hareketliliği yüzünden ZnO'nun TiO_2 in yerinin alması düşünülmektedir. Fakat ZnO den yapılan BMGP verimliliği TiO_2 den yapılan BMGP verimliliğine göre daha düşük olması ZnO'nun asidik çözücüler içindeki kararsızlığı gibi nedenler ZnO- tabanlı BMGP dezavantajlarını oluşturmaktadır.

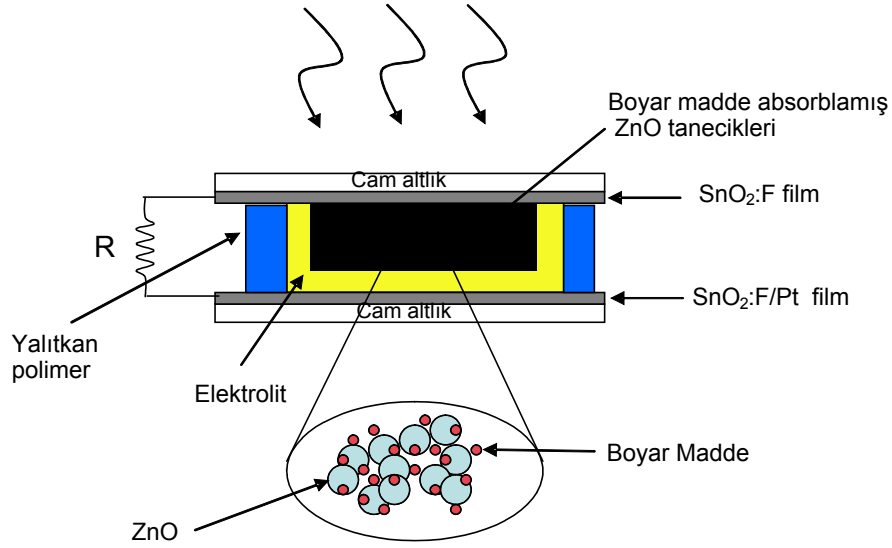
Ayrıca ZnO tabanlı BMGP'nin morfolojik yapısını ve üretme tekniklerinin fotovoltaik performansı etkilediği rapor edilmiştir. Örneğin Hidrotermal metotla üretilen ZnO nano tellerin nano parçacıklara göre daha iyi elektron transferi yaptığı gözlenmiştir. Fakat 1 boyutlu nano telle yapılan pillerin üstün elektron transferi özelliği, gözenekli yapıdaki ZnO nano parçacıklardan yapılan pillerden daha iyi olmasına rağmen, nano teller düşük yüzey alanına sahip olduğundan daha az boya absorbe eder ve böylece nano parçacıktan yapılan pillerden daha düşük performansa gösterir. (A. B. Djuricic, 2010)



Şekil 1.4. ZnO kristal yapıların gösterimi: (a) kübik kaya tuzu yapı , (b) kübik çinko sülfid yapı, (c) hekzagonal vurtzit yapı (Burada büyük küreler Zn, küçük küreler ise O atomlarını ifade etmektedir) (Jaffee, 1993)

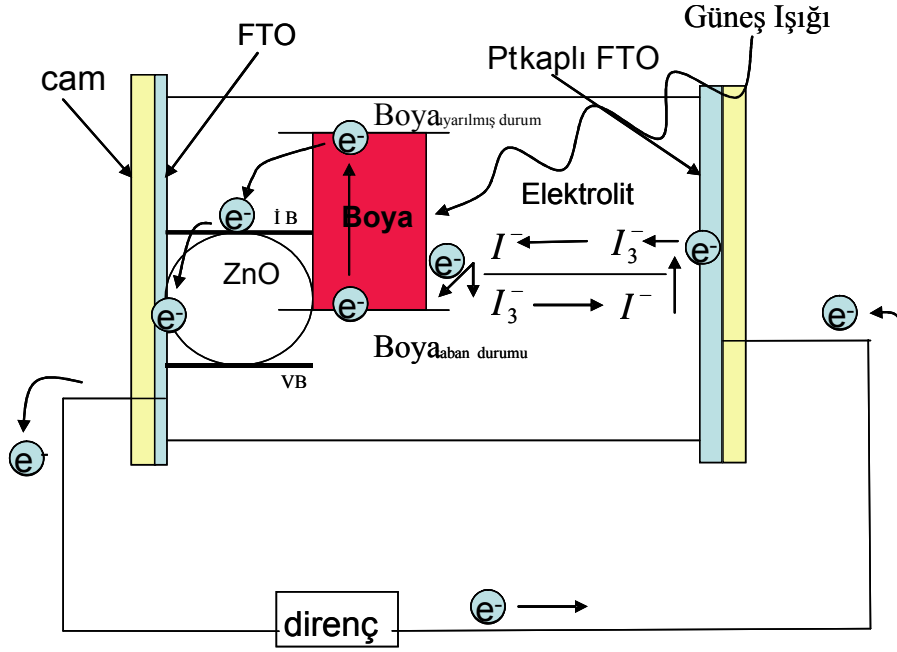
1.5. Boyar Maddeli Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

Boyar maddeli güneş pili, çalışma elektrodu olarak adlandırılan boya kaplı yarı iletken elektrot (genelde TiO_2 veya ZnO), karşıt elektrot ve aralarında redoks çiftinin ($\Gamma_3/3\Gamma$) bulunduğu bir sıvı ara katmandan oluşmaktadır. Yapının her iki tarafı kalay oksit flor (FTO) kaplanmış iletken ve geçirgen cam ile desteklenmiştir. Boyar maddeli güneş pilinin şematik görünümü Şekil 1.5 ' de verilmiştir. Boya esaslı güneş pilini meydana getiren katmanlardan biri olan çalışma elektrodu üzerindeki boyadan dolayı ışığa karşı duyarlıdır. Çinko oksit veya TiO_2 yarı iletken tabakanın içerisine nüfuz eden boya molekülleri tarafından ışık soğurulmaktadır. Pil, ışığın kristal çinko oksit üzerine absorblanmış olan boya molekülleri tarafından soğurulması ile çalışmaya başlamaktadır.



Şekil 1.5. Boyar maddeli güneş pilinin şematik diyagramı

Güneş ışınları iletken ve transparan cam elektrottan (flor katılmış kalay oksit cam= $\text{SnO}_2\text{:F}$ =FTO) geçer ve yarıiletken (ZnO veya TiO_2) tabakaya tutturulmuş olan boyar maddeye ulaşır. Gelen güneş ışınları boyar madde tarafından soğurulur. Soğurulan bu fotonlar boyar maddenin temel haldeki bir elektronunu uyarırlar. Uyarılan bu elektron gözenekli yapıda nano-parçacık boyutundaki ZnO moleküllerinin iletim bandına atlar. Bu elektron ZnO filmi üzerinden difüzyon yolu ile optik geçirgenliği olan iletken madde ile kaplı cama (FTO) ulaşır ve iletken camdan bir tel vasıtasıyla elektronik devreye verilir. Bir elektronunu ZnO 'e veren boya molekülü oksitlenir. Başka bir deyişle önceki haline göre bir elektron kaybetmiş duruma geçer. Boyar madde molekülü ilk durumuna geri dönmek için I^-/I_3^- elektrolit çözelti sisteminden bir elektron alır. Devrede dolaşan elektron pilin karşıt elektrotu olarak adlandırılan diğer yüzeyine ulaşır. Bu karşıt elektrot FTO kaplı cam üzerine katalizör olarak kullanılan çok ince bir platin (veya karbon) tabakasının kaplanması ile oluşturulur. Karşıt elektrottan geçen elektron I^-/I_3^- elektrolit çözelti sistemini indirgeyerek döngü tamamlanır. Pil tarafından üretilen voltaj elektrolitin redoks potansiyeli ile yarıiletkenin Fermi seviyesi arasındaki farka eşittir. Bu durum şematik olarak şekil 1.6' da gösterilmiştir.



şekil 1.6. Bir boyar maddeli güneş pilinde enerji akış diyagramının şematik gösterimi

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

(Baxter ve Aydil, 2005); Bu çalışmada ZnO nano tel tabanlı boyar maddeli güneş pillerinin performansı incelenmiştir. ZnO nano teller dallı bir yapıya ve geniş bant aralığına sahip olduğundan dolayı BMGP’de yarıiletken madde olarak kullanılmıştır. Çalışmada üretilen ZnO tabanlı boyar maddeli güneş pillinin iç kuantum verimliliği % 70 ve enerji dönüşüm verimliliği % 0,5 olarak hesaplanmıştır.

(Kashyouta ve ark., 2005); Çalışmada ZnO tabanlı yarıiletken kullanılarak boyar maddeli güneş pili üretilmiştir. BMGP’de iki farklı türde boyar madde kullanılmıştır. (N3) (*cis-bis(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II)*) kompleks olarak adlandırılan rutenyum boyar maddesi ve doğal boyar madde olarak antoksiyanin içeren böğürtlen boyası kullanılarak pil üretilmiştir. Böğürtlenin boyar maddesi sıkılarak suyu çıkartılıp, çekirdekleri süzülerek hiçbir katkı maddesi kullanılmadan doğal haliyle kullanılmıştır. ZnO tabanlı karbon kaplı sayıcı elektrotlu BMGP’de N3 boyar maddesi kullanıldığında alınan ölçümler açık devre gerilimi 0,6 V, kısa devre akım yoğunluğu 0,2 mA/cm² iken böğürtlen boyar maddesi kullanıldığında ise açık devre gerilimi 0,55 V, kısa devre akım yoğunluğu 30 µA/cm² olarak ölçülmüştür.

(Guo ve ark., 2005); ZnO nano çubuklar ITO kaplı iletken cam üzerine farklı büyüme sıcaklıklarında hidrotermal yöntem kullanılarak kontrollü olarak üretilmiştir. XRD sonuçları ZnO nano çubukların tek kristalli [001] doğrultusunda olduğunu göstermiştir. SEM görüntülerinden ZnO nano çubukların büyüme sıcaklığı değişimine göre 30-70 nm çapında olduğu görülmüştür. Yapılan güneş pilleri içerisinde en iyi verimi 95°C de üretilen ZnO nano çubuklardan yapılan güneş pilinden elde edilmiştir. Büyüme sıcaklığına bağlı verimlilik değişimi çizelge 2.1’ de gösterilmiştir. Çalışmada boyar madde olarak Ru(dcbpy)₂(NCS)₂(dcbpy) ¹/₄ 4,40-dicarboxy-2,20-bipyri-dine)(N3) kompleks boyası kullanılmıştır. BMGP elektrik dönüşüm verimliliği %2,4 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 2.1. Farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO malzeme ile üretilen güneş pillerinin verimliliği (Guo ve ark., 2005)

Büyüme sıcaklığı(C°)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
40	520	1,02	39	0,5
60	560	1,96	42	1,1
80	570	3,46	38	1,8
95	550	5,18	36	2,4

(Suliman ve ark., 2007); Bu makalede, ZnO nano partiküller hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Üretilen ZnO nano partiküllerin faz ve morfolojisi TEM, SEM ve XRD'leri incelenmiştir. Ayrıca, absorban spektrumları UV-vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. SEM görüntülerinden ZnO nano partiküllerinin 15 nm olduğu görülmüştür. Üretilen güneş pillerinde Rutenyum kompleksli N3 boyar maddesi kullanılmıştır. Yapılan ZnO tabanlı boyar maddeli güneş pilinin doluluk faktörü % 55 ve fotovoltaik dönüşüm verimliliği ise % 1,55 olarak hesaplanmıştır.

(Jiang ve ark., 2007); Bu çalışmada, ZnO nano çiçek yapılı filmler 95°C' de hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. Boya hassasiyetli güneş pillinde boyar madde olarak (*cis-bis(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato- ruthenyum (II) bis tetrabutylammonium (N-719)*) boya kullanılmıştır. Boya hassasiyetli güneş pillerinin enerji dönüşümü verimliliği 1,5 AM ile 100mW/cm² ışık şiddeti altında %1,9 olarak ölçülmüştür.

(Xie ve ark., 2008); Boyar maddeli güneş pillerinde anot elektrot olarak ZnO nano çubuklar kullanılarak üretilmiştir. ZnO nanoçubuklar flor katkılı kalaydioksit (FTO) üzerine Hidrotermal yöntem ile büyütülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ZnO nano çubukların FTO üzerine ortalama çapı 40nm ile 1µm arasında büyüdüğü görülmüştür. Boyar madde olarak Z-907 boyası kullanılmıştır. Boyar madde ZnO nano çubukların rengini beyazdan pembe rengine değiştirmiştir. Bu boya ZnO nano çubuklar başarıyla bağlandığı görülmüştür. Fotovoltaik hücrenin devre akım yoğunluğu J_{sc} : 5,39 mA ve V_{oc} : 0,48 V olarak ölçülmüştür. Güneş pillinin elektrik dönüşüm verimliliği % 0,73 olarak hesaplanmıştır.

(Akhtar ve ark., 2008); Bu çalışmada, ZnO malzemelerin morfolojisi hidrotermal süreç içerisinde alkali çözeltileri değiştirilerek kontrol edilmiştir. ZnO malzemelerin, çiçek yapısı, levha-küreleri ve levha yapısı sırasıyla amonyak, sitrik asit ve aksalik asit kullanılarak elde edilmiştir. ZnO malzemeler karakterize edilmiş ve boya hassasiyetli güneş pilleri için foto anot malzeme olarak uygulanmaya hazırlanmıştır. ZnO malzemelerin boyutları 20-400 nm civarında değişmektedir. Çalışmada üretilen BMGP arasında en iyi sonucu levha-küre ZnO malzemedan yapılmış güneş pili vermiştir. Bu çalışmada boyar madde olarak ruthenium 535 bis-TBA (N719) kompleks boyası kullanılmıştır. Sonuçlar çizelge.2.2’ de gösterilmiştir. BMGP’ nin elektrik dönüşüm verimi % 2,61 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.2. ZnO malzemelerin farklı alkali çözeltiler kullanılarak üretilen güneş pillerinin performansı (Akhtar ve ark., 2008)

ZnO Malzemeler	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ZnO-NH ₃	535	1,1	53,7	0,3
ZnO-sitrik asit	557	12,3	48,3	2,6
ZnO-aksalik asit	554	8,4	40,8	1,9

(Hsu ve ark., 2008); Hidrotermal ve buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak hazırlanan ZnO nano çubukların boya hassasiyetli güneş pilleri performansı incelenmiştir. Hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO nano çubukların güneş pilinde kullanılan boyar maddeyi daha iyi absorbe ettiği görülmüştür. Tavlama sıcaklığı 200°C’ dedir. Üretilen pilin verimliliği %0,22 olarak hesaplanmıştır.

(Gao ve ark., 2008); Bu makalede, ZnO nano çubuklar şeffaf iletken SnO₂ (FTO) cam yüzeyler iki farklı büyüme yolları kullanılarak hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. Birinci yolla üretilen ZnO nano çubuklar 10 saat boyunca sürekli büyütme yapılmıştır. İkinci yolla üretilen ZnO nano çubuklar ise 48 saat boyunca çok adımlı büyütme yapılmıştır. Bu süreçte, her adımda tekrar tekrar yeni çözelti uygulanmıştır. ZnO nano çubukların yapısal ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. İkinci yolla üretilen ZnO uzun çubuklu, yüksek boy oranı, büyük boşluklar ve daha iyi karakterize göstermiştir. Birinci yolla üretilen BMGP elektrik dönüşüm verimliliği % 0,08 ve ikinci yolla üretilen BMGP verimliliği elektrik dönüşüm verimliliği %0,32 olarak kaydedilmiştir.

(Umar ve ark., 2009); Bu çalışmada, ilk kez, boyar maddeli güneş hücreleri uygulamasında iyi karakterize olmuş altıgen şeklinde (vurzit) ZnO nano çubuklar çok hızlı ve düşük sıcaklıkta üretilmiştir. ZnO nano çubuklar yaklaşık 70°C' de 20 dakikada elde edilmiştir. Bu çalışmada N719 boyar maddesi kullanılmıştır. Üretilen BMGP elektrik dönüşüm verimliliği % 1,89, doluluk oranı ise % 74,4 olarak hesaplanmıştır.

(Saito ve ark., 2009); ZnO tabanlı boya hassasiyetli güneş pilleri doctor blade metodu kullanılarak imal edilmiştir. ZnO nano kristal pastalar ZnO tozları ve polietilen glikol (PEG) iletken cam levha üzerine kaplanarak 450°C' de 10 dakika ısıtılmıştır. Çalışmada PEG miktarı arttırıldığında film yüzeyinde oluşan boşlukta azalma olduğu gözlenmiştir. Boyar madde olarak rutenyum kompleks N719 boyası kullanılmıştır. Filmlerin yüzey alanı, yoğunluğu, sertliği ve kalınlığı açısından performansları araştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda pil verimi % 4,3'e ulaşmıştır.

(Weiguang ve ark., 2009); ZnO nano ağ bazlı boya duyarlı güneş hücreleri tohumlama yapılarak hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. ZnO nano ağlar kalınlıkları 0,8-1 µm kalınlığında büyütülmüştür. Bu ZnO tabanlı BMGP açık devre gerilimi attırabilmek için ZnO nano ağlar üzerine TiO₂ bağlantısı yapılmıştır. TiO₂ olmadan ve TiO₂ uygulanmış güneş pillerinin elektrik dönüşüm verimliliği sırasıyla % 2,4 ve % 3,9 olarak hesaplanmıştır.

(Al-Hajry ve ark., 2009); ZnO nano çubuklar çinko nitrat tuzunu basit sulu çözeltisi uzun süre karıştırılarak düşük sıcaklıkta elde edilmiştir. Altıgen şeklindeki ZnO nano çubuklar yapısal, optik ve fotovoltaik özellikleri açısından ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. ZnO tabanlı BMGP'lerini doluluk faktörü %47,2 elektrik dönüşüm verimliliği % 0,70 olarak belirlenmiştir.

(Hossain ve ark., 2009); ZnO nano yapılar FTO cam ile kaplı yüzeye sol-jel yöntemi kullanılarak ZnO tohum tabakası oluşturulduktan sonra üzerine 30, 60, 90 ve 180 dakikalık süreçlerle Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Boya duyarlı güneş pillerinde karşıt elektrot olarak karbon boyar madde olarak da Rutenyum kullanılmıştır. ZnO tabanlı BMGP en iyi verimi 180 dakikada elde edilmiştir. Elektrik dönüşüm verimliliği % 1,04 olarak hesaplanmıştır.

(Lupan O., 2010); Çalışmada, hidrotermal yöntem kullanılarak üretilen ZnO nano tellerinin büyüme etkileri üzerinde termal tavlamanın etkileri incelenmiştir. ZnO nanoteller indiyum-kalay oksit (ITO) cam yüzeyler üzerine büyütülmüştür. Termal tavlama 150, 400 ve 600 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Üretilen ZnO nano tellerin XRD, SEM ve TEM sonuçları

incelenerek karakterizasyon hakkında bilgi edinilmiştir. Termal tavlama, morfoloji özelliklerini değiştirmeyip, yapısal ve optiksel özelliklerini etkilemiştir. ZnO nano tellerin en iyi optiksel özellikleri 150°C’ de olduğu görülmüştür. Boya hassasiyetli güneş pillerinde boyar madde olarak son derece emici D149 boyası kullanılmıştır. BMGP verimliliği fotovoltaiik dönüşüm verimliliği % 0,66 olarak hesaplanmıştır.

(Irene ve ark., 2010); Bu makalede, ZnO nano çubuklar hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada film kalınlığı dikkate alınmıştır. ZnO nano çubukların 1,86µm tabaka kalınlığı hidrotermal yöntemle 72°C’ de 6 saat boyunca kaplama yapılarak elde edilmiştir. Boyar madde olarak N-719 boyası kullanılmıştır. BMGP elektrik dönüşümü verimliliği % 0,69 olarak belirlenmiştir.

(Jijun ve ark., 2010); ZnO nano teller polyethlenimine kullanılarak 40 nm ZnO uzunluğunda ön ısıtma yardımıyla hidrotermal metot kullanılarak elde edilmiştir. ZnO nano tellerin üretimi süresince çinko tozunun konsantrasyonu, üretim zamanı ve yoğunluğu gibi birçok önemli parametreler dikkate alınarak üretilmiştir. Gözlemler sonucunda boya hassasiyetli güneş pillerinin performansı ZnO nano tellerin uzunluğu ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bu çalışmada elde edilen maksimum verim %1,3 olarak hesaplanmıştır.

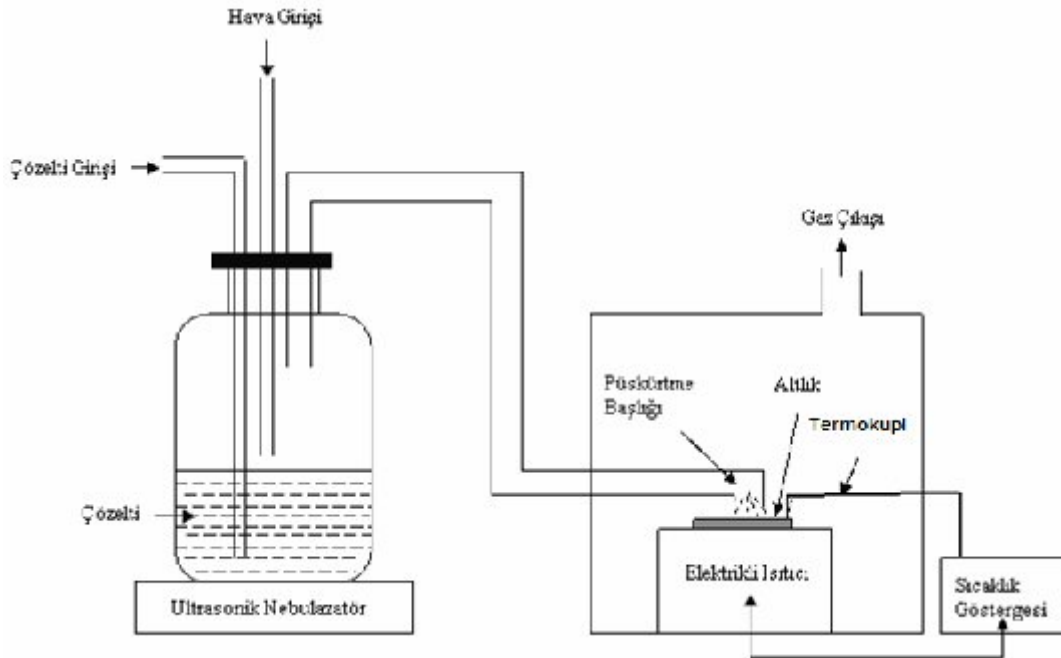
(Lu L., 2010); Bu çalışmada ZnO nano partiküller kullanılarak boyar maddeli güneş hücreleri imal edilmiştir. ZnO filmler farklı sıcaklıklarda tavlansarak üretim yapılmıştır. Deneysel sonuçlardan anlaşılmıştır ki ZnO filmlerin yüzey durumları tavlama sıcaklığına bağlıdır. Yapılan gözlemler sonucunda en uygun sıcaklığın 400°C olduğu gözlenmiştir. BMGP’nın en iyi elektrik dönüşüm verimliliği %3,92 olarak belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

Günümüzde temiz ve ucuz enerji üretmek için yapılan çalışmalar içinde fotovoltaik etki önemli ve güncel bir yer tutmaktadır. Bu bakımdan boyar maddeli güneş pilleri (BMGP) bilimsel ve teknolojik açıdan üzerinde çalışma yapılan önemli konulardan biridir. Boyar maddeli güneş pilleri çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve sıvı elektrolitten oluşmaktadır. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrotu oluşturmak için kullanılan iletken camlar birçok ince film üretme teknikleri kullanılarak üretilirler. Bu teknikler arasında Spray Pyrolysis Deposition olarak bilinen kimyasal püskürtme yöntemi uygulanabilirlik olarak basit ve ekonomik olması açısından tercih edilen bir yöntemdir. Bu çalışmada BMGP yapımında kullanılan elektrotların iletken camları (kalay oksit flor kaplı cam=FTO cam) kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak üretilmiştir.

3.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

Püskürtme metodu kullanılarak ince film oluşumu ısıtılmış bir altlık üzerine, metal bir tuz çözeltisi püskürtme işleminden ibarettir. Püskürtülen damlacıklar bir altlık yüzeyi üzerinde termal (ısısal) ayrışmaya maruz kalırlar. Film oluşumunun büyüklüğü ve şekli damlacıkların geliş hızına ve yayılım hacmine bağlıdır. Sonuçta film, ısıtılmış altlık üzerindeki oksitlere dönüşerek üst üste binmiş metal oksit plakalarından oluşur (Bohac ve Gauckler, 2000). Bu çalışmada kullanılan püskürtme sisteminin şematik görünümü Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi deney düzeneği

Bu çalışmada FTO camlar kimyasal püskürtme tekniği ile üretilmiştir. Kimyasal Püskürtme Yönteminin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- i) Filmler alt tabanlar üzerinde istenilen birçok sıcaklıklarda elde edilir.
- ii) Film kalınlığı kontrol edilebilir.
- iii) Kimyasal Püskürtme yöntemi diğer birçok yöntem ile kıyaslandığında maliyeti düşük ve kolay bir yöntemdir.

3.2. Hidrotermal Yöntem

Bu çalışmada ZnO tozlar Hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Hidrotermal sentez, yüksek buhar basınçlarında, yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerinden maddelerin kristallendirilmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Diğer bir tanımla hidrotermal sentez, yüksek basınç altında sıcak su içindeki mineralin çözünürlüğüne bağlı olarak kristal sentezleme metodudur. Hidrotermal yöntemde kristalizasyonda kullanılan araçlar paslanmaz çelik otoklav ve teflon kaptır (Şekil 3.2)



Şekil 3.2. Hidrotermal yöntemde kullanılan otoklav ve teflon kap

Hidrotermal yöntem, yüksek kalitede nano materyallerin sentezi için ilgi çekici bir yöntemdir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan tozlar yüksek kristalleşmeye, iyi dispersiyona sahiptirler ve makroskopik ölçüde yığılma göstermezler. Hidrotermal yöntemde sentez koşullarını çeşitlendirerek partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek kolaydır. Çoğu malzemenin istenen kristal fazda sentezlenmesi için elverişli bir yöntemdir.

Hidrotermal yöntemin bazı genel avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- i) Enerji tasarrufu sağlanmaktadır,
- ii) Ürün tamamen saf olarak elde edilmektedir,

- iii) Deney düzeneği karmaşık değildir, yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin sentezini mümkün kılmaktadır,
- iv) Homojen çöktürme yapılmaktadır,
- v) Elde edilen tanecikler nano boyuta sahiptir.

3.3. Çalışma (Working) Elektrotunun Hazırlanması

3.3.1. Flor Katkılı Kalay Oksit (SnO₂:F) İnce Filmlerin Hazırlanması

Boyar maddeli güneş pillerinde altlık olarak SnO₂:F ince filmler kullanılmıştır. SnO₂:F (FTO) ince filmler güneş enerjisi dönüşümünde ekonomik ve uygunluk açısından önemlidir, atmosferik şartlara uygunlukları nedeniyle fotovoltaik uygulamalarda iyi özellikler gösterirler. (C. Agashe, ve ark., 1996, J. Dutta, ve ark.,1994). SnO₂:F ince filmler, farklı maddeler katılarak elde edilen SnO₂ ince filmlerden daha yüksek elektrik iletkenlik, optik geçirgenlik ve kızılötesi yansımaya özelliklerine sahiptir. FTO cam, metal ve oksitler gibi çok kristal ve amorf yüzeylere iyi tutunması nedeniyle çok ilgi çekicidir.

3.3.1.1. Cam Alt Tabanların Hazırlanması

Çalışmada cam altlık olarak 76mmx26mmx1mm boyutlarında mikroskop camları kullanılmıştır. Camların temizliği film kalitesini etkilediği için camlar ilk olarak deterjanlı suda 10 dakika bekletilip saf suda durulanmıştır. Daha sonra aseton içerisinde 5 dakika bekletilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanıp temizlenmiştir.

3.3.1.2. SnO₂:F Çözeltisinin Hazırlanması

SnO₂:F ince filmleri kimyasal püskürtme yöntemi ile üretirken kullanılan çözelti için 11 g SnCl₂-2H₂O tozunu 5ml saflıkta hidroklorik asit (HCl) içerisinde 90°C'de 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü (Elangovan ve ark., 2004). Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Daha sonra amonyum florür (NH₄F) tozu 5 ml saf suda çözüldü. Hazırlanan iki çözelti karıştırılıp (10 ml) üzerine 90 ml metanol (CH₃-OH) ilave edildi ve 100 ml çözelti elde edildi.

3.3.1.3. SnO₂:F İnce Film Elde Edilmesi

Daha önceden temizlenmiş olan 76mmx26mmx1mm boyutlarında mikroskop camları, cam püskürtme ocağının içinde bulunan ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Isıtıcı tabanın sıcaklığı 450°C olarak ayarlandı. Hazırlanan başlangıç çözeltisi 1,63 MHz frekanslı ultrasonik nebulizatör kullanılarak buharlaştırıldı. Başlangıç çözeltisi yaklaşık 6–9 dakika süreyle cam altlık üzerine

püskürtülerek FTO ince filmler elde edildi. Filmlerin yüzey dirençleri 20Ω - 50Ω olarak kaydedildi. Bu değerler cam altlığın boyutları dikkate alındığında $10\Omega/\square$ - $20\Omega/\square$ değerine karşılık gelmektedir.

3.3.2. Nano-kristal Yapılı ZnO Filmlerin Hazırlanması

3.3.2.1. Nano-kristal Yapılı ZnO Elde Edilmesi

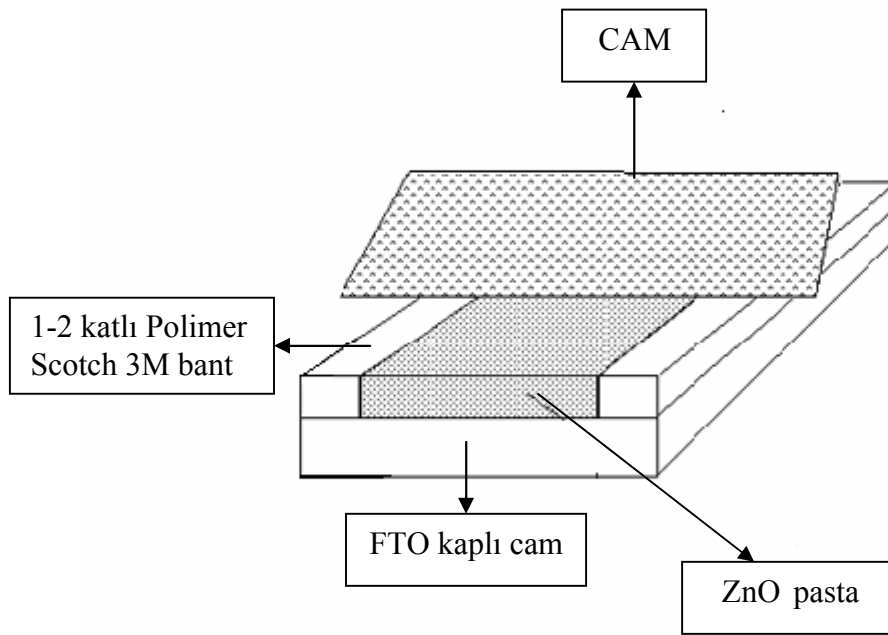
Nano-kristal yapılı ZnO filmleri hidrotermal yöntem ile üretirken kullanılan çözelti için 5,97g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzunu 200ml saf suda çözüldü. Daha sonra 2,8g $C_6H_{12}N_4$ (Hekzametilen Tetramin) kimyasalı 200 ml saf suda çözüldü. Her iki çözelti karıştırılarak 400 ml' lik beher konuldu. Beherin üzeri buharlaşmayı önlemek ve basınç oluşturmak için uygun bir kapla kapatıldı. Beher ısıtıcının üzerine konularak sıcaklık $97^\circ C$ olarak ayarlandı ve 2 saat boyunca nano parçacık üretildi. Beher içerisindeki nano parçacıklı çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözelti bir behere alındı. Bir gün boyunca nano parçacıkların çökmesi beklendi. Üzerindeki sulu çözelti alınarak nano parçacıklar kurutuldu. Daha sonra çözeltiye hacimce % etanol (C_2H_5OH) eklenerek nano-kristal yapılı ZnO nano tozları üretildi. Başlangıç çözeltilisine eklenen etanol oranları çizelge 3.1' de gösterilmiştir. Bu çalışmada kullanılan HMT' lerin hepsi suda çözülüp (%100 hariç) çinko nitrat çözeltisine eklenmiştir. %100 etanol kullanılarak hazırlanan çözeltide ise çinko nitrat çözeltisine çözünmeden katılmıştır. Kompleks olarak kullanılan HMT çoğunlukla ZnO nanoyapı üretiminde çözeltiye OH^- iyonu ve NH_3 molekülü sağlamak için kullanılır. (Y.Y. Li, 2007). Zn katyonu tetrahedral kompleks olarak dördü koordinasyon şeklinde oluşur. Bu çalışmada çözeltide $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ve $Zn(OH)_4^{2+}$ şeklinde iki kompleks oluşmuştur.

Çizelge 3.1. Başlangıç Çözeltisinde hacimce % etanol oranları

Etanol oranı(%)	%0	%10	%20	%30	%50	%60	%70	%80	%90	%100
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	200ml saf su	160ml saf su 40ml etanol	120ml saf su 80ml etanol	80ml saf su 120ml etanol	200ml etanol	240ml etanol	280ml etanol	320ml etanol	360ml etanol	400ml etanol
$C_6H_{12}N_4$	200ml saf su	200ml saf su	200ml saf su	200ml saf su	200ml saf su	160ml saf su	120ml saf su	80ml saf su	40ml saf su	0ml saf su

3.3.3. ZnO Yarıiletken Film Elde Edilmesi

ZnO yarıiletken film oluşturmak için SnO₂:F kaplı iletken camlar 2cmx2cm boyutlarında kesildi. İletken camlar üzerinde aktif bölge olarak adlandırılan yaklaşık 1cm²'lik bir alan boşta kalacak şekilde 1-2 katlı polimer scotch 3M bant yardımıyla sert bir zemin üzerine sabitlendi. Hidrotermal yöntem kullanılarak üretilen ZnO nano parçacıklar etanol içerisinde karıştırılarak homojen bir macun kıvamına getirildi. ZnO film elde edilmek için Şekil.3.3'de gösterilen sıyırma (doctor blade) yöntemi kullanıldı. Macun kıvamındaki ZnO pasta aktif bölgeye konularak bir cam yardımıyla iletken cam yüzeye yaklaşık 10µm kalınlığında ince bir tabaka şeklinde kaplandı. İletken cam üzerine yapıştırılan polimer scotch 3M bantlar sökülerek ZnO film oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra kuruyan ZnO filmler ZnO'nun kristal dizinine geçmesi için 30 dakika 400°C sıcaklıkta kül fırınında sinterlendi.



Şekil 3.3. ZnO yarıiletken film yapımında kullanılan sıyırma (doctor blade) yöntemi

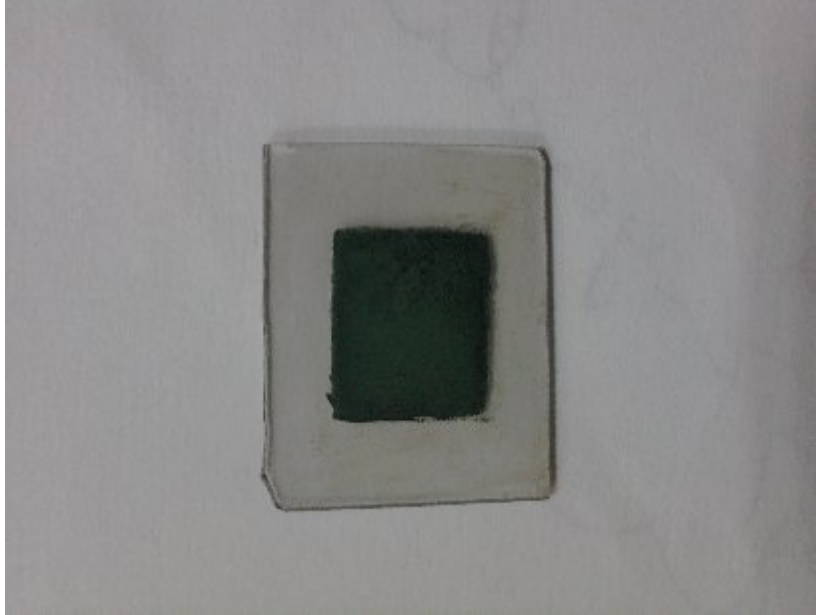
3.3.4. Doğal Boyar Maddelerin Elde Edilmesi

Bu çalışmada doğal boyar madde olarak kara havuç meyvesinin suyu 100gr kara havucun boyası Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümünde, 500gr saf suda 0,01 M hidroklorik asit çözeltisi kullanılarak, soksalet cihazı yardımıyla elde edildi. Boyar maddeleri hazırlarken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta çözelti içinde çözünmeyen maddelerin

kalmaması ve bir süre sonra çözültide kümeleşmenin oluşmamasıdır. Bu nedenle boyar madde hazırlandıktan sonra ultrasonik banyoda 10 dakika tutuldu.

3.3.5. Çalışma (Working) Elektrot Yapımı

Sıyırma (doctor blade) yöntemi kullanılarak ZnO kaplanan tabaka hazırlanan kara havuç boya çözeltisi içerisine bırakıldı. Boyar maddeler içerisine bırakılan ZnO yarıiletken filmler 24 saat boyunca bekletildi. Boyar içerisinden çıkarılan ZnO yarıiletken filmler seyreltilmiş etanol çözeltisinin içerisine atılarak, yüzeye tutunamayan ölü boyar yüzeyden temizlendi ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Elde edilen bu tabaka ($\text{SnO}_2\text{:F} + \text{ZnO} + \text{Boyar Madde}$) çalışma elektrotunu oluşturdu. Çalışma elektrotunun fotoğrafı şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Kara havuç boyası kullanılarak elde edilen çalışma elektrotunun fotoğrafı

3.4. Karşıt (Counter) Elektrotun Hazırlanması

Boyar maddeli güneş pillerin sürekli olarak çalışabilmesi için, elektrolitten boyar maddeye sürekli olarak elektron transferi sağlanması gerekmektedir. Bu elektron transferi, iyot-iyodür dönüşümü ile olmaktadır. Bu dönüşüm hızı, platin (Pt) yüzeyinde, FTO yüzeyinde olduğundan çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Pt, katalizör etkisi yaparak dönüşüm reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Dolayısıyla, bu işlem için tüm yüzeyin tamamen platin kaplanmasına gerek yoktur, sadece katalitik amaçlı bölgesel kaplamalar yeterli olmaktadır.

Karşıt elektrot yapımında kullanılacak olan 5mM'lık platinik asit çözeltisi 10ml 2-propanol içerisinde H_2PtCl_6 (hidro platinik asit) çözülerek hazırlandı. Hazırlanan platinik asit çözeltisi kullanılarak $\text{SnO}_2\text{:F}$ ince filmin üzerine 2-3 damla damlatarak kaplama elde edildi. Pt kaplama

kuruması için oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra 350–400°C’ de 1 saat bekletilip oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Pilatin kaplı karşıt elektrotun fotoğrafı Şekil 3.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Pt kaplı karşıt elektrotun fotoğrafı

3.5. Sıvı Elektrolitin hazırlanması

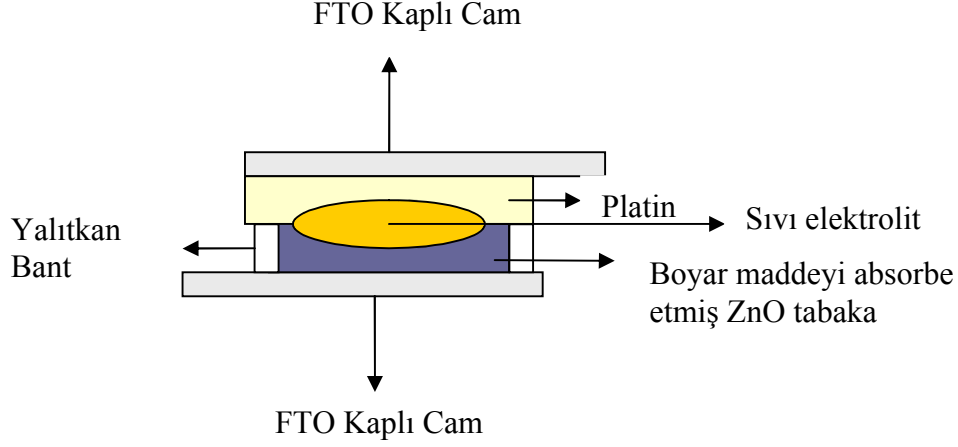
Sıvı elektrolit 0,05M iyod (I_2) 10 ml saf etilen glikol içerisinde çözülüp, sonra içerisine 0,5M potasyum iyodur (KI) eklenmesiyle oluşturulmuştur. Elektron döngüsünün gerçekleşebilmesi için gerekli olan redox tepkimesinin gerçekleştiği sıvı tabaka olan bu çözelti iyice karıştırıldıktan sonra, çözeltinin bozunmasını önlemek için karanlık bir ortamda ya da koyu renkli bir cam kap içerisinde muhafaza edildi. Bu çözelti BMGP çalışması esnasında gerekli olan tepkimelerin gerçekleştiği tabakadır ve çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında yer alır.

3.6. Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı

BMGP başlıca üç kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

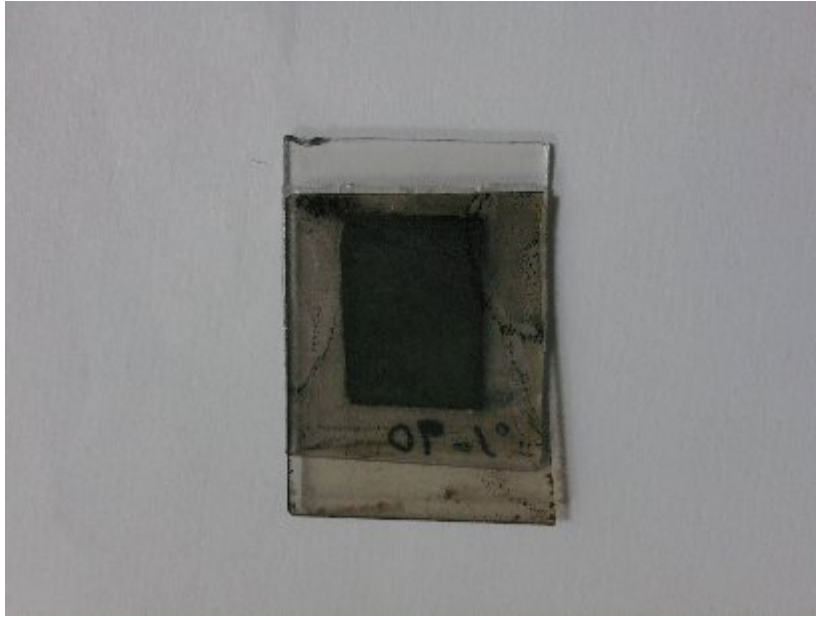
- i) Çalışma elektrodu (FTO+ZnO+Boyar madde)
- ii) Sıvı elektrolit (KI+ I_2 +etilen glikol)
- iii) Karşıt elektrot (FTO + Pt)

BMGP’ nin şematik yapısı Şekil 3.6’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. BMGP'nin şematik yapısı

Boyar maddeli güneş pilleri, FTO + ZnO + Boyar Madde'den oluşan çalışma elektrotu ile FTO + Platin kaplı karşıt elektrot tabakası ve aralarına sıvı elektrolit bulunan tost biçiminde üst üste konularak oluşturulan yapıdır. Pil boyar madde ile platin üst üste gelecek şekilde ve her iki tabakanın sadece FTO kaplı kısımları dışarıda kalacak şekilde yapıştırıldı. Yapıştırma esnasında sıvı elektroliti enjekte edecek kadar küçük bir yer yapıştırılmadan bırakıldı. Bu noktadan sıvı elektrolit iki tabaka arasına enjekte edildi. Bu şekilde oluşturulan BMGP' nin fotoğrafı Şekil 3.7' da gösterilmiştir. Sıvı elektrolit, organik çözücü içerisinde çözülen iyodür/triiyodür redoks çiftinden meydana gelmektedir (Rensmo ve ark., 1997).



Şekil 3.7. Kara havuç boyar maddeli güneş pilinin fotoğrafı

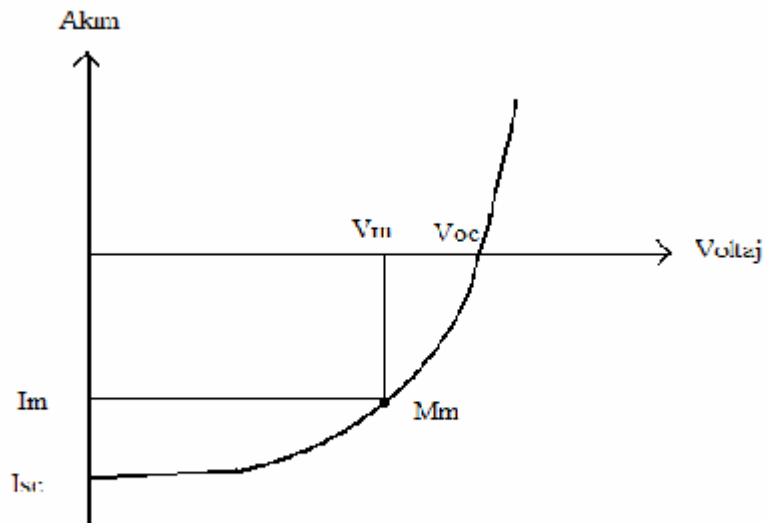
3.7. Güneş Simülatörü

Güneş pillerinin akım-voltaj karakteristikleri, bilgisayar kontrollü Keitley 2400 Source-Meter, 300 Wattlık Xenon lambaya sahip 1,5 AM filtrelili güneş simülatörü ve LabTracer2.0 ile hazırlanmış veri işleme yazılımı kullanarak yapılmıştır. Kullanılan güneş simülatörünün fotoğrafı Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Güneş simülatörü

3.8. BMGP' nin Verimliliğini Hesaplamak İçin Gereken Parametreler



Şekil 3.9. Bir güneş pilinin akım-voltaj karakteristiği

Bir güneş piline ait I-V grafiğinin şematik görüntüsü Şekil 3.9' da gösterilmiştir. Pilin verimliliğinin hesaplanmasında gerekli olan bazı parametreler grafik üzerinde gösterilmiştir.

Bir güneş pilinin verimliliğinin hesaplanmasında kullanılan parametreler aşağıda kısaca tanımlanmıştır.

Kısa Devre Akımı (I_{sc}): Pil üzerine uygulanan gerilim $V_a = 0$ V iken ölçülen akım, kısa devre akımıdır.

Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Devre üzerinde hiç akım geçmiyor iken ölçülen maksimum gerilimdir

Maksimum Güç (P_m): Güneş piline V_a gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyel de oluşan akım ile potansiyelin (V_a) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu değere maksimum güç denir. Bu noktadaki akım ve gerilime de güneş pilinin maksimum akımı (I_m) ve maksimum gerilimi (V_m) olarak ifade edilir.

$$P_m = V_m \cdot I_m \text{ [W]} \quad (2.1)$$

Doluluk Faktörü (FF): Doluluk faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre gerilimi devre akımı çarpımına oranıdır.

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.2)$$

Verim (η): Pilin verimi (η), güneş pilinin performansının ifadesidir. Pilden elde edilen maksimum gücün (P_m), güneş pili yüzeyine gelen ışığın gücüne (P_{in}) oranıdır.

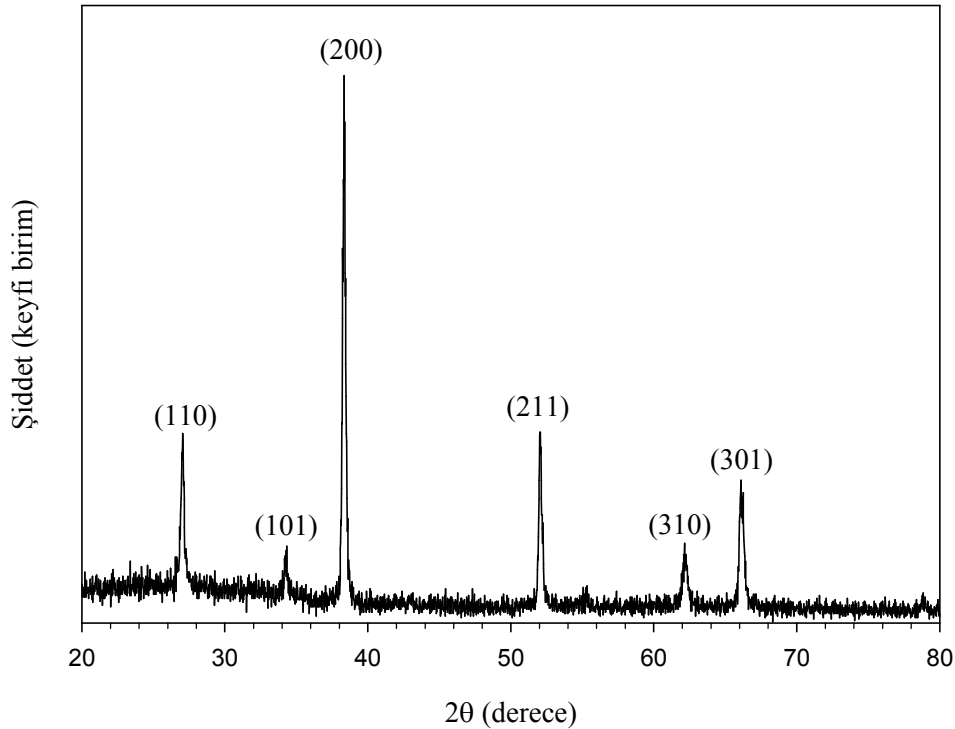
$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2.3)$$

Standart Şartlar: Standart şartlara göre ölçüm alınan ışınımın şiddeti 1000 W/m^2 ve spektral dağılımı 1.5 AM olmalıdır. 1.5 AM hava kütlesi spektral dağılımı, standart test şartı olarak belirlenmiştir. Güneş ışınları $\theta=48^\circ$ açıyla gelirken sahip oldukları spektral güç dağılımıdır. Bu standart test şartları dünyanın farklı yerlerindeki laboratuarlarda üretilen ve karakterize edilen güneş pillerinin karşılaştırılabilmesi için yapılmalıdır.

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Flor Katkılanmış Kalay Oksit ($\text{SnO}_2\text{:F}=\text{FTO}$) İnce Filmlerin XRD Analizi

Kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilmiş olan, güneş pili yapımında altlık olarak kullanılan iletken ve geçirgen kalay oksit flor ($\text{SnO}_2\text{:F}=\text{FTO}$) kaplı camların kristal yapıda olup olmadıkları x-ışınları kırınım deseni kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen $\text{SnO}_2\text{:F}$ kaplı camların X-ışınları kırınımı (XRD) deseni ve (*hkl*) düzlemleri Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. XRD analizi KSÜ Fizik Bölümü XRD laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’ den görüldüğü gibi film tercihli büyüme yönü $2\theta=38,35$ de (200) olarak tespit edilmiştir. XRD spektrumlarında görülen piklere ait 2θ değerleri, düzlemler arası mesafeler (*d*) ve *hkl* düzlemleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Bu kristal deseninden FTO ince filmlerinin tetragonal formda polikristal yapısında olduğu gözlenmektedir. Chitra ve arkadaşları tarafından kimyasal püskürtme yöntemi kullanılarak SnO_2 içerisine F katkılanmış filmlerin tercihli büyüme yönünde (200) düzlemi olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilen $\text{SnO}_2\text{:F}$ ince filmlerinin XRD deseni literatürle uyum içerisindedir (Chitra ve ark., 1988).

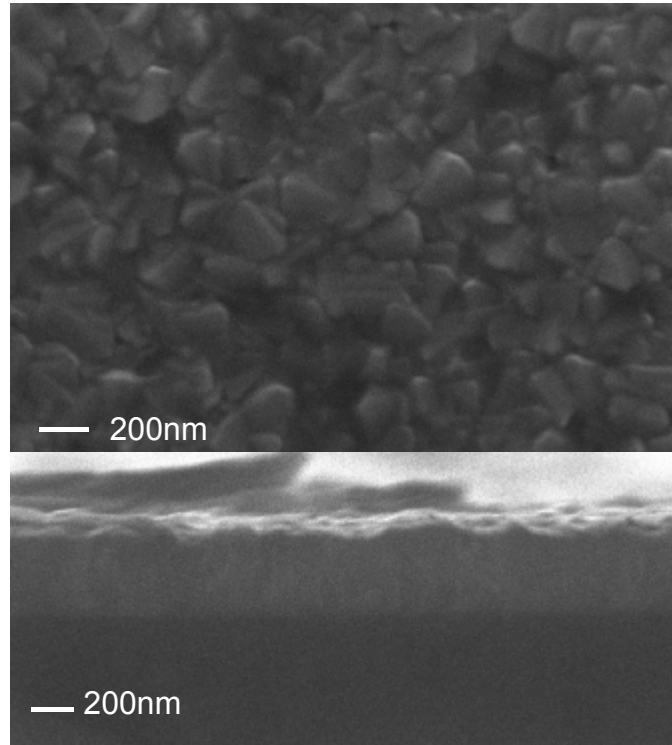


Şekil 4.1. Cam altlıklar üzerine kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen FTO filmlerinin XRD deseni

Çizelge 4.1. SnO₂:F filmlerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen verileri

2 θ (derece)	d (Å°)	(hkl)
38,35	2,3463	(200)
52,06	1,7565	(211)
27,06	3,2942	(110)
66,05	1,4144	(301)
62,19	1,4926	(310)
34,28	2,6154	(101)

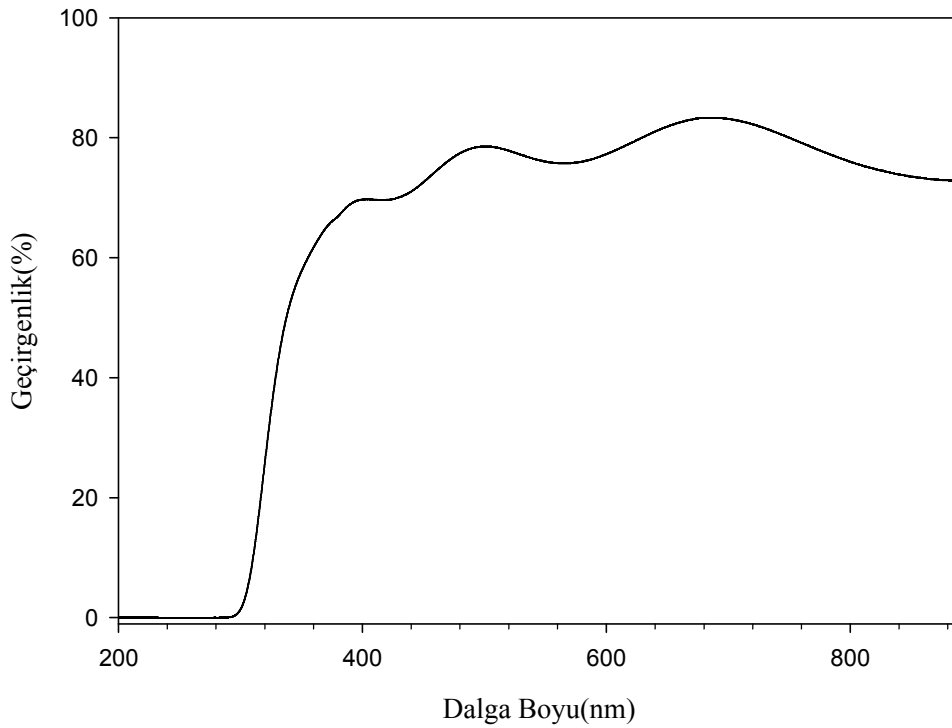
Kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen FTO filmlerinin kalınlıkları SEM fotoğraflarında yaklaşık olarak 500 nm civarında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2). Elde edilen FTO filmlerin yüzey dirençleri avometre kullanılarak 20-50 Ω olarak ölçülmüştür. Daha sonra filmin boyutları dikkate alınarak bu değerler ince filmler için kullanılan birim yüzey başına direnç olarak ifade edilmiş ve filmlerin yüzey başına dirençleri 10-20 Ω/\square olarak hesaplanmıştır (Ek1). Bu direnç değerleri BMGP elde etmek için literatürde kullanılan FTO değerleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.2. FTO filmlerin SEM görüntüsü

4.2. Flor Katkılanmış Kalay Oksit ($\text{SnO}_2\text{:F} = \text{FTO}$) İnce Filmlerin UV-Vis Analizi

Elde edilen FTO ince filmlerinin optiksel geçirgenlikleri UV spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen FTO ince filmlerin geçirgenlik grafiği Şekil 4.3 'de gösterilmiştir. FTO camlar optiksel geçirgenlikleri 200-900 nm dalga boyu arasında incelenmiş ve 300-900 nm arasındaki geçirgenliklerinin %70-80 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu değerler hem literatürle (Murakami ve ark., 1996) hem de BMGP malzemeleri üreten Solaronix firmasının (www.solaronix.com) FTO cam standartları ile uyum içerisindedir. Geçirgenlik grafiğinden görüldüğü gibi dalgalanma şeklinde elde edilen girişim saçakları film yüzeyinin son derece pürüzsüz düzgün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen FTO filmlerinin optiksel geçirgenliği

4.3. ZnO Nano Taneciklerin XRD Analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen ZnO nano taneciklerin % etanol oranlarına göre değişimini gösteren X-ışınları kırınımı (XRD) desenleri Şekil.4.4-Şekil.4.13 arasında gösterilmiştir. XRD grafiklerinden görüldüğünü gibi, %0, %10, %20, %30, %50 ve %60 etanol karışımından elde edilen nano taneciklerin hepsi ZnO fazında kristalleşirken %70, %80, %90 ve %100 etanol karışımlarından elde edilen filmler ZnO(OH)_2 fazında olduğu gözlenmiştir.

ZnO çökme reaksiyonunu Hidrotermal metotla aşağıdaki gibi gerçekleştirir. Çözeltiye hidroksil iyonu vermek için kullanılan ve suda yüksek çözünürlüğe sahip HMT ($C_6H_{12}N_4$) sıcaklık ile formaldehit amonyak ve hidroksil iyonuna ayrışır ve Zn^{+2} iyonu ile etkileşerek ZnO oluşumunu gerçekleştirir. Saf suda çözülen $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu için gerçekleşen kimyasal reaksiyon;



ve saf suda çözülen HMT için kimyasal reaksiyon;

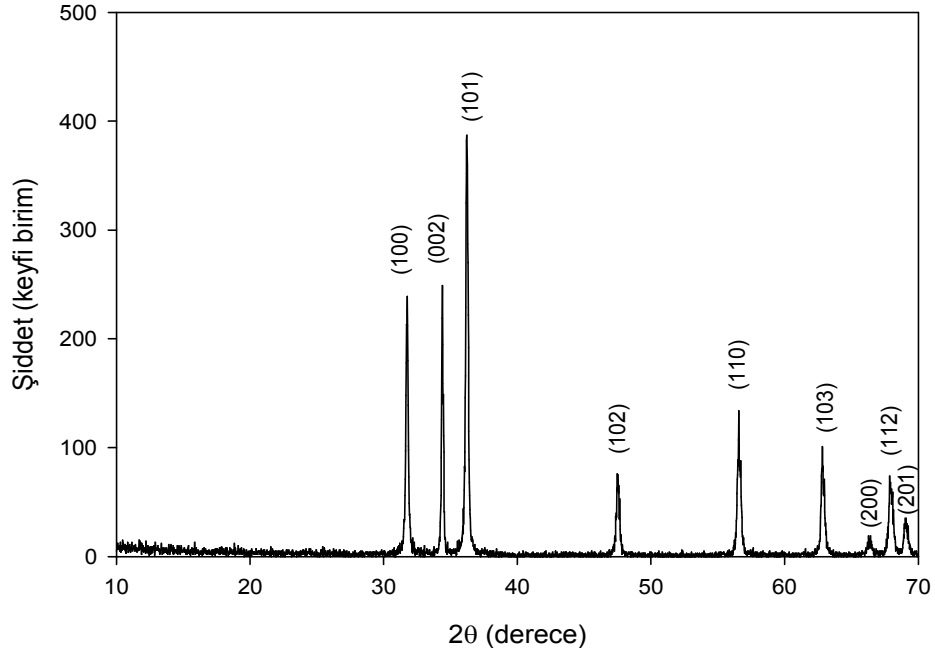


şeklinde gerçekleşir. Çözeltideki hidroksit iyonu ve çinko iyonu

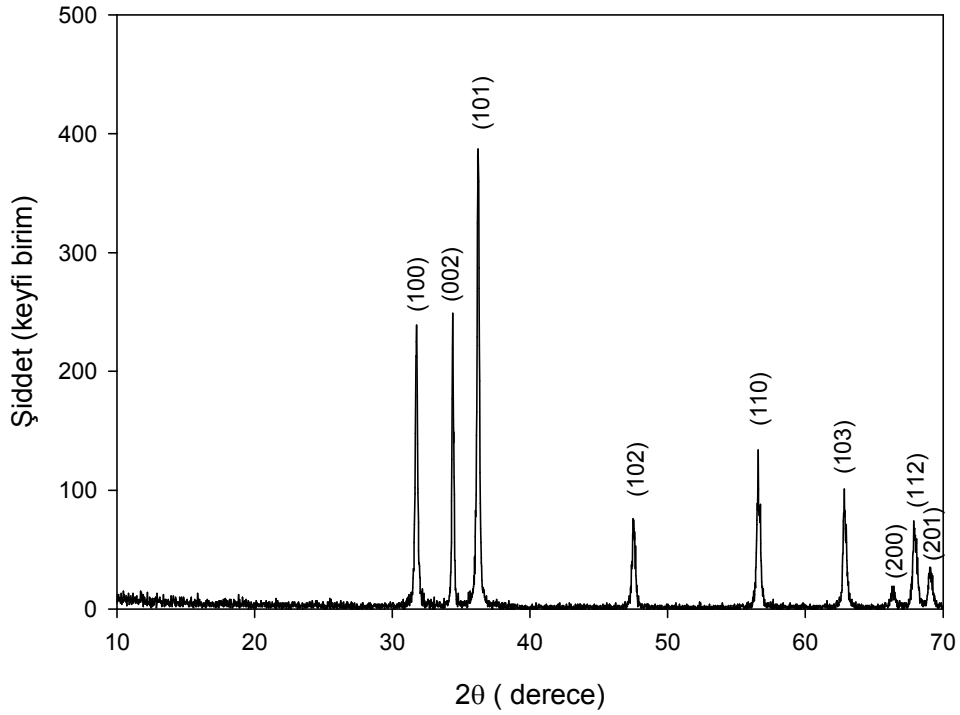


şeklinde ZnO şeklinde çöker.

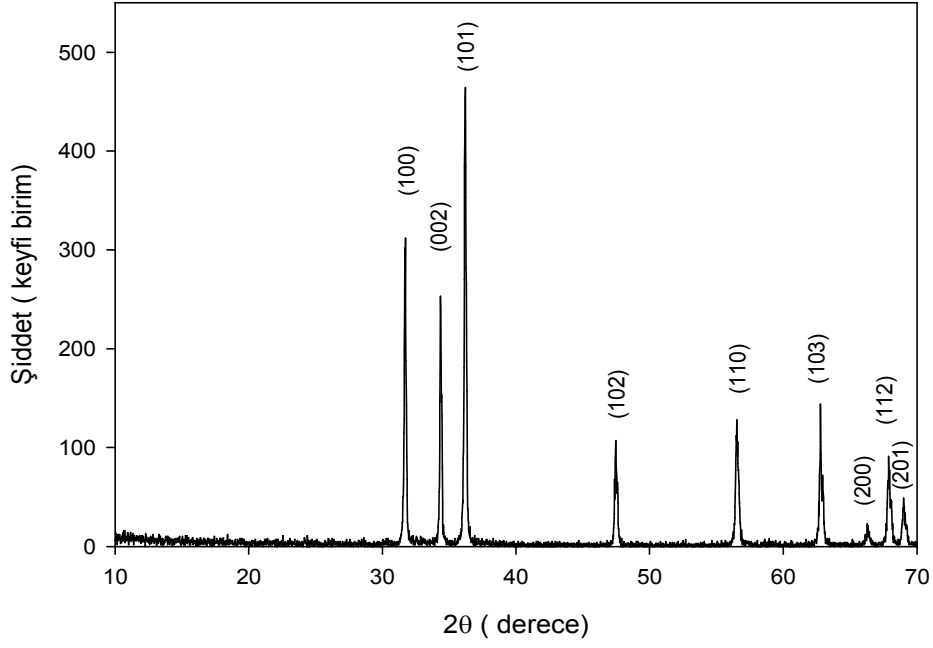
%70 etanol karışımından elde edilen ZnO tozlarının XRD deseninde hegzagonal yapıdaki ZnO fazına ait piklerin dışında herhangi bir faza rastlanmamıştır. % 0 etanol içeren çözeltiden elde edilen ZnO tozlarının XRD deseninde $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.3^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.3^\circ, 66.5^\circ, 67.9^\circ$ ve 69.1° değerlerinde dokuz pik gözlenmiştir. Bu değerler literatürde verilen değerlerle uyum içindedir. (Suliman ve ark., 2007). XRD grafiklerinden %70, %80, %90, %100 etanoldan elde edilen nano yapıları taneciklerin $Zn(OH)_2$ şeklinde kristalleştiği görülmektedir. Bunun nedeninin nano parçacık elde etmek için $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisine katılan ve katalizör görevi gören HMT nin %60 dan sonra etanolla etkileşerek Zn^{+2} iyonlarının $Zn(OH)_2$ şeklinde çökmesine sebep olduğu düşünülmektedir.



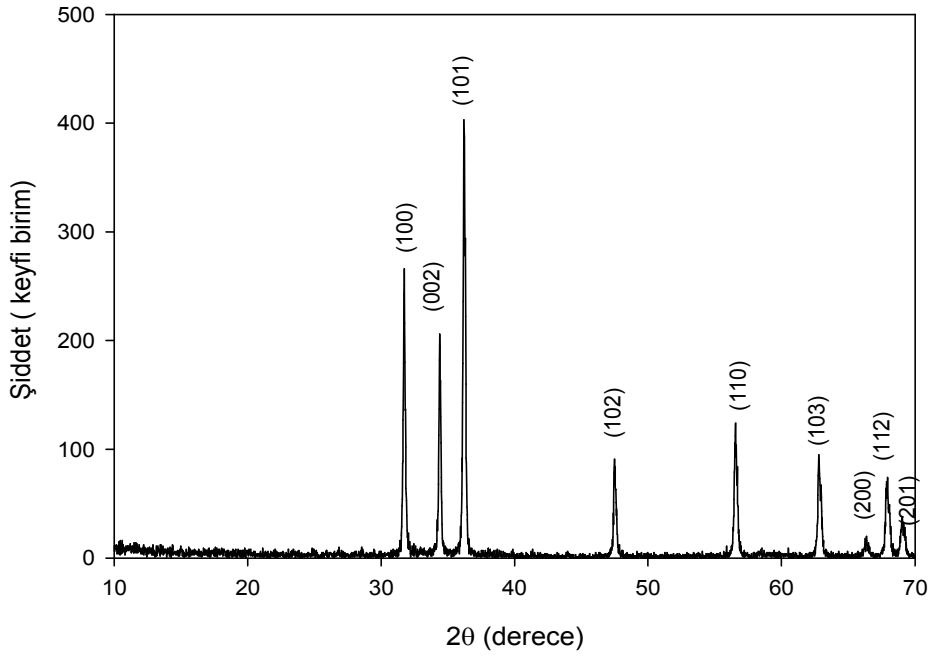
Şekil 4.4. % 0 etanol ve %100 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



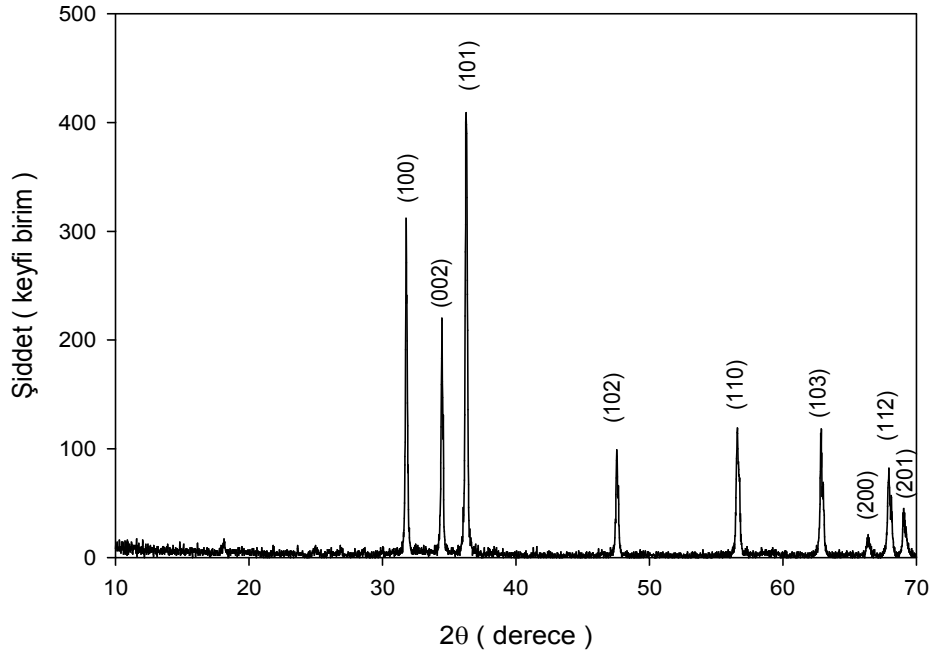
Şekil 4.5. % 10 etanol ve %90 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



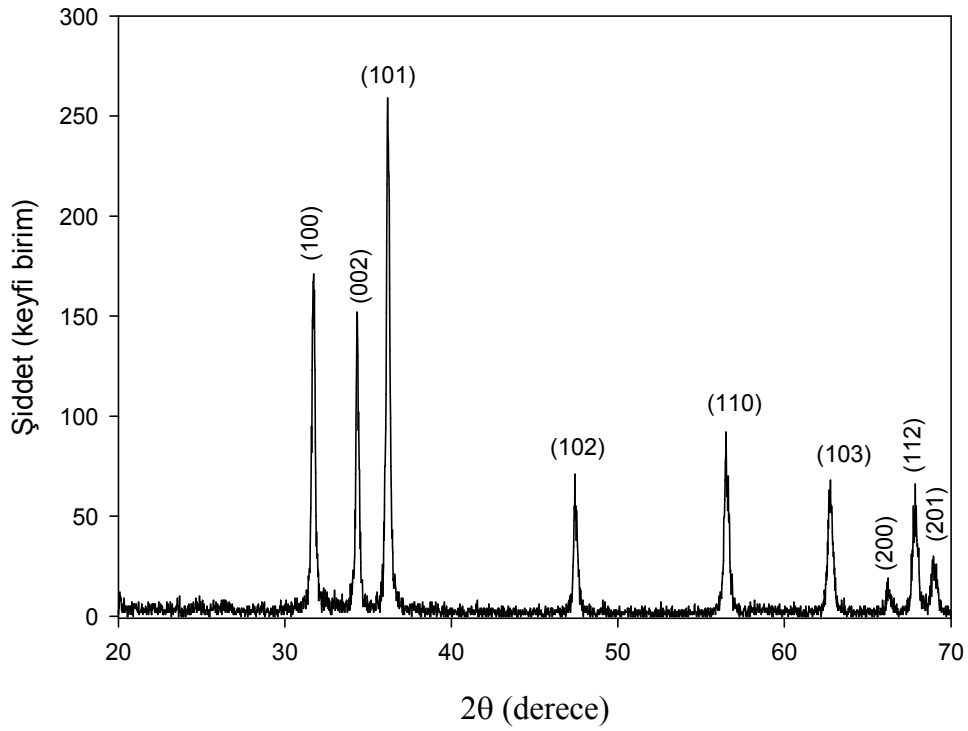
Şekil 4.6. % 20 etanol ve %80 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



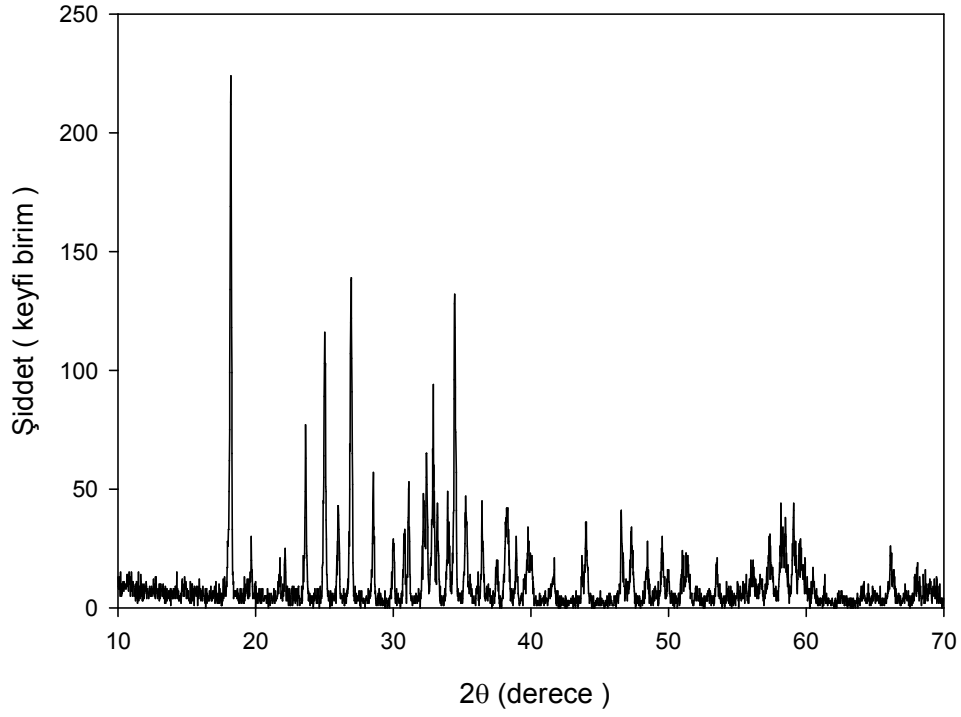
Şekil 4.7. % 30 etanol ve %70 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



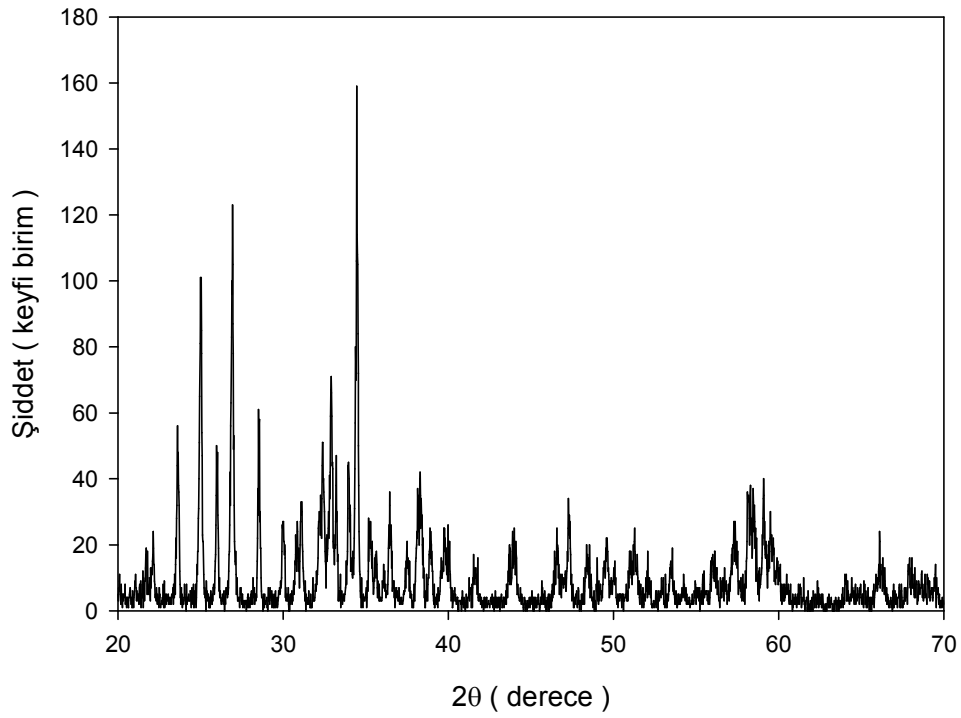
Şekil 4.8. % 50 etanol ve %50 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



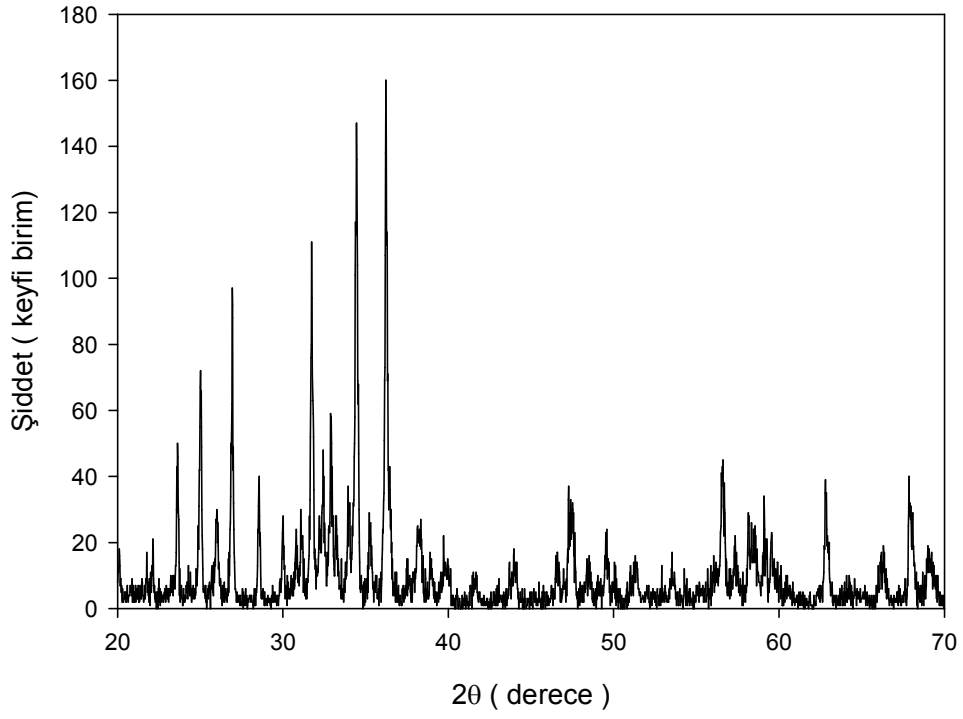
Şekil 4.9. % 60 etanol ve %40 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



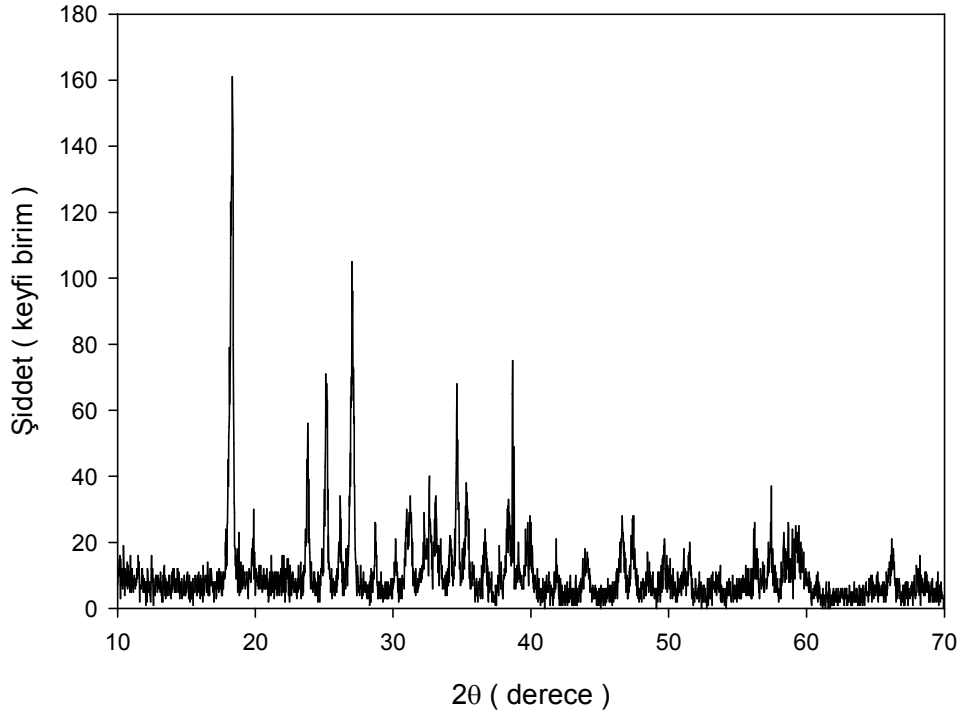
Şekil 4.10. % 70 etanol ve %30 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



Şekil 4.11. % 80 etanol ve %20 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni

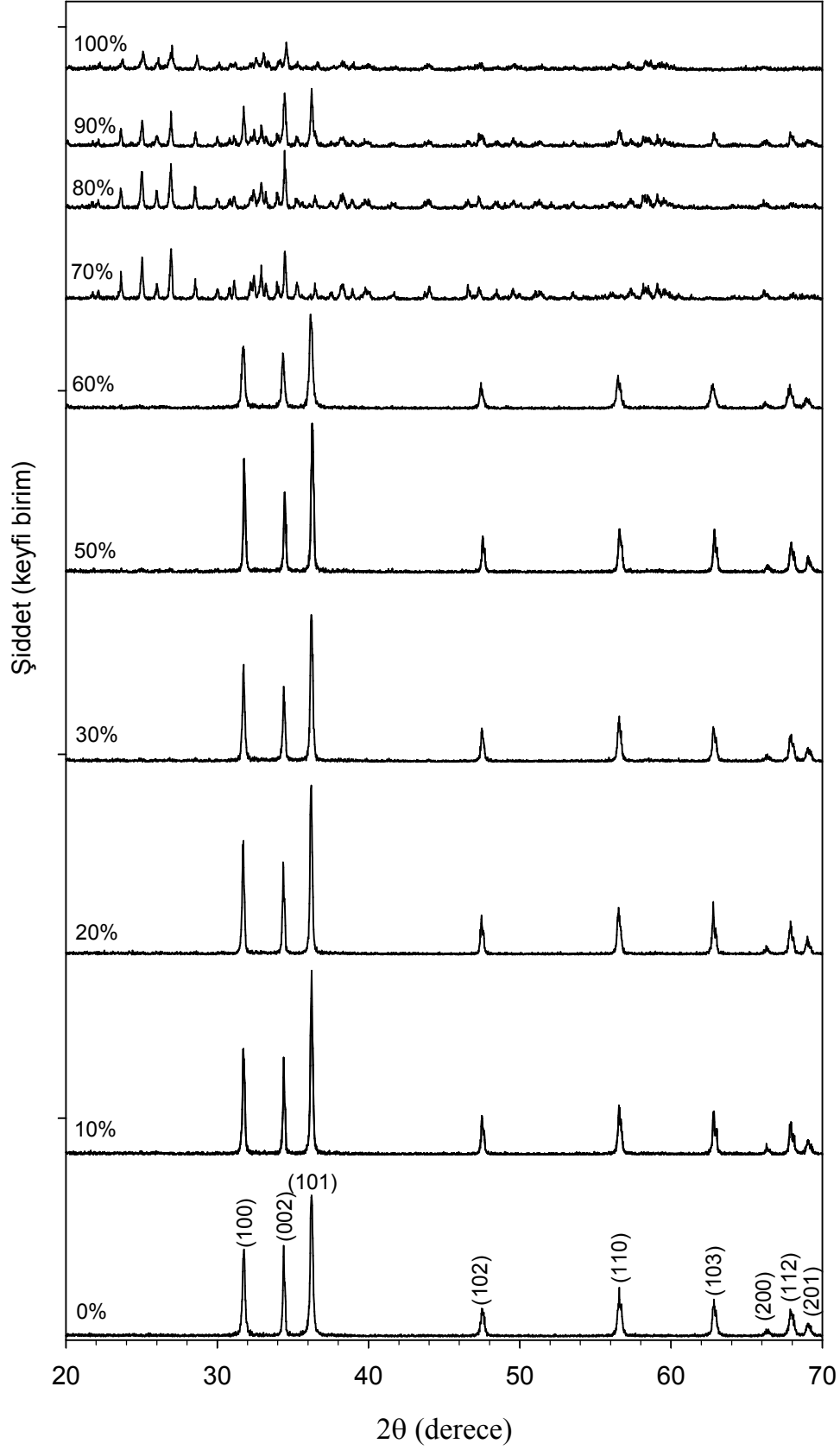


Şekil 4.12. % 90 etanol ve %10 saf su HMT karışımı ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni



Şekil 4.13. % 100 etanol ve HMT ile üretilen ZnO tozunun XRD deseni

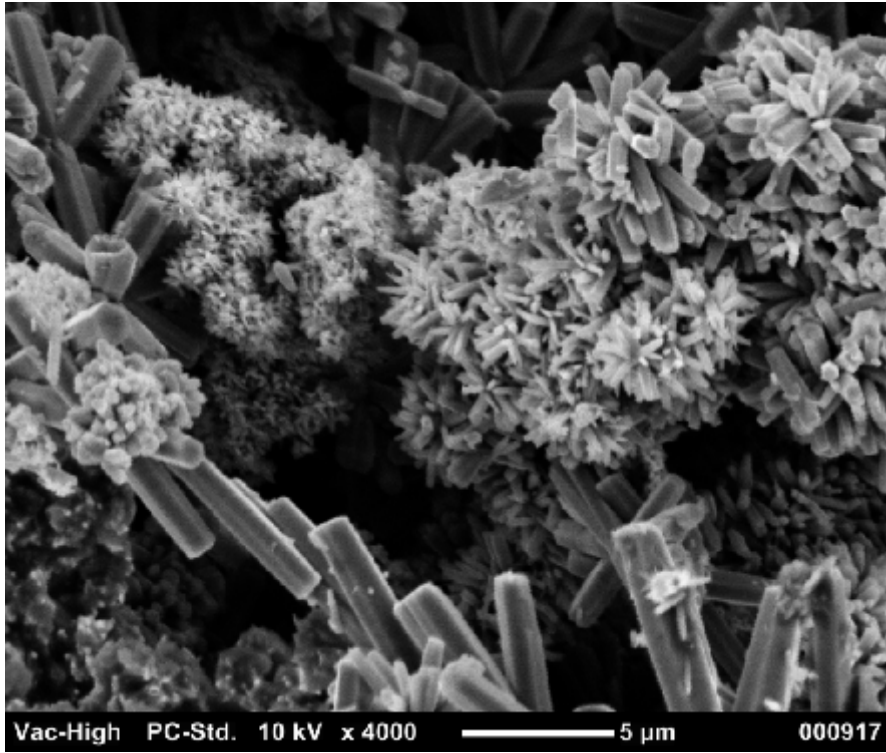
97 °C de etanol, saf su, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ve HMT den yapılan ZnO nano tozlarının etanol oranına bağı olarak XRD deseni Şekil 4.14' de verilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi %70 ve daha yüksek konsantrasyonlarda etanol karışımdan elde edilen nano-tozlar farklı bir kristal yapıda kristalleşmişlerdir. Bu farklı kristalleşmenin sebebinin çözeltilerdeki etanol konsantrasyonunun belli miktarının üzerine çıkması (%70) ile oluştuğu düşünülmektedir. Başka bir deyişle, çözeltilerin pH değeri değıştikçe (bazik olarak artıkça) çözeltilerde $Zn(OH)_2$ şeklinde bir çökelti oluşmaktadır. Bu çalışmada HMT tamamen saf suda çözülmüş olup (%100 hariç), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu farklı etanol ve su karışımda çözülmüştür. Tablo 3.1' den de görüldüğü gibi % 50 ve %100 arasında oluşturulan tüm çözeltilerde ise $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu tamamen etanol çözeltilisine çözülmüştür.



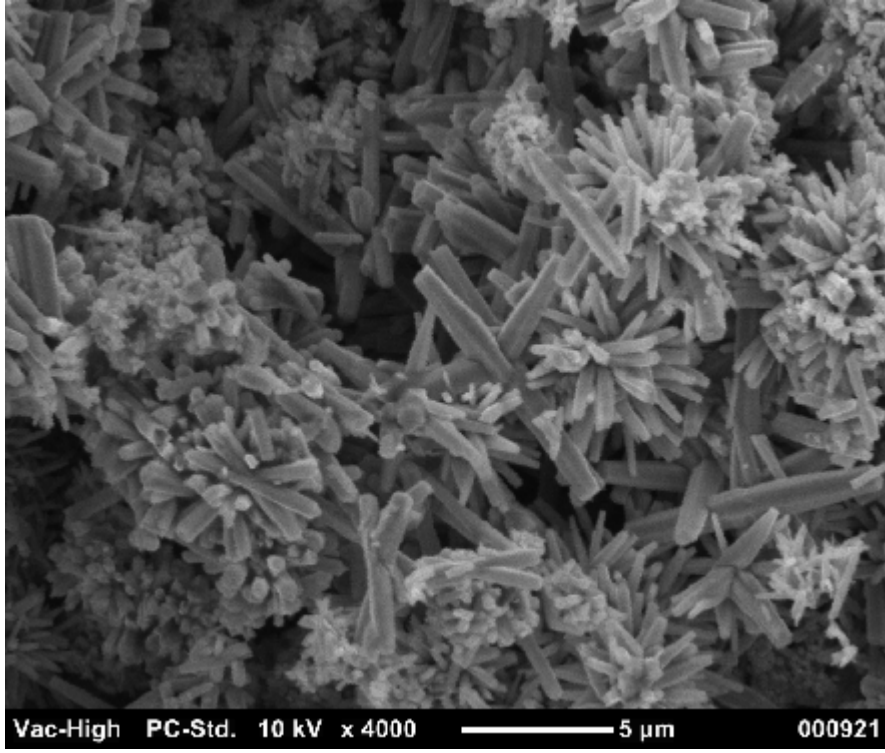
Şekil 4.14. Etanol konsantrasyonuna bağlı olarak üretilen ZnO tozların XRD deseni

4.4. ZnO Nano Taneciklerin SEM Görüntüleri

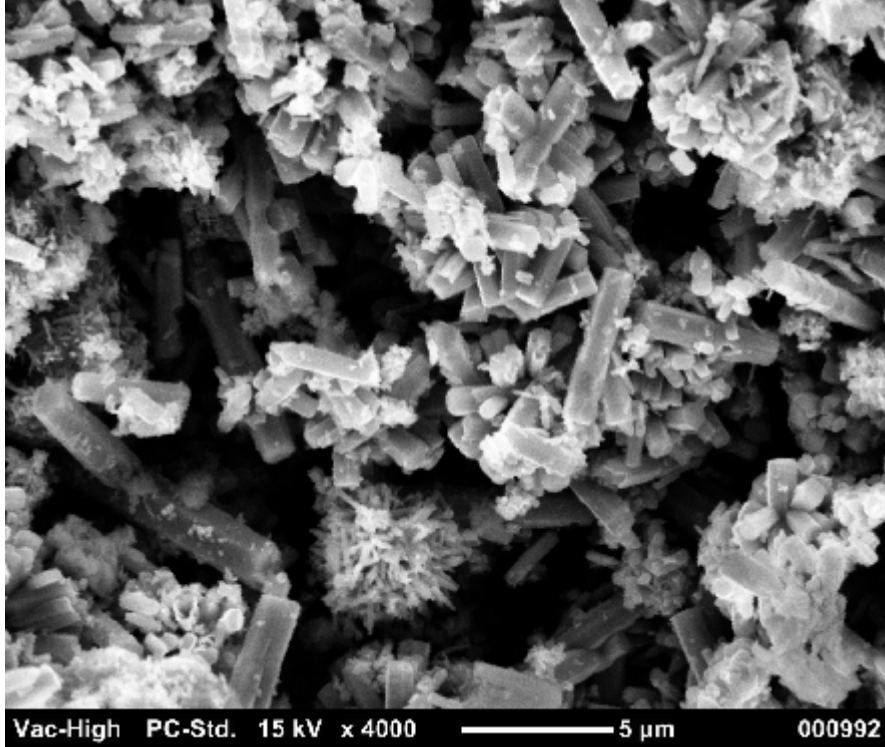
ZnO tozların SEM fotoğrafları Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Laboratuvarında bulunan mini SEM ile çekilmiştir. Sonuçlar Şekil.4.15- Şekil.4.24 arasında gösterilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde % 0 etanol oranından % 50 etanol oranına kadar yapıların birbirine benzediği gözlenmiştir. Oluşan hegzagonal yapıdaki ZnO nano çubukların farklı boyutlarda olduğu gözlenmiştir. %50 etanol konsantrasyonuna kadar ZnO nano çubukların etanol konsantrasyonuna bağlı olarak boylarının giderek küçüldüğü belirlenmiştir. %60 etanol konsantrasyonunda nano çubukların tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. %70 etanol ve daha yüksek oranlarda kristal yapı düzlem levhalar şeklinde çinko hidroksit olarak kendini göstermiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde $Zn(OH)_2$ plakaların boyutları etanol konsantrasyonu arttıkça küçüldüğü görülmüştür. %100 etanol konsantrasyonunda plakalı yapının tamamen kaybolduğu yapının tamamen tanecikli yapıya dönüştüğü gözlenmiştir.



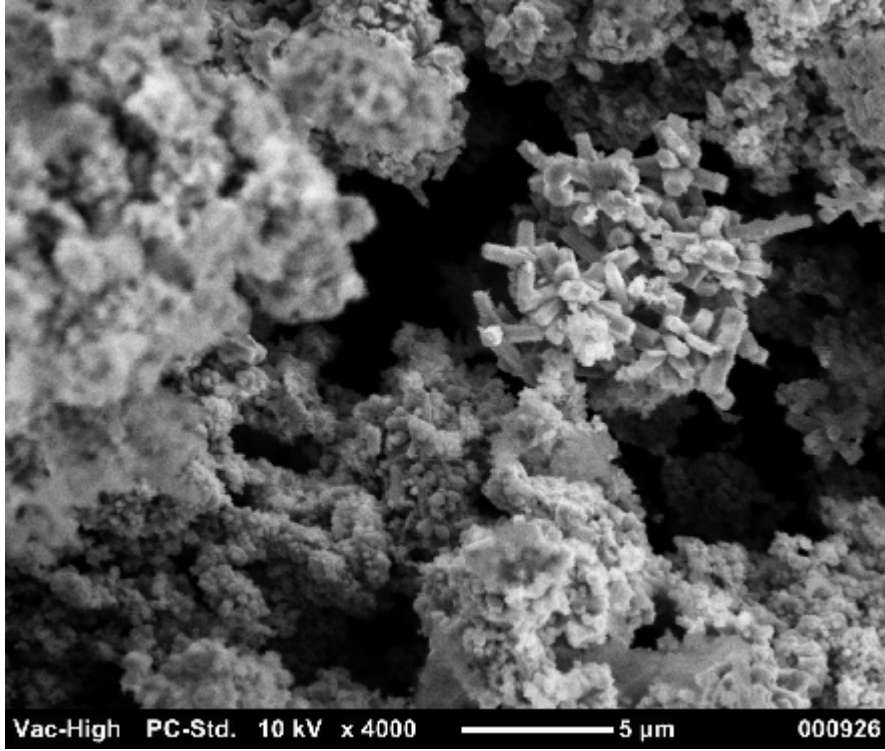
Şekil 4.15. % 0 Etanol ve %100 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



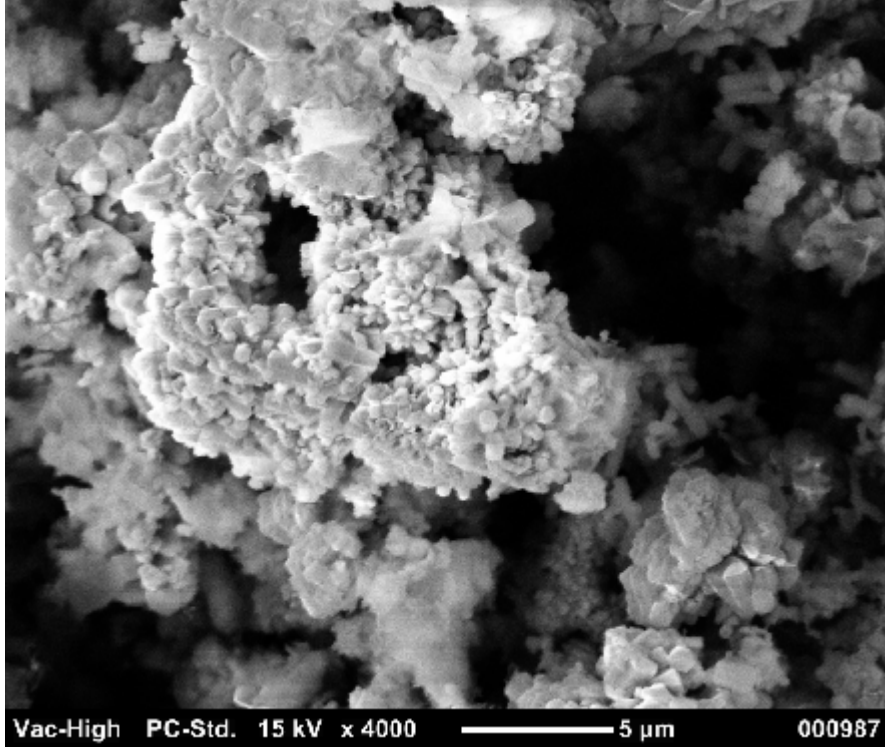
Şekil 4.16. % 10 Etanol ve %90 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



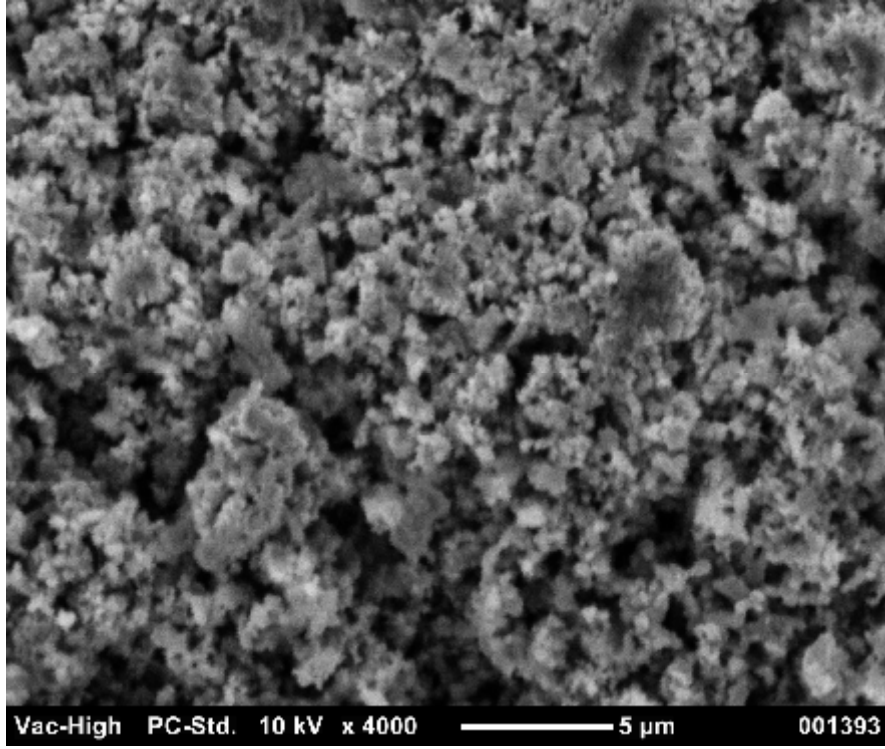
Şekil 4.17. % 20 Etanol ve %80 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



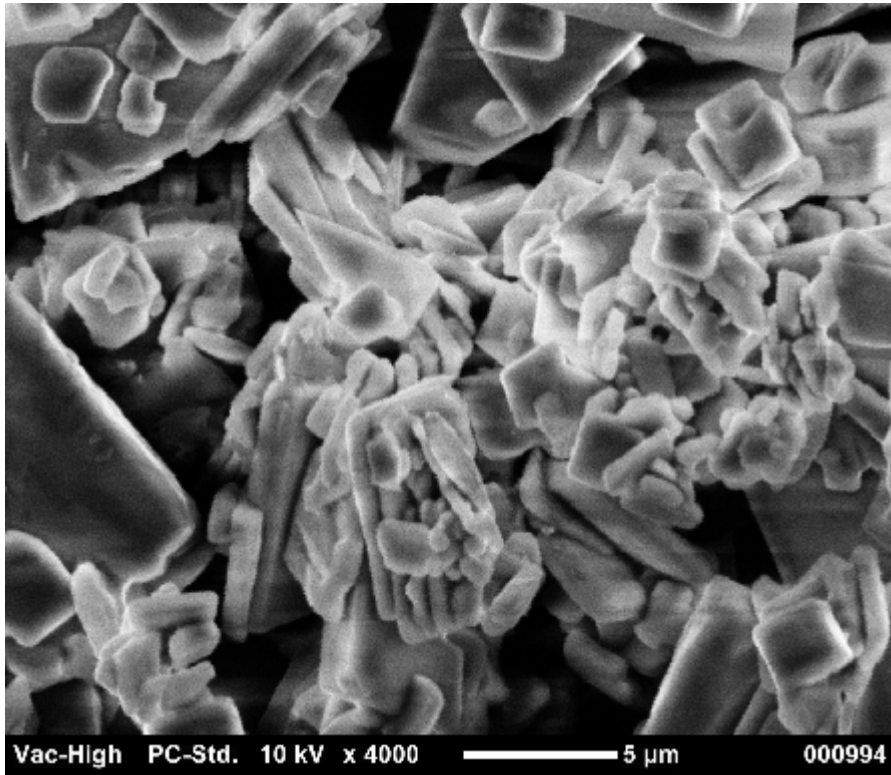
Şekil 4.18. % 30 Etanol ve %70 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



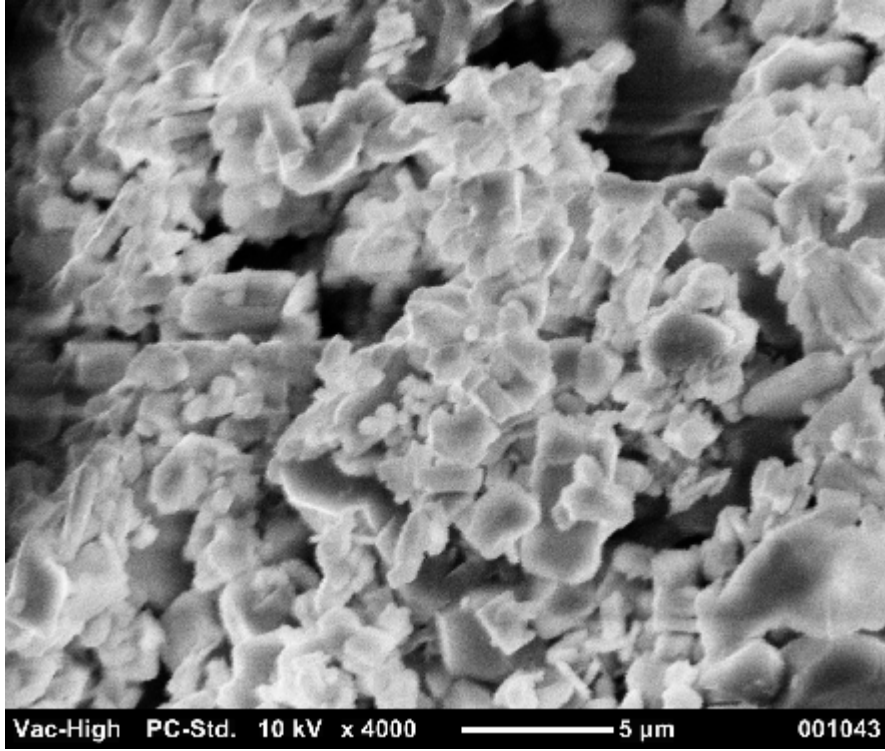
Şekil 4.19. % 50 Etanol ve %50 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



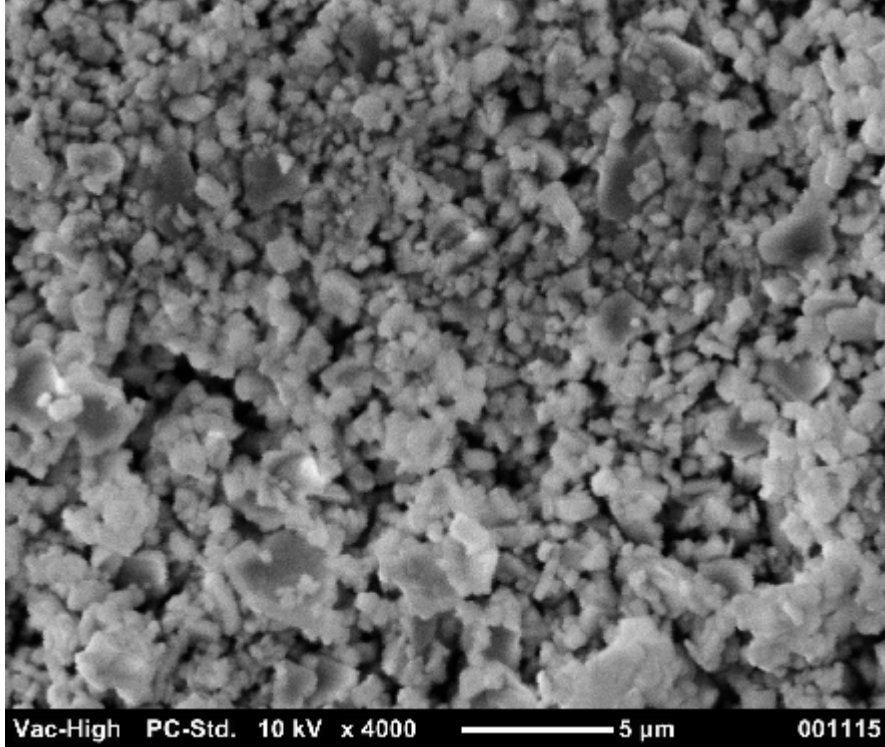
Şekil 4.20. % 60 Etanol ve %40 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



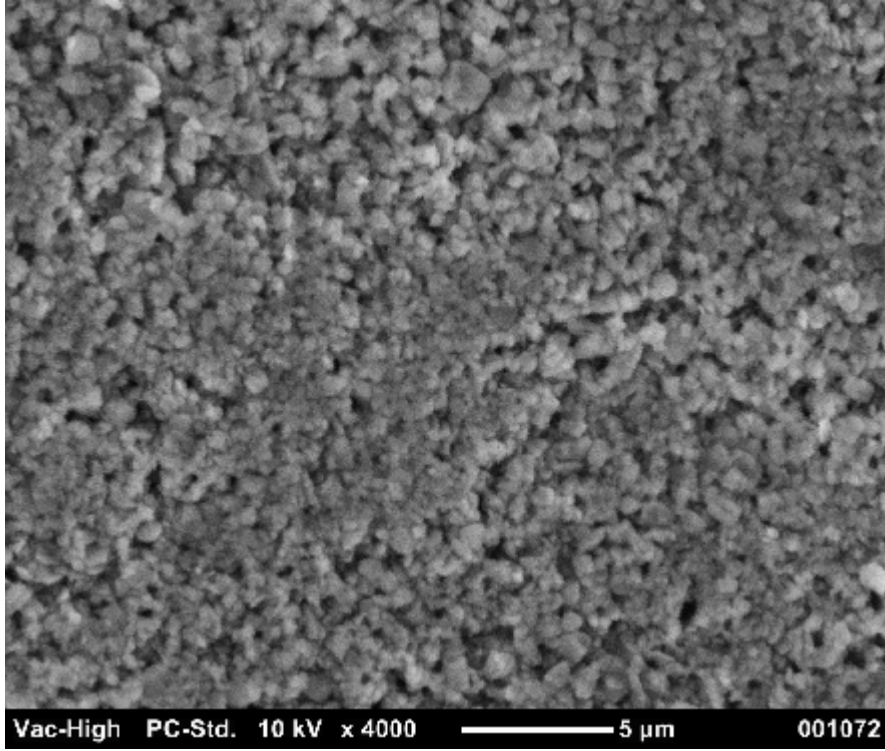
Şekil 4.21. % 70 Etanol ve %30 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü



Şekil 4.22. % 80 Etanol ve %20 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü

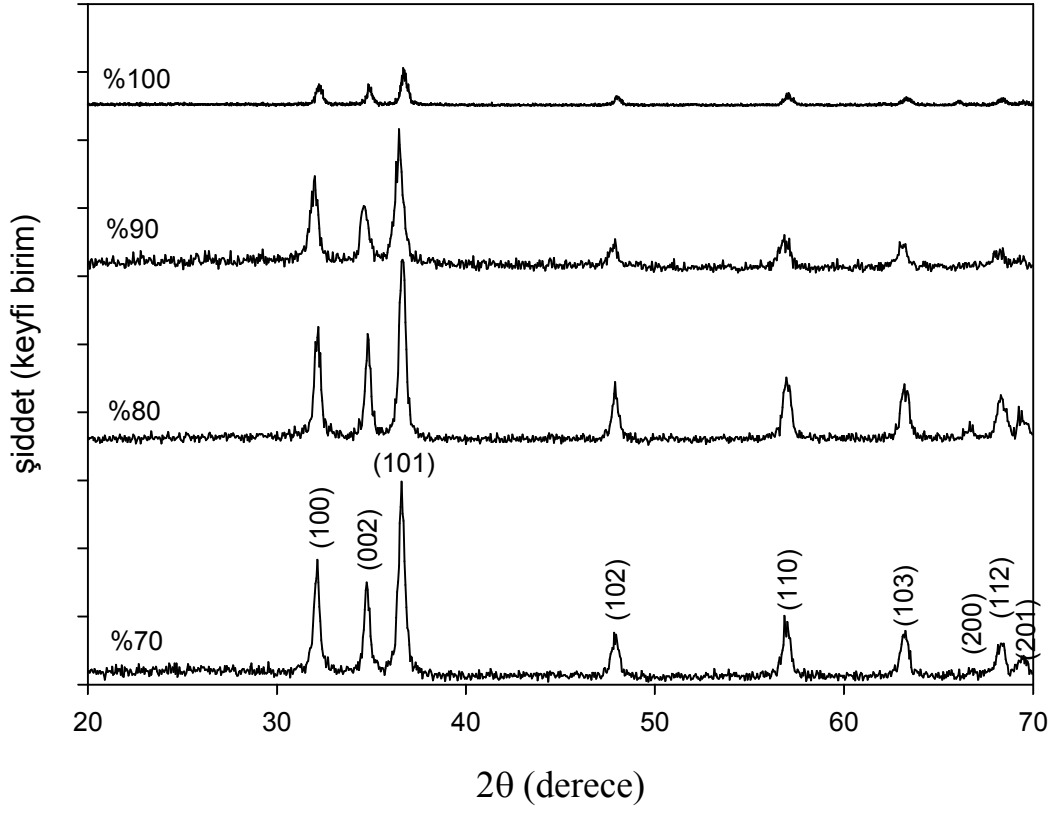


Şekil 4.23. % 90 Etanol ve %10 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü

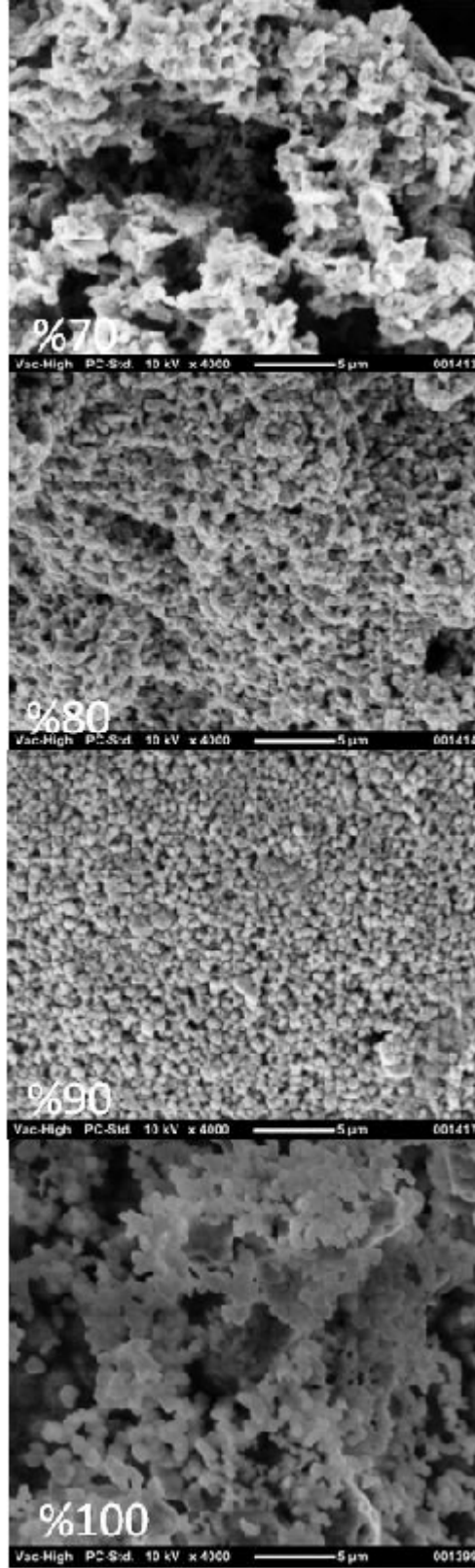


Şekil 4.24. % 100 Etanol ve %0 saf su HMT karışımı ZnO tozunun SEM görüntüsü

%70, %80, %90 ve %100 etanol çözeltisi içeren $Zn(OH)_2$ tozları $400C^{\circ}$ de kül fırınında tavlansmıştır. Tavlansan bu filmlerin XRD desenleri Şekil 4.25' de gösterilmiştir. XRD deseninden de görüldüğü gibi tavlansmadan önce $Zn(OH)_2$ fazında bulunda kristal yapı tavlandıktan sonra ZnO fazındaki kristal yapıya dönüşmüştür. Kristal yapıdaki bu dönüşüm $Zn(OH)_2$ teki hidroksil grubunun ısı ile uzaklaştırılması ve bunun sonucu yapının ZnO fazına dönüşmesi şeklinde açıklanabilir. Tavlansan bu filmlerin SEM grafikleri Şekil 4.26' da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi tavlansmadan önceki plakalı yapı kaybolup yerine tanecikli yapı oluşmuştur.



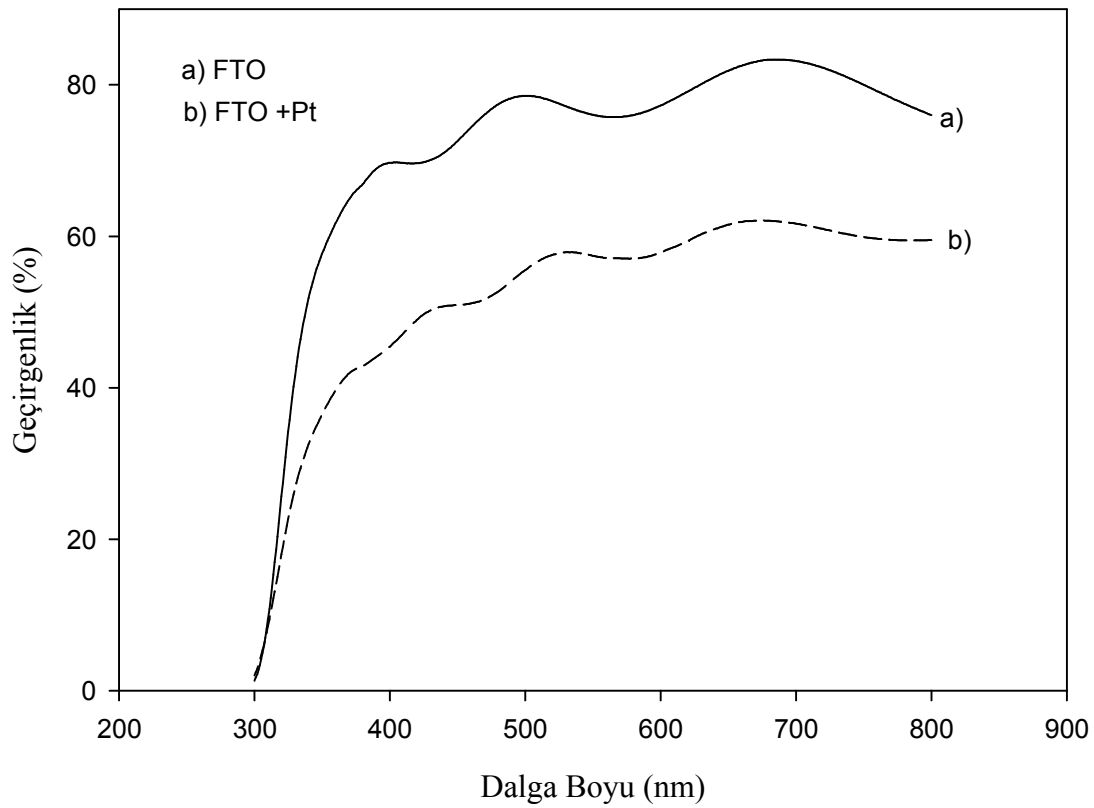
Şekil 4.25. % 70, %80, %90 ve %100 etanol çözeltisinden elde edilen ve 400 C tavlanan ZnO filminin XRD deseni



Şekil 4.26. % 70, %80, %90, %100 etanol çözeltilisinden yapılan ve 400 C tavlanan ZnO filmlerin SEM görüntüsü

4.5. Pt Kaplı FTO İnce Filmler (karşıt elektrot)

Pil yapımında karşıt elektrot olarak kullanılacak olan Pt kaplı FTO camların UV spektroskopisi incelenmiştir. Şekil.4.27’de FTO ve Pt kaplı FTO camların optiksel geçirgenlik grafikleri gösterilmiştir. FTO camlarda geçirgenlik %70-80 civarında olmasına rağmen Pt kaplı FTO camlarda Pt katkısından dolayı geçirgenliğin yaklaşık olarak %50-60 lara düştüğü gözlenmiştir. Karşıt elektrottaki platin miktarı BMGP verimliliğini etkileyen parametrelerden biridir. Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada geçirgenliğin azalması ile birlikte pil verimliliğinin azaldığını gözlenmiştir (Lee ve ark., 2005).

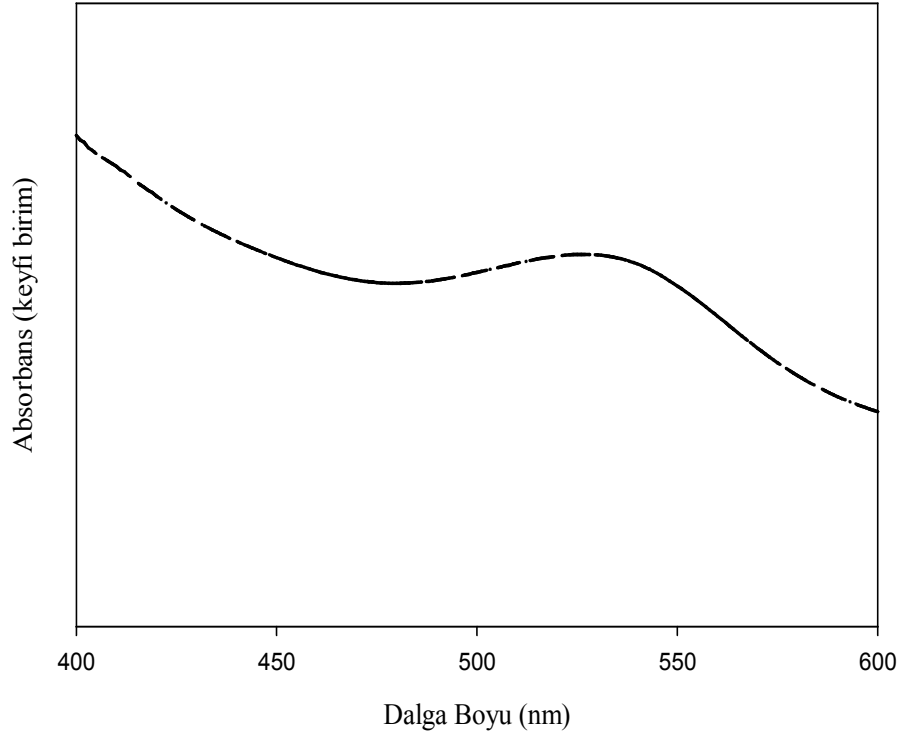


Şekil 4.27. FTO ve Pt kaplı FTO camın geçirgenlik grafikleri

4.6. Kara Havuç Boyasının Optik Özellikleri

Boyar maddelerin absorbans spektrumu ve boyar maddelerin ZnO yüzeye tutunması güneş pillerinin verimliliğini belirleyen en önemli etkenlerdir. Doğal boyar maddeler de güneş pili yapımında kullanılan boyar maddeler sınıfında yer almaktadır. Güneş pillerinde kullanılan doğal boyar maddeleri genelde antosiyanin, karotenoid ve klorofil molekülleri içermektedirler (Tennakone ve ark., 1996). Doğal boyar maddeler organik boyar maddelerle kıyaslandığında kolaylıkla elde edilmeleri, ucuz olmaları gibi avantajlara sahiptirler.

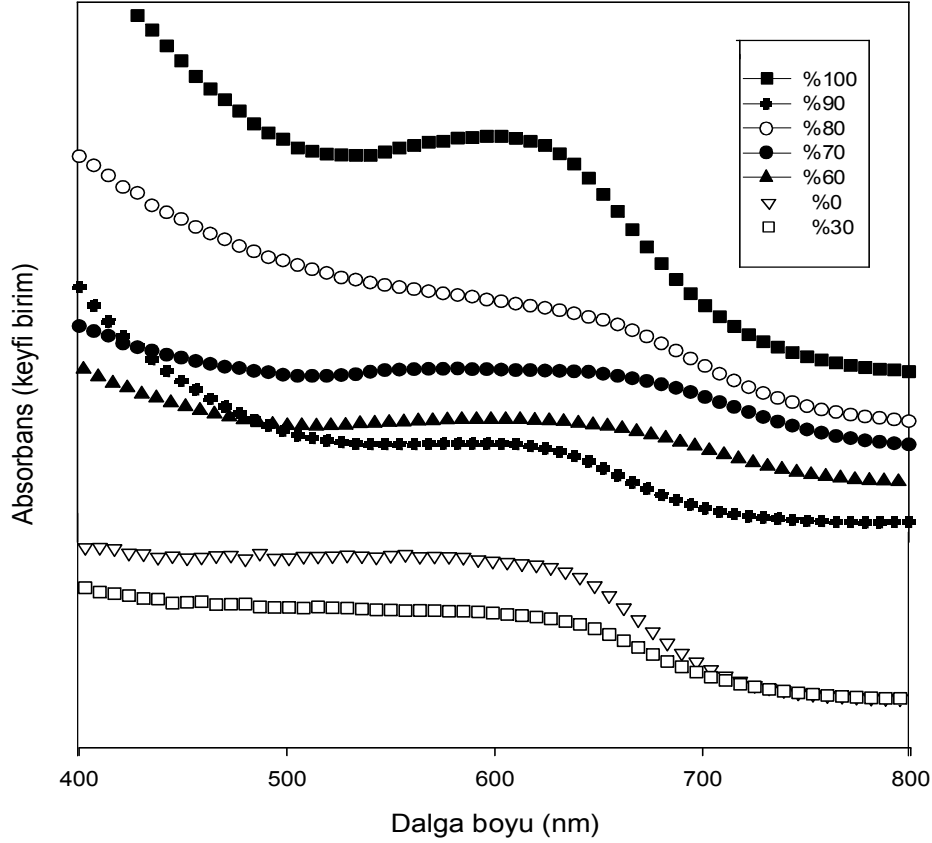
Bu çalışmada kara havuç (*Daucuscarota L.*) boyar maddesi kullanıldı. Bu boyar maddelerde fotoaktiviteden sorumlu olan madde antosiyanin (anthocyanin) ailesidir. Antosiyanin molekülleri bitkilere sebzelere ve meyvelere rengini veren doğal moleküllerdir. Sebze, meyve ve bitkilerde bulunan en çok rastlanan antosiyanin molekülleri cynadin, delphinidin, petunidin malvidin, peonidin, pelargonidin şeklindedir (Fernando ve ark., 2008). Birçok sebze ve meyvelerden elde edilen boyar maddeler antosiyanin içermesine rağmen pil yapımında kullanılamazlar. Pil yapımında kullanılan antosiyanin maddesinin ZnO yüzeye tutunacak karboksil ve hidroksil grupları içermesi gerekmektedir. Kara havucun absorbans spektrumu Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Merkezi Laboratuvarında bulunan UV- Vis spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Kara havucun absorbans grafiği Şekil 4.28' de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. BMGP kullanılan kara havucun Uv-görünür bölge spektrumu

Şekil.4.28' de görüldüğü gibi suda çözünen kara havucun maksimum absorbans piki 526 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Antosiyanin için maksimum absorbsiyonun 510 nm ile 550 nm arasında bitkinin ve çözücünün cinsine, boyanın konsantrasyonuna göre değiştiği bilinmektedir. Dolayısıyla UV-Vis spektroskopi sonuçlarına göre bu çalışmada kullanılan kara havuç boyar maddesi antosiyanin ailesinden bir boyar maddedir. Suda çözünen kara

havuç boyasına bırakılan farklı etanol konsantrasyonunda oluşturan ZnO filmlerin absorbanans spektrumları ve absorbanans pik değerleri şekil.4.29' de gösterilmiştir. Şekil.4.29 incelendiğinde en iyi absorbanansın %100 etanol konsantrasyonu ile üretilen ZnO filminden elde edildiği görülmüştür. Ayrıca pikler 526 nm de gözlenen kara havucun absorbanans pik değerlerinden daha yüksek değerlere kaymıştır.

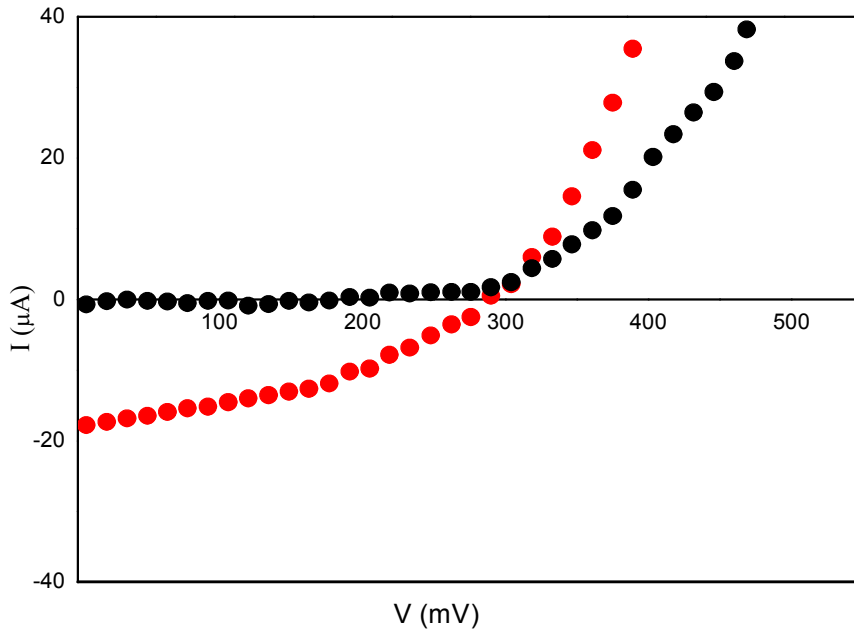


Şekil.4.29. Boyar madde absorbe eden ZnO filmlerin Uv-görünür bölge spektrumları

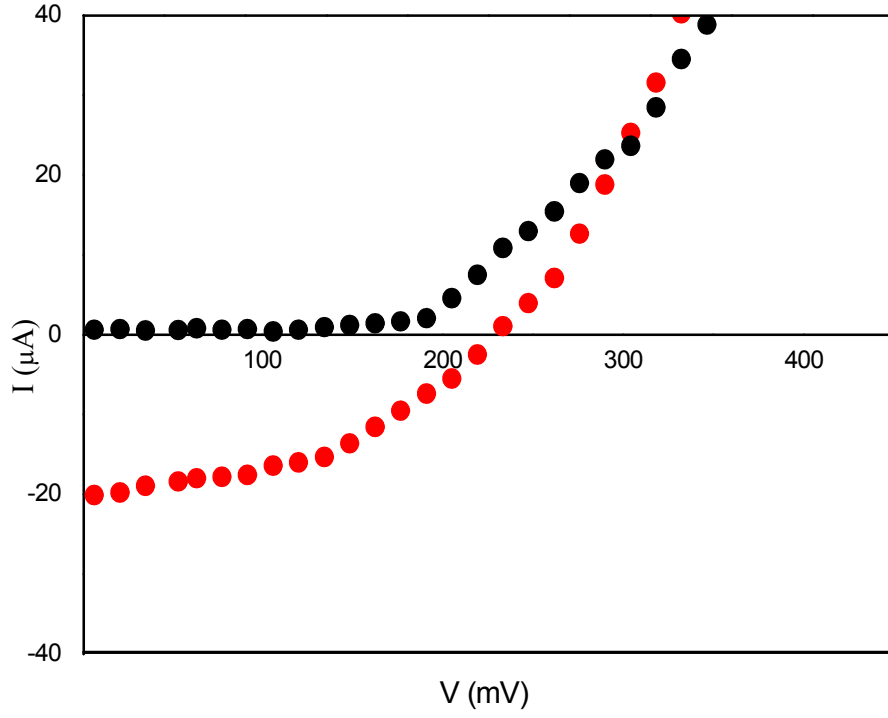
4.7. Kara Havuç Boya Maddesinden Yapılan Güneş Pillerinin I-V Grafikleri

Bu çalışmada %0, %30, %60, %70, %80, %90, %100 etanol konsantrasyonu ile üretilen ZnO filmlerinden BMGP yapılmıştır. Kara havuç (*Daucuscarota L.*) kullanarak elde edilen BMGP I-V grafikleri Şekil 4.30-4.36 arasında gösterilmiştir. Yapılan pillerin aktif alanları 1 cm^2 olarak ölçüldü. Pillerdeki I-V grafikleri hem karanlıkta hem de 300 W Xe lamba kullanarak güneş simülatöründe aydınlık ortamda ölçülmüştür. Şekillerden görüldüğü gibi karanlık ortamlarda elde edilen pillerin I-V grafikleri ZnO alt karakteristik diyot eğrilerini göstermektedir. Pillerin Xe lamba altındaki I-V grafikleri ise I_{SC} ve V_{OC} değerlerine sahip karakteristik pil eğrilerini göstermektedir. Işığın etkisi ile fotonlar boyar maddeden elektron sökmekte, bu elektronlar ZnO yarıiletken kristalinden FTO altlığa ulaşmakta ve devreyi

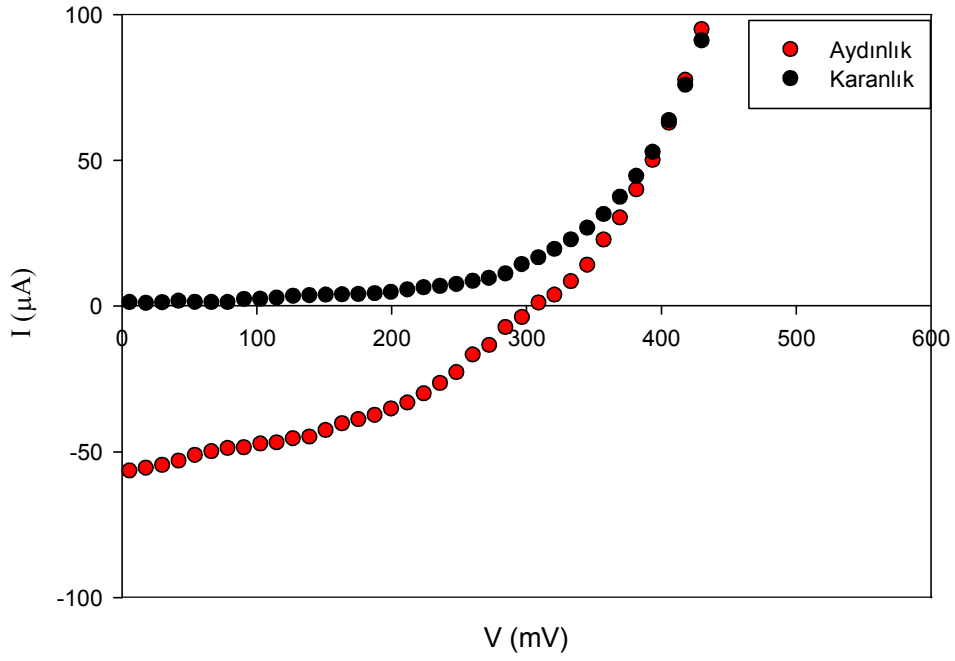
tamamlayarak devrede bir akım olmasını sağlamaktadır. Etanol konsantrasyona bağlı olarak üretilen BMGP'nin fotoelektrik parametreleri. Çizelge 4.2 de verilmiştir. Ayrıca etanol konsantrasyonuna bağlı olarak açık devre geriliminin (V_{OC}) ve kısa devre akımı yoğunluğunun (J_{SC}) değişim grafikleri şekil 4.37 ve şekil 4.38' de gösterilmiştir. Şekil 4.37 ve 4.38' den görüldüğü gibi V_{OC} değerleri etanol konsantrasyonu ile değişmemekte fakat kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) etanol konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. Bunun sebebinin düşük etanol konsantrasyonlarındaki çubuksu yapıdaki ZnO kristallerinin, etanol konsantrasyonu artması ile ZnO kristallerinin tanecikli yapıya dönüşmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çubuklu yapının daha iyi elektron transferi oluşturmaya rağmen, tanecikli yapıdaki tozlarının çubuk yapıya göre daha fazla miktarda boya absorbe etmesi pilin verimliliğinin atmasındaki başlıca sebep olabilir. Literatürdeki benzer çalışmalar bu görüşü desteklemektedir (A.B. Djuricic ve ark. 2010) Pillerin verimliliğinin etanol konsantrasyonuna bağımlılığı gösteren grafik şekil 4.39 de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi pil verimliliği etanol konsantrasyonu ile artmaktadır. Bunun sebebi pilin verimliliği ile doğru orantılı olan akım yoğunluğunun etanol konsantrasyonu ile artmasından kaynaklanmaktadır.



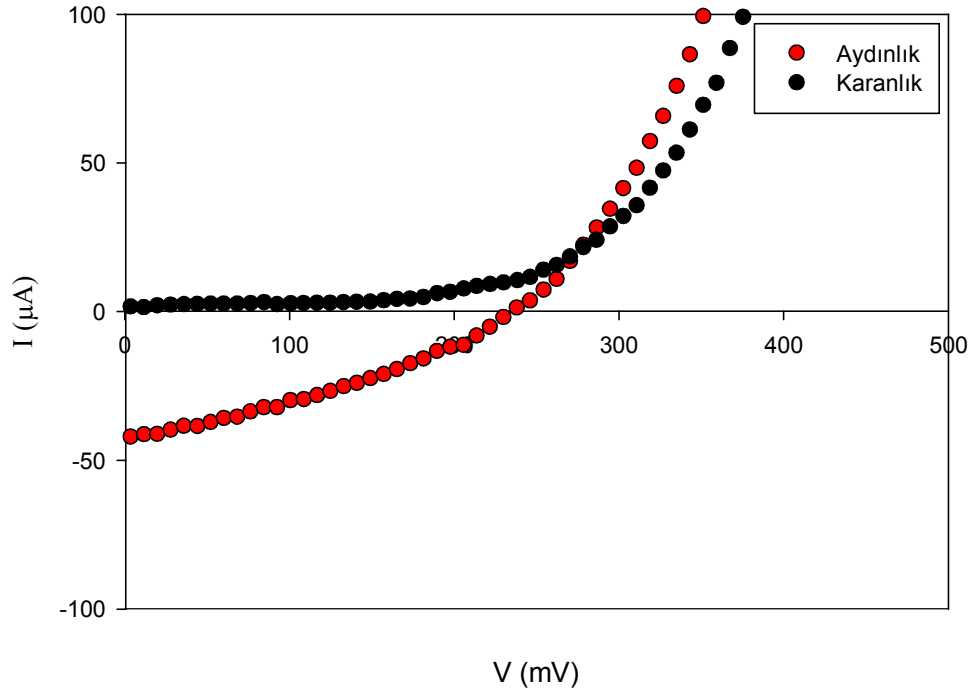
Şekil 4.30. % 0 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği



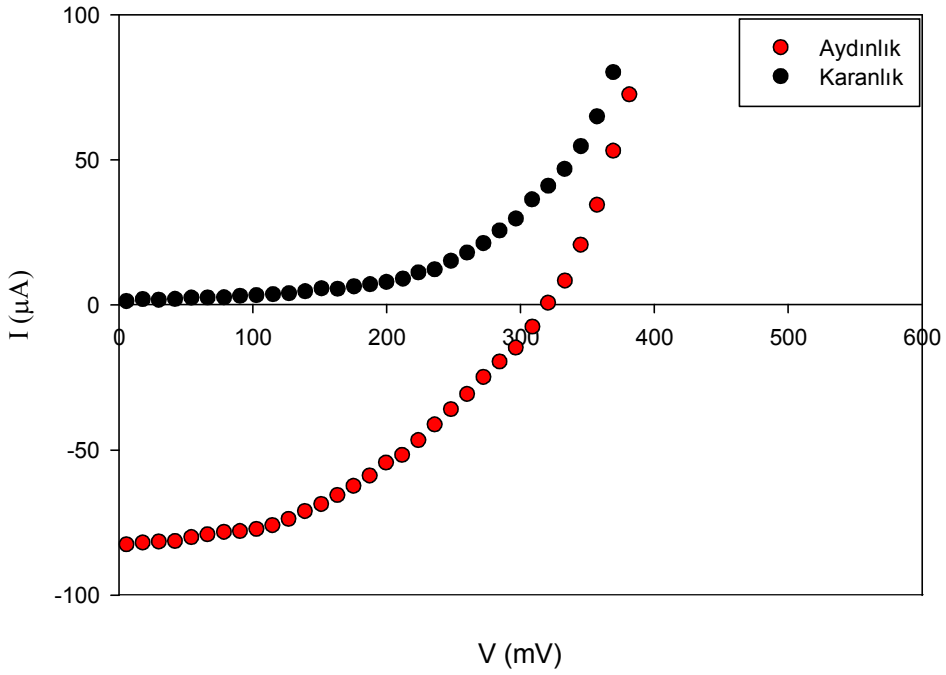
Şekil 4.31. % 30 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği



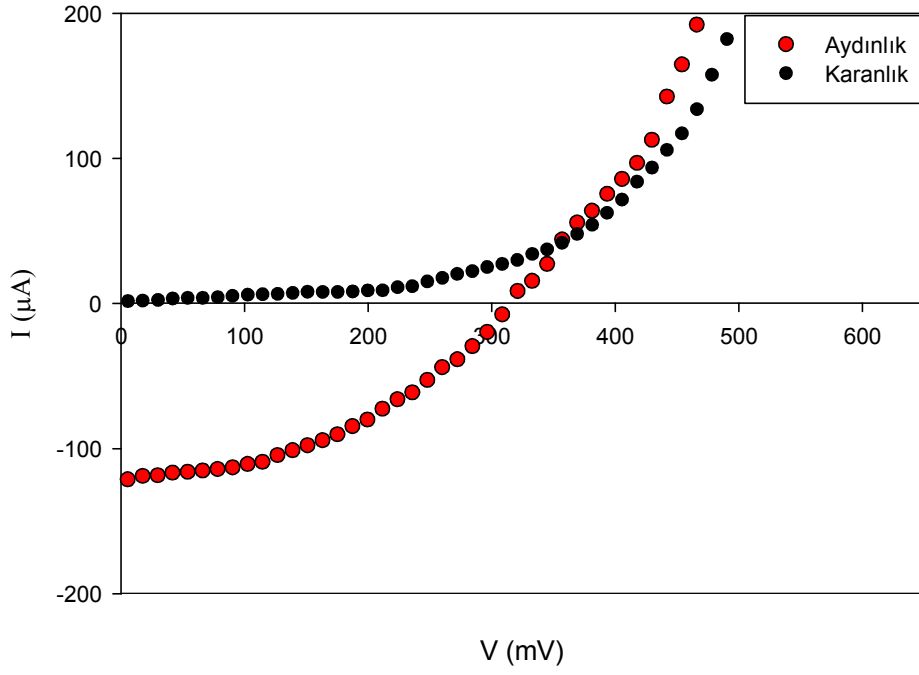
Şekil 4.32. % 60 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği



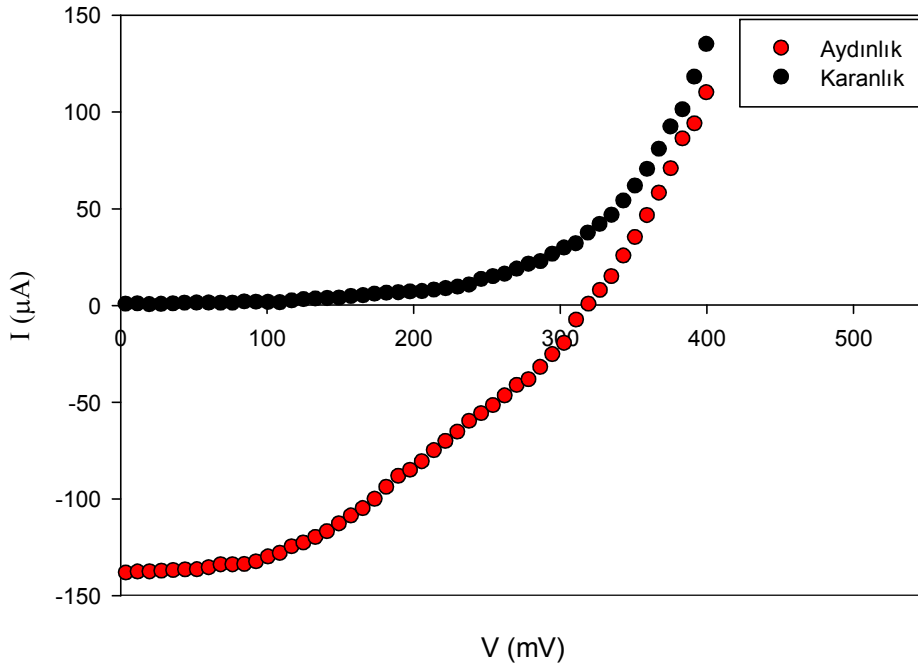
Şekil 4.33. % 70 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği



Şekil 4.34. % 80 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği



Şekil 4.35. % 90 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği

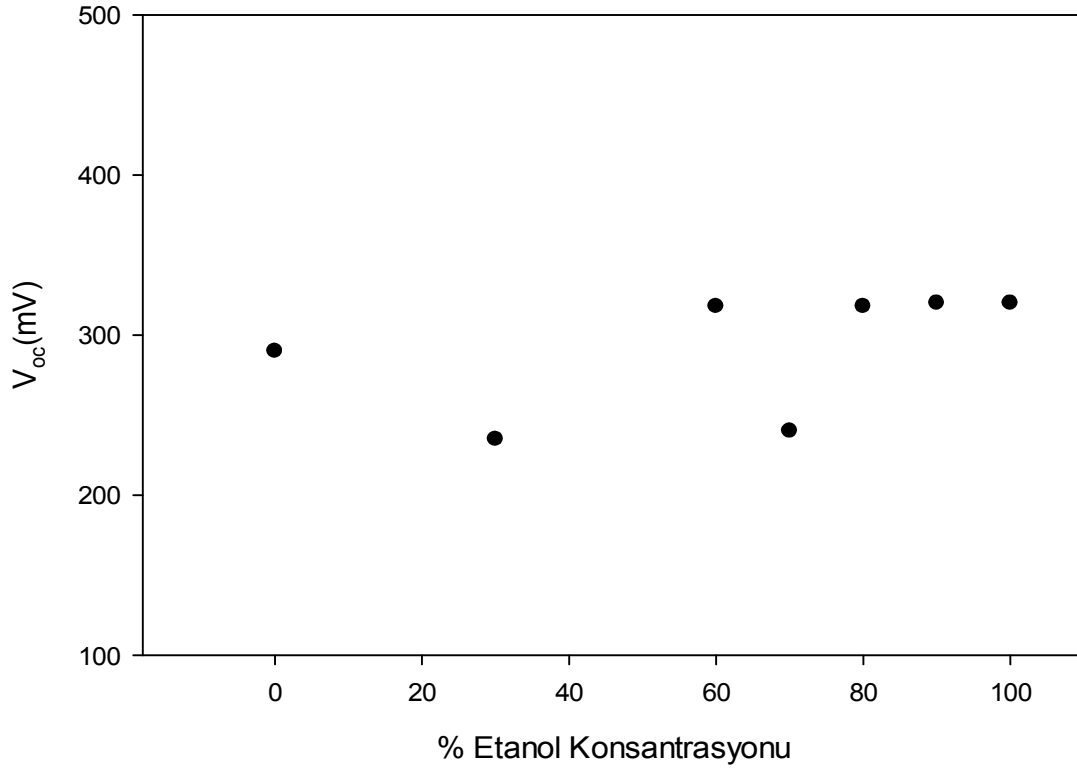


Şekil 4.36. % 100 etanol oranı ile üretilen ZnO filminin BMGP ' ne ait akım-voltaj grafiği

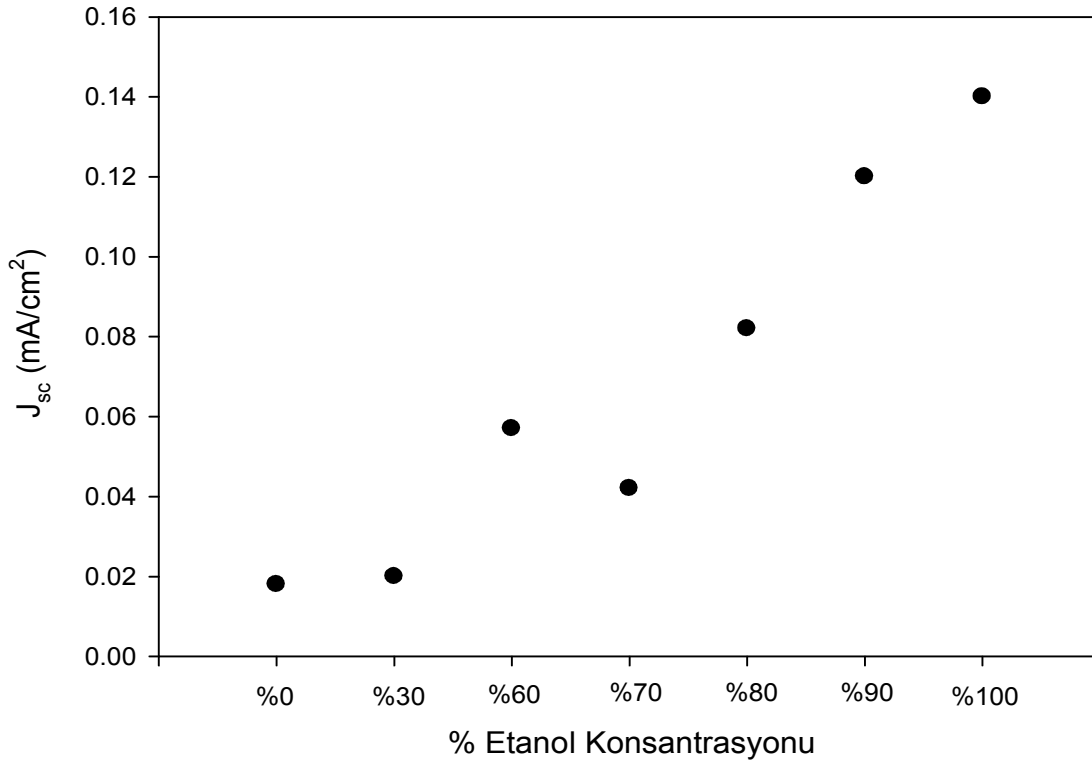
Üretilen doğal maddeli güneş pillerinin I-V grafikleri incelendiğinde etanol miktarları arttıkça pil verimliliği artmıştır. Bunun sebebi çözeltideki etanol miktarının artması ile ZnO filmlerin morfolojik yapısı değişerek küçük taneli ve gözenekli yapı oluşturmakta böylece daha fazla boya absorbe etmekte ve verimlilik artmaktadır. Ayrıca %60 etanol içeren çözelti ile elde edilen filmlerin yapısının etanol tanecikli yapıya dönüşmesi elektron transferini kolaylaştırmaktadır. Bu durum J_{sc} değerinin artmasını açıklamaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içindedir (Kashyouta ve ark., 2005).

Çizelge 4.2. % Etanol oranlarına göre üretilen BMGP'nin fotoelektrik parametreleri

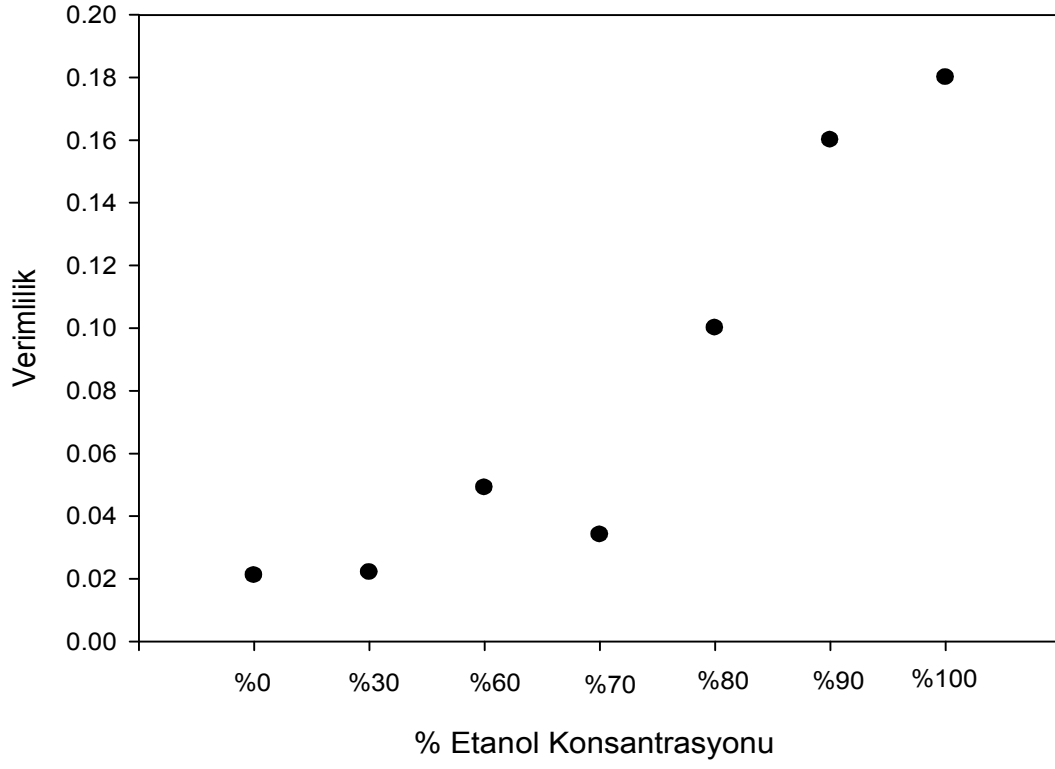
% Etanol	I_m (mA)	V_m (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	P_m (mW)	η
%0	0,012	176	0,018	290	0,40	2,11	0,021
%30	0,016	135	0,020	235	0,45	2,16	0,022
%60	0,033	150	0,057	318	0,27	4,94	0,049
%70	0,024	140	0,042	240	0,34	33,3	0,034
%80	0,055	190	0,082	318	0,38	100,4	0,100
%90	0,080	200	0,120	320	0,42	160,2	0,160
%100	0,100	180	0,140	320	0,40	180,3	0,180



Şekil 4.37. % etanol konsantrasyonu- V_{OC} grafiği



Şekil 4.38. % etanol konsantrasyonu- J_{SC} grafiği



Şekil 4.39. % etanol konsantrasyonu-verimlilik grafiği

5.SONUÇLAR

Bu çalışmada BMGP' leri üretmek için ZnO nano parçacıkları çinko nitrat, HMT ve değişik etanol konsantrasyonlarından hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen ZnO tozlarının etanol konsantrasyonuna bağlı olarak kristal yapısının nasıl değiştiği XRD ve SEM analizi ile belirlenmiştir. Elde edilen tozlardan kara havuç boyası kullanılarak BMGP yapılmıştır. BMGP' nin I-V grafikleri 300W Xenon lamba kullanılarak güneş simülatörü ile elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- i) %0, %10,%20,%30,%50 ve %60 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozlar ZnO fazı göstermiş %70,%80,%90 ve %100 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozlar ise Zn(OH)₂ fazı göstermiştir.
- ii) %0 ile %50 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozların çubuklu yapıda olduğu ve etanol konsantrasyonu arttıkça çubuksu yapının tanecikli yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. %70, %80, %90 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozların düzlemsel plakalı yapıda olduğu ve etanol konsantrasyonun artması ile plaka boyutlarının küçüldüğü ve tanecikli yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. %100 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozların tamamen tanecikli yapıda olduğu gözlenmiştir.
- iii) Zn(OH)₂ fazı gösteren %70,%80,%90 ve %100 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozlar 400 C^o de tavlendiğinde yapının ZnO faza dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, SEM fotoğraflarında gözlenen düzlemsel plakalı yapının kaybolduğu yerine tanecikli yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.
- iv) %0, %30,%60,%70,%80, %90 ve %100 etanol içeren sulu çözelti ile elde edilen tozlar sıvama yöntemi ZnO filmler oluşturulmuş ve bu filmlerden BMGP yapılmıştır. Bu pillerin etanol konsantrasyonuna bağlı olarak verimlilikleri incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2' de özetlenmiştir. Çözeltideki etanol konsantrasyonu arttıkça pillerin verimliliğinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek verimliliğe %100 etanol çözeltisinden elde edilen ZnO parçacıkları ile yapılan pilde rastlanmıştır ($\eta=0,18$)
- v) Bu çalışmada tanecikli yapıya sahip ZnO tabanlı BMGP nin verimliliği çubuklu yapıya sahip ZnO tabanlı BMGP nin verimliliğinden daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin tanecikli yapının çubuksu yapıya göre daha geniş yüzey alanına sahip olması ve buna bağlı olarak da daha fazla boya absorbe etmesidir.

KAYNAKLAR

- Adams, W.G., 1876 and Day, R.E., On the action of light on selenium, Proceedings of the Royal Society of London, 25:113-117
- Agashe, C. and Major, S.S. 1996. Effect of heavy doping in SnO₂:F films. Journal of Materials Science, 31: 2965–2969.
- Akhtar, M., 2008. Controlled Sunthesis of various ZnO nano structured metalsby copping agent-assisted hydrothermal method for dye-sensitized, Electrochimica Acta, 27:7869-7874.
- Al-hajry ve ark., 2009, Growth, properties and dye-sensitized solar cells applications of ZnO nanorods grown by low-temperature solution process, Superlattices and Microstructures 45: 529-534
- Baxter, J.B., Aydil, E.S. 2005. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. Applied Physics Letter, 86.
- Becquerel, E., 1839. Memorie sure les effets electriques produits ous l'influence des rayons solaires. Comptes Rendues, 6:561.
- Bohac P., and Gauckler L.J. 2000, Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 271
- Chitra, A., Marathe, B.R., Takewale, M.G., Bhide, V.G. 1988. Structural properties of SnO₂: F films deposited by spray pyrolysis technique. Solar Energy Materials, 7-99.
- Chapin, D.M. 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into elektrical power. Journal of Applied Physics, 25:676-677.
- Cherian, S. and Wamser, C.C. 2000. Adsorption and photoactivity of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) on nanoparticulate TiO₂. Journal of Physical Chemistry B, 104:3624-3629.
- Djurisic A.B. Ve Ark. Progress in Quantum electronics 34 (2010) 191-259
- Dutta, J., Perrin, J., Emeraud, T., Laurent, J.M. and Smith, A. 1994. Pyrosol deposition of fluorine-doped tin dioxide thin films, Journal of Materials Science, 30:53-62.

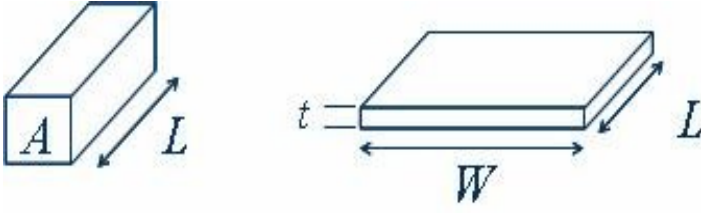
- Elangovan, E., Singh, M.P., Ramamurthi, K. 2004. Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:F thin films as a function of film thickness. *Materials Science and Engineering B*, 113:143–148.
- Fernando, J.M.R.C., Senadeera, G.K.R. 2008. Natural anthocyanin as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. *Current Science*, 95:663.
- Ferrere, S. and Greig, B.A. 2002. New perylenes for dye sensitization of TiO₂. *New Journal of Chemistry*, 26:1155-1160.
- Gao, H., 2008. The effect of growth conditions on the properties of ZnO nanorod dye sensitized solar cells, *Materials Research Bulletin*, 43:3345–3351
- Gebeyehu, D., Brabec, C.J. and Sariciftci, N.S. 2002. Solid-state organic/inorganic hybrid solar cells based on conjugated polymers and dye-sensitized TiO₂ electrodes. *Thin Solid Films*, 403-404:271-274.
- Grätzel, M. 2004. J. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Photochemistry and Photobiology A*, 164:3-4
- Guo, M . 2005. The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance ZnO nanorod array films. *Journal of Solid State Chemistry*, 10:3210-3215
- Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., Arakawa, H. 2003. Design of new coumarine dyes having thiophene moieties for highly efficient organic dye sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry* , 27:783-785.
- Hagfeldt, A. and Graetzel, M. 1995. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 95:49–68.
- Hajry, A., 2009. Growth, properties and dye-sensitized solar cells applications of ZnO nanorods grown by low-temperature solution process, *Superlattices and Microstructures*, 45:529-534.

- Hossain, M.F., 2009. Nanorods and nanolipsticks structured ZnO photo-electode for dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 9:1756-1759.
- Hsu, Y. F., 2008. ZnO nanorods for solar cells: Hydrothermal growth versus vapor Deposition, *Applied Physics Letters*, 92, 133507
- İçli, S., 2009. Günce Dergisi, *Alternatif Enerji Kaynakları*, 39:33-34.
- Irene ve ark., 2010, Dye sensitized solar cells based on vertically-aligned ZnO nanorods: effect of UV light on power conversion efficiency and lifetime, *Energy Environ. Sci.*, 3: 789
- Jaffe, J. E., Hess, A. C., 1993, *Phys. Rev. B*, 48, 7903.
- Jiang, S.Y., Zhai, K.D., Li, L., Ling, H.F., and Zhu, M.Y.2007, Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater: Comment: *Geology*, 35:10:1130
- Jijun ve ark., 2010, Solution-derived 40 µm vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology*, 21:195602
- Kay, A. 1993. Artificial photosynthesis I: Photosensitisation of TiO₂ solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *Journal of Physical Chemistry*, 97:6272-6277.
- Kashyouta, A.B., Solimanb, M., Gamalb, M. EL., Fathya, M. 2005. Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 90:230–233.
- Komori, T. and Amao, Y. 2003. Dye sensitized solar cell with the near-infrared sensitisation of aliminum phthalocyanine. *Journal of Porpyrins Phthalocyanines*, 7:131-136.
- Korkmaz, E., 2006. Güneş Enerjisi Dahil Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımına İlişkin Politikalar, *Basın Bülteni*.
- Lee, W.J., Lee, D.Y., Song, J.S. and Min, B.K. 2005. Effect of Process Parameters on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. *Metals and Materials International*, 11:465-471.

- Lu, L., 2010. Effects of annealing conditions on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with ZnO nanoparticles, *Solar Energy* 84:844–853
- Luque, A., Hegedus, S., 2002. *Handbook Of Photovoltaic Science And Engineering*”, John Wiley & Sons, Inc, U.S.A.
- Lupan, O., 2010 Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211:65–73
- Murakami, K., Yagi, I., Kaneko, S. 1996. Oriented growth of tin oxide thin films on glass substrates by spray pyrolysis of organotin compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 79:2557-2562.
- Ohl, R.S., 1941. Light-sensitive electric device, U.S. Patent No, 2:402-662.
- O’regan, B. and Graetzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353:737–739.
- Polo, A.S., Itokazu, M.K., Iha, N.Y.M. 2004. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 248:1343-1361.
- Rensmo, H., Keis. K., Lindstrom, H., Sodergren. S., Solbrand, A., Hadfeldt, A., Lindquist, S.E., Wang, L.N., Muhammed, M. 1997. High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, 101: 598-2601.
- Saito, M., 2009. Fabrication and Photovoltaic properties of dye-sensitized ZnO thick films by a facile doctor-blade printing method using nano crystalline pastes, *Journal of the ceramic Society of Japan*, 2:280-283.
- Suliman, A.E., 2007. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells, *Solar Energh Materials and Solar Cells*, 18:1658-1662.
- Tamotsu, H., Miura, H., and Uchida, S. 2004. Highly efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164:29-32.

- Tennakone, K., Kumara, G.R.R.R.A., Kumarasinghe, A.R., Sirimanne, P.M., Wijayantha, K.G.U. 1997. Nanoporous TiO₂ photoanode sensitized with the flower pigment cyaniding. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 108:193–198.
- Umar, A., 2009. Rapid synthesis and dye-sensitized solar cell applications of hexagonal-shaped ZnO nanorods, *Electrochimica Acta*, 54:5358–5362.
- Xie, Y., 2008. Dye-sensitized solar cells based on ZnO nanorod arrays. *Proceeding of SPIE, the International Society for Optical Engineering*. 7052:5213
- Yanagida, S. 2006. Recent research progress of dye-sensitized solar cells in Japan. 9:597-604.
- Weiguang ve ark., 2009. Fabrication and Characterization Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays of Controlled Length for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells *J. Nanosci. Nanotech*, 9:1688-1695.

Ek1



$$R = \rho \frac{L}{A}$$

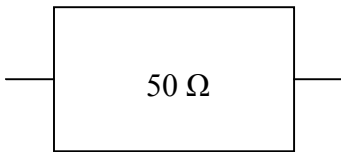
$$= \rho \frac{L}{Wt}$$

$$= \left(\frac{\rho}{t} \right) \frac{L}{W}$$

$$R = R_s \frac{L}{W} \Rightarrow R_s = \left(\frac{W}{L} \right) R$$

R_s = Levha Direnci (sheet resistance)

75×25×1 mm boyutundaki FTO kaplı bir camın multimetre yarıyla direnci 50 Ω olarak ölçülmüştür. Bu camın R_s (sheet resistance) ise 16,6 Ω/\square olarak hesaplanmıştır.



$$R_s = \left(\frac{2,5}{7,5} \right) 50 = 16,6 \Omega / \square$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Ayça KUDRET
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.11.1984 Adana
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (344) 214 65 04
Faks :
e-posta : aa.kudret@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	KSÜ /Fizik Bölümü	2008
Ön Lisans	KSÜ/ İnşaat Bölümü	2003
Lise	Enver Kurttepelı Lisesi	2001

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2010-2011	Türkoğlu/Kahramanmaraş	Vekil öğretmenlik

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. SANİYE. TEKEREK, AYÇA. KUDRET, ÜMİT. ALVER*
Dye-Sensitized Solar Cells Fabricated with Black Raspberry, Black Carrot and Rosella Juice, Indian journal of physics, 2011, (accepted)
2. A. Kudret, S. Tekerek, Ü. Alver
“ ZnO filmlerin SnO₂:F kaplı cam yüzeylerde farklı sıcaklıklarda kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilmesi ” Turkish Physical Society, 26 th International Physical Congress, Bodrum-Turkey, page 147 (2009)
3. S. Tekerek, A. Kudret, Ü. Alver
“ Doğal Boyar Maddeli Güneş Pili Yapımı ” Turkish Physical Society, 26 th International Physical Congress, Bodrum-Turkey, page 164 (2009)