KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au YAPILI İNVERT HİBRİD GÜNEŞ PİLLERİNDE KARARLILIĞIN VE FOTOVOLTAİK PARAMETRELERİN İYİLEŞTİRİLMESİ

HAZEL YETKİN

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ITO/TiO2/P3HT:PCBM/Au YAPILI İNVERT HİBRİD GÜNEŞ PİLLERİNDE KARARLILIĞIN VE FOTOVOLTAİK PARAMETRELERİN İYİLEŞTİRİLMESİ

HAZEL YETKİN

Prof.Dr. H.Yüksel GÜNEY		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Mevlüt KARABALUT		
Jüri Üyesi,	**Gebze Teknik Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Ufuk ABACI		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 30.01.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yenilenebilir enerji kaynaklardan olan fotovoltaik sistemler 1. nesil, 2. nesil ve 3. nesil güneş pilleri olmak üzere üç sınıfta incelenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları temiz enerji kaynakları olarak bilinir. Bu kaynakların doğru kullanımı olumsuz çevresel etkileri en aza indirir. Güneş enerjisi, tüm enerjilerin en temel kaynağı olup sınırsızdır. Güneş enerjisi, güneş ışığının kullanılabilir enerji formlarına dönüştürülmesidir. Bu enerji özel sistemler tarafından soğurularak ısı veya ışık enerjisine dönüştürülür.

Bu tez çalışmasında invert yapılı hibrid güneş pillerindeki kararlılığın ve fotovoltaik parametrelerin iyileştirilmesi konusunda araştırmalar yapılmıştır.Tez çalışmamda danışmanım olan yüksek lisans hayatım boyunca her türlü bilgi birikimini benimle paylaşan, bana yol gösteren saygıdeğerli hocam Prof.Dr.H.Yüksel GÜNEY'e teşekkürlerimi sunmak isterim.

Ocak – 2020 Hazel YETKİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET…… x
ABSTRACT xi
GİRİŞ…… 1
1.GÜNEŞ ENERJİSİ VE GÜNEŞ PİLLERİNE GENEL BAKIŞ 3
1.1.Güneş Pilinin Tarihsel Gelişimi 3
1.2.Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişime Göre Sınıflandırılması 6
1.2.1.1. Nesil güneş pilleri 6
1.2.2.2. Nesil güneş pilleri 6
1.2.3.3. Nesil güneş pilleri 7
1.3.İnorganik Güneş Pilleri 8
1.4.Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC) 10
1.5.Organik Güneş Pilleri 12
1.5.1.Organik güneş pillerinin çalışma mekanizması 14
1.5.2.Organik güneş pillerinin yapımında kullanılan genel materyaller 17
1.5.3.Organik güneş pillerinin yapımında kullanılan elektrotlar 20
1.6.Hibrid Güneş Pilleri 21
1.7.İnvert Güneş Pilleri 22
2. GÜNEŞ PİLİNİN FOTOVOLTAİK KARAKTERİZASYONU 25
2.1.Maksimum Güç Noktası 26
2.2.Açık Devre Gerilimi 26
2.3.Kısa Devre Akımı 27
2.4.Doluluk Faktörü (Fill Factor) 27
2.5.Gelen Fotonun Akıma Dönüşümü (IPCE), Dış Kuantum Verimi (EQE) ve İç Kuantum Verimi (IQE) 28
2.6.Güç Dönüşüm Verimliliği (η) 30
2.7.Bir Güneş Pilinin Eşdeğer Devresi 31
3. DENEYSEL ÇALIŞMA 32
3.1.Pil Geometrisi ve Pil Üretiminde Kullanılan Materyaller 32
3.1.1.ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam ve genel özellikleri 32
3.1.2.PEDOT:PSS Poli(stirensulfonat) katkılı poli (3,4-etilendioksitiyofen)) genel yapısı ve özellikleri 34
3.1.4.PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester materyallerinin genel yapısı ve özellikleri 37
3.1.5.Bathocuproine (BCP) materyalinin genel yapısı ve özellikleri 38
3.1.6.TiO_2 yarı iletkenin genel yapısı ve özellikleri 40
3.2.TiO_2 Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu 43
3.2.1.Cam altlıkların (substrates) temizlenme aşaması 43

3.2.2.TiO_2 çözeltisi hazırlama prosedürü 43
3.2.3.TiO_2 filmlerinin üretilmesi 44
3.2.4.Film morfolojisi ve uygun kaplama hızının belirlenmesi..... 44
3.2.5.UV karakterizasyonu 47
3.2.6.ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pillerinin üretilmesi ve karakterizasyonu 49
3.3.Güneş Pillerinin Karakterizasyonu 51
3.3.1.Akım-gerilim (I-V) karakteristik ölçümleri..... 51
3.4.ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au Yapılı İnvert Güneş Pillerinde Kararsızlık..... 53
3.4.1.Kısa devre akımının (I_{SC}) zamana bağlı olarak değişimi 53
3.4.2.Kararsızlığı açıklamak ve fotovoltaik parametreleri iyileştirmek için yapılan çalışmalar 56
3.4.2.1.TiO_2 filmlerin AFM görüntülerinin değerlendirilmesi..... 56
3.4.2.2.TiO_2 çözeltisinin kaplama kalınlığının kararsızlığa etkisi 58
3.4.2.3.TiO_2 konsantrasyonun kararsızlığa etkisi..... 61
3.4.2.4.Aktif tabakayı meydana getiren P3HT:PCBM karışımının konsantrasyonunun değiştirilmesi..... 65
3.4.2.5.ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapısına BCP tampon (buffer) tabakasının yerleştirilmesi 67
3.4.2.6.ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au invert yapısına PEDOT:PSS tampon (buffer) tabakasının eklenmesinin kararsızlığa etkisi 71
3.4.2.7.ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapısındaki üst elektrodun değişikliği..... 74
3.4.2.8.Dielektrik ölçüm çalışmaları ve light soaking etkisi 75
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 80
KAYNAKLAR 84
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 84
ÖZGEÇMİŞ 91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Güneş Hücresi ve Güneş Panelleri..... 4
Şekil 1.2. İnorganik Güneş Pillerinde Kullanılan Teknolojiler ve Malzemeler..... 5
Şekil 1.3. Farklı güneş pili teknolojileri için en iyi laboratuvar verimlilikleri grafiği (Kaynak: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (nrel), 2019) 8
Şekil 1.4. İnorganik ve organik güneş pillerinde oluşan elektron-hole çifti (eksiton) 9
Şekil 1.5. İnorganik güneş pilinin şematik gösterimi ve çalışma mekanizması 10
Şekil 1.6. Boya duyarlı bir güneş pilinin şematik yapısı ve güneş pilinin ışığı soğurması sonucu foto akımın oluşum süreci..... 12
Şekil 1.7. Organik güneş pilinin çalışma mekanizması. a) ışığın soğrulması sonucu eksitonun oluşum süreci. b) donor-akseptör arayüzeyinde eksiton difüzyonu ve yük oluşumu ile eksitonun ayrışması. c) yüklerin iletimi ve elektrotlarda toplanması 15
Şekil 1.8. İnorganik ve organik yarı iletkenlerin enerji seviye diyagramı..... 16
Şekil 1.9. a) Bilayer yapıdaki güneş pili için şematik gösterim b) Bulk heteroeklemli (bhj) yapıdaki güneş pili için şematik gösterim..... 17
Şekil 1.10. Organik güneş pili uygulamalarında kullanılan bazı polimerler 19
Şekil 1.11. p3ht:pcbm filmin soğurum bölgesi grafiği 20
Şekil 1.12. a) İnvert güneş pili yapısının şematik gösterimi b) Geleneksel bhj yapılı normal pil için şematik gösterimi 23
Şekil 2.1. Güneş pilinin akım gerilim karakteristik eğrisi 25
Şekil 2.2. Bir güneş pilinin akım-gerilim eğrisi..... 26
Şekil 2.4. a) İdealde güneş pilinin eşdeğer devre diyagramı b) Gerçekte bir güneş pilinin eşdeğer devre diyagramı..... 28
Şekil 2.5. İdeal bir silikon güneş pilinin kuantum verimliliği 29
Şekil 2.6. p3ht:pcbm aktif tabakalı organik güneş pilinin dış kuantum verimliliği..... 30
Şekil 3.1. a) Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au, b) Ito/tio_2/bcp/p3ht:pcbm/au, c) Ito/tio_2/p3ht:pcbm/pedot:pss/au 32
Şekil 3.2. İndiyum kalay oksitin (Ito) kristal yapısı..... 33
Şekil 3.3. Pedot:pss kimyasal yapısı 34
Şekil 3.4.P3ht kimyasal yapısı 35
Şekil 3.5. Bulk yapı içinde p3ht:pcbm kümelerinin gösterilişi . a) tavlama öncesi P3ht:pcbm film b) tavlama sonrası p3ht:pcbm film 36
Şekil 3.6. P3ht:pcbm filmin absorbsiyon katsayıları 37
Şekil 3.7. Pcbm molekülünün kimyasal yapısı 38
Şekil 3.8. Bathocuproine (bcp) Kimyasal Yapısı..... 39
Şekil 3.9. Tio_2 materyalini oluşturan polimorf fazları kristal yapıları a) rutile b) anatase c) brookite 41
Şekil 3.10.Ito/tio_2 filmin afm ile çekilen mikroskop görüntüleri a) 1000 rpm devir hızında kaplanan tio_2 film yüzey görüntüsü. b) 4000 rpm devir hızında kaplanan tio_2 film yüzey görüntüsü. c) 7000 rpm devir hızında kaplanan tio_2 film yüzey görüntüsü (Tüm örnekler 450ºC'de 30 dakika boyunca kül fırında tavlanmıştır.) 45

Şekil 3.11.Ito üzerine kaplanmış tio_2 filminin iki farklı bölgesinde alının afm görüntüleri 47
Şekil 3.12.Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au invert yapılı güneş pili için enerji seviye diyagramı 48
Şekil 3.13.Ito/tio_2 filmin optik soğurumuna ait $(\alpha h\nu)^2$–hν değişimi 49
Şekil 3.14.Vakum biriktirme sistemi içine yerleştirilen maske 50
Şekil 3.15.Univex 300 vakum biriktirme sistemi 51
Şekil 3.16.Ito/ tio_2/p3ht:pcbm/au invert yapılı güneş pillerine ait akım-gerilim karakteristik eğrileri 52
Şekil 3.17.1.5 am ışık şiddeti altında bir güneş pilinde kısa devre akımının elde edilmesinin şematik gösterimi 53
Şekil 3.18.a. Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au yapılı a26 numaralı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği 54
Şekil 3.18.b. Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au yapılı a9 numaralı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği 55
Şekil 3.19.a Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au invert yapılı güneş piline ait akım-zaman grafiğinin programdaki arayüz görüntüsü 55
Şekil 3.19.b Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au invert yapılı güneş piline ait akım-zaman grafiğinin programdaki arayüz görüntüsü 56
Şekil 3.20.Ito/tio_2 yüzeyinin afm görüntüsü 57
Şekil 3.21.Ito/tio_2 yüzeyinin üç farklı notasında elde edilen afm görüntüsü 58
Şekil 3.22.a. E11-e15 numaralı invert güneş pillerine ait akım-gerilim karakteristik eğrisi 60
Şekil 3.22.b E11 numaralı ito/tio_2 yüzeyinin akım-zaman ölçüm grafiği 60
Şekil 3.22.c E15 numaralı ito/tio_2 yüzeyinin akım-zaman ölçüm grafiği 61
Şekil 3.23.L2 numaralı güneş piline ait akım-gerilim karakteristik eğrisi 62
Şekil 3.23.a L7 numaralı güneş piline ait akım-gerilim karakteristik eğrisi 62
Şekil 3.23.b L24 numaralı güneş piline ait akım-gerilim karakteristik eğrisi 63
Şekil 3.24.0,5 g ttıp çözeltisi ile üretilen ıto/ tio_2 yüzeyinin afm görüntüsü 63
Şekil 3.25.a) 0,5gr ttıp çözeltisi ile, b) 1gr ttıp çözeltisi ile, c) 2gr ttıp çözeltisi ile üretilen ıto/tio_2 film yüzeylerinin mikroskop görüntüleri 64
Şekil 3.26.a.Üretimden sonra tavlama işleminin de uygulandığı ve aktif tabaka konsantrasyon miktarının arttırıldığı güneş piline ait karakteristik ı-v eğrisi 66
Şekil 3.26.b.Üretimden sonra tavlama işleminin de uygulandığı ve aktif tabaka konsantrasyon miktarının arttırıldığı güneş piline ait karakteristik ı-v eğrisi. 66
Şekil 3.27.Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au c57 numaralı güneş piline ait akım–zaman grafiği 70
Şekil 3.28.Ito/tio_2/bcp/p3ht:pcbm/au c55 numaralı güneş piline ait akım–zaman grafiği 69
Şekil 3.29.a C55 numaralı güneş piline ait akım-zaman karakteristik eğrisi 70
Şekil 3.29.b A6 numaralı güneş piline ait akım-zaman karakteristik eğrisi 70
Şekil 3.30.Ito/tio_2/bcp/p3ht:pcbm/pedot:pss/au yapılı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği 72
Şekil 3.31.Ito/tio_2/bcp/p3ht:pcbm/au yapılı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği 72
Şekil 3.32.a.Ito/tio_2/bcp/p3ht:pcbm/pedot:pss/au yapısının ıpce grafiği 73
Şekil 3.32.b.Ito/tio_2/bcp/p3ht:pcbm/au yapısının ıpce grafiği 73

Şekil 3.33.a.Ito/tio_2/p3ht:pcbm/au invert güneş piline ait ıpce grafiği 75
Şekil 3.33.b.Ito/tio_2/p3ht:pcbm/ag invert güneş piline ait ıpce grafiği 75
Şekil 3.35.C49 numaralı pil için dielektrik ölçüm grafiği 77
Şekil 3.36.L10 numaralı pil için dielektrik ölçüm grafiği 78
Şekil 3.37.L9 numaralı pil için dielektrik ölçüm grafiği..... 78

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı elemenlerin iş fonksiyonları 21
Tablo 1.2. İnvert yapılı güneş pili uygulamaları ve fotovoltaik parametreleri 24
Tablo 3.1. Rutile, Anatase, Brookite fazlarının sahip olduğu kristal yapı özellikleri 41
Tablo 3.2. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri 52
Tablo 3.3. E11 (tek kat TiO_2), E15 (çift kat TiO_2) tabakasına sahip ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili kısa devre akımı ve açık devre gerilim değerleri 59
Tablo 3.4. L7, L24 ve L2 numaralı piller için kısa devre akımı değerleri 61
Tablo 3.5. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili için konsantrasyon arttırılması ile elde edilen fotovoltaik parametre değerleri 65
Tablo 3.6. BCP'li ve Bcp'siz güneş pilleri için elde edilen fotovoltaik parametreler 67
Tablo 3.7. 1,5 mg BCP miktarı 1000 µL klorobenzen ile çözünmüş karışımdan üretilen A6 numaralı ve 3 mg BCP miktarı ile 1000 µL klorobenzen ile çözünmüş karışımdan üretilen C55 numaralı güneş piline ait fotovoltaik parametre değerleri 69
Tablo 3.8. A5 numaralı ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au, A6 numaralı ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au yapısında üretilen invert güneş piline ait fotovoltaik parametreler 73
Tablo 3.9. Üç farklı elektrodun varlığında üretilen invert güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri 74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

V_{OC} : Açık devre gerilimi,(V)
J : Akım yoğunluğu, (mA/cm^2)
E_B : Bağlanma enerjisi, (eV)
λ : Dalga boyu, (nm)
E_A : Elektron afinitesi, (eV)
E_C : İletim bandının enerjisi, (eV)
I_{SC} : Kısa devre akımı, (mA)
T : Mutlak sıcaklık, (ºC)
R_P : Paralel direnç, (ohm)
h : Planck sabiti, (J.s)
Rs : Seri direnç, (ohm)
E : Uygulanan elektrik alan, (V/m)
Ev : Valans bandının enerjisi, (eV)

Kısaltmalar

a-Si : Amorf Silisyum
AgPt : Gümüş Klorür
Al : Alüminyum
Au : Altın
AFM : Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
BCP : Bathocuproine
BHJ : Bulk Heterojunction (Hacim Heteroeklem)
C60 : Fullerene
Ca : Calcium (Kalsiyum)
Cp : Paralel Kapasitans
D/A : Donor/Acceptor (Donor/Akseptör)
DSSC : Dye Sensitized Solar Cell (Boya Duyarlı Güneş Pili)
ETL : Electron Transfer Layer (Elektron İletici Katman)
EQE : External Quantum Efficiency (Dış Kuantum Verimliliği)
FF : Fill Factor
FTO : FluorineDoped Tin Oxide (Flor Katkılı Kalay Oksit)
HBL : Hole Blocking Layer (Hole Engelleyici Katman)
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek İşgal EdilmişMoleküler Orbital)
ITO : Indıum Doped Tin Oxide (İndiyum Katkılı Kalay Oksit)
IPCE : Incident Photon to Charge Carrier Efficiency
IQE : Internal Quantum Efficiency (İç Kuantum Verimliliği)
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NREL : The National Renewable Energy Labotratory
OPV : Organic Photovoltaic (Organik Fotovoltaik)

QE	: Quantum Efficiency (Kuantum Verimi)
PCBM	: [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (Metanofuleren)
PEDOT:PSS	: Polistiren Katkılı Polietilen Dioksitiyofen
P3HT	: Poly(3-Hexylthiophene) (Poli-3-Hegziltiyofen)
PPV	: Poly(P-Phenylenevinylene) (Poli P-Fenilinvinil)
PCE	: Power Conversion Efficiency (Güç Dönüşüm Verimliliği)
Si	: Silisyum
TiO_2	: Titanium dioxide
TTIP	: Titanium Isopropoxide
ZnO	: Zinc Oxide

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au YAPILI İNVERT HİBRİD GÜNEŞ PİLLERİNDE KARARLILIĞIN VE FOTOVOLTAİK PARAMETRELERİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Güneş pilleri, pili oluşturan malzemenin cinsine bağlı olarak organik, inorganik, boya duyarlı güneş pilleri, organik-inorganik hibrid güneş pilleri olarak sınıflara ayrılırlar. NREL (The National Renewable Energy Labotratory) verilerine göre en verimli güneş pilleri inorganik güneş pilleridir. Ancak bu piller üretim aşamaları ve üretim maliyetlerinin fazla olması gibi dezavantajlara sahiptir. Organik güneş pilleri inorganik güneş pillerine göre hem ucuz hem de kolay üretilmelerine karşın güç dönüşüm verimleri daha düşük düzeylerdedir. Organik güneş pillerinin bir diğer dezavantajı da organik malzemelerin kullanım ömürlerinin az olması, dış çevre koşullarından çok fazla etkilenip yapılarının bozulmasıdır. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert hibrid güneş pili çevre koşullarına karşı daha dayanıklıdır. Ancak organik güneş pillerine göre daha düşük güç dönüşüm verimine sahiptir. Bu nedenle verimin iyileştirilmesine yönelik daha çok yol kat edilmesi gerekir. Bu güneş pilinde diğer bir olumsuzluk ise ışığın ilk uygulanması sırasında foto akımın zamanla değişmesidir. Bu tez çalışmasında bu karasızlığın nedenini belirlemek ve güç dönüşüm verimini artırmak için pek çok parametre değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Çalışmada elde edilen en yüksek güç dönüşüm verimi 1,11 olmuştur. Dielektrik ölçümlerinden kararsızlığın dielektrik sabitinin ışıkı etkisi değişmesinden kaynaklandığı gösterilmiştir. Bu değişimin düşük frekans bölgesinde daha etkin olduğu belirlenmiştir. Işık etkisi ile elektrotlar arası etkin dielektrik sabiti 0,1 hz frekansta 5 dakikalık bir ışık uygulaması için 4 ile 5 kat artmıştır. Bu artış yüksek dipolar yapıya sahip TiO_2 tabakasından kaynaklanmaktadır. Light soaking olayı olarak bilinen bu kavram ile ışık etkisiyle parametrelerdeki iyileşmenin ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı güneş pilinde dielektrik kökenli olduğu gösterilmiştir. Işık etkisi ile TiO_2' in aktif tabaka ile temas yüzeyinde oluşan fazladan dipoller ara yüzeydeki elektrik alanı kuvvetlendirmekte ve yük transferini kolaylaştırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hibrid, İnvert Güneş Pili, Kararlılık, Light Soaking Etkisi, TiO_2

IMPROVEMENT OF STABILITY AND PHOTOVOLTAIC PARAMETERS IN INVERTED HYBRID SOLAR CELLS WITH ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au

ABSTRACT

Solar cells are classified as organic, inorganic, dye sensitive solar cells and organic-inorganic hybrid solar cells depending on the type of material that makes up the cells. According to NREL (The National Renewable Energy Laboratory) data, the most efficient solar cells are inorganic solar cells. However, it has disadvantages such as production process and high production costs. Although organic solar cells are both cheaper and easier to produce than inorganic solar cells, their power conversion efficiency is lower. Another disadvantage of organic solar cells is the low lifetime of organic materials and in external environmental conditions the deterioration of their structures. Inverted hybrid solar cell with ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au structure is more resistant to environmental conditions. However, it has lower power conversion efficiency than organic solar cells. Therefore, to improve that efficiency more progress is required. Another disadvantage of this solar cell is that the photo current changes over time during the application of the first light. In this thesis, many parameters have been changed to determine the cause of this instability and to increase the power conversion efficiency. The highest power conversion efficiency obtained in the study was 1,11. It has been shown that the instability of dielectric measurements results from the change of dielectric constant with the light soaking effect. This change was found to be more effective in the low frequency region. The effective dielectric constant between electrodes with light effect increased 4 to 5 times for a 5 minute light application at a frequency of 0,1 Hz. This increase was due to layer TiO_2. Improvement in parameters with the light effect known as light soaking incident ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au has been shown to be of dielectric origin in the solar cell. The extra dipoles formed at the contact surface with the active layer of TiO_2 under the influence of light strength then the electric field at the interface and facilitate the transfer of charge.

Keywords: Hybrid, Invert solar cells, Stability, Light soaking effect, TiO_2.

GİRİŞ

Günümüzde karşılaştığımız, gelecekte de sürekli karşımıza çıkacak olan çevresel problemler ve enerji kaynaklarının tükenmesine yönelik tehditlere karşı çözüm yenilenebilir enerji kaynaklarının etkili olarak kullanılması ile sağlanır. 1970'li yılların başındaki petrol krizinden bu yana, yenilenebilir enerji kaynakları ve sistemleri alanında dünya çapında aktif bir araştırma ve geliştirme gerçekleştirilmiştir. Ayrıca daha yakın zamanlarda, yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel, ekonomik ve dünyadaki politik konular üzerinde yararlı bir etkiye sahip olabileceği anlaşılmıştır [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları temiz enerji kaynakları olarak kabul edilir ve bu kaynakların optimum kullanımı çevresel etkileri en aza indirir. Güneş enerjisi, tüm enerjilerin en temel kaynağı olup sınırsızdır. Güneş enerjisi, güneş ışığının kullanılabilir enerji formlarına dönüştürülmesidir. Bu enerji özel sistemler tarafından soğurularak ısı veya ışık enerjisine dönüştürülür. Bu sistemlere; güneş toplayıcıları, güneş ısıl sistemleri (sıcak su sistemleri), buhar tribünleri ve güneş pilleri örnek olarak verilebilir [2,3].

Dünya'nın enerji ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Bilim insanları ve mühendisler tarafından temiz, masrafsız ve sürdürülebilir enerji sağlamak adına 21.yy'a kadar pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Dünya'daki çevresel problemler, fosil ve nükleer yakıtların sınırlı oluşu gibi etmenlerden dolayı dünya üzerinde yenilenebilir enerji kaynaklarına büyük önem verilmektedir. Bu kaynaklardan hidroelektrik, rüzgar, biyokütle ve jeotermal enerji kaynakları toplamda sadece 22 TW enerji sağlayabilirken, güneş enerjisi tek başına 120,000 TW enerji sağlayabilmesi ile önde gelen yenilenebilir enerji kaynağıdır [1]. Güneş enerjisinden gelecekteki tüm enerji ihtiyacımızı karşılayacak imkanımız varken, bu fırsat değerlendirilmeli ve doğrudan güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren daha düşük maliyetli fotovoltaik sistemlerin geliştirilmesi adına çalışmalar yapılmalıdır.Güneşten yeryüzüne ulaşan tüm güneş spekturumundaki fotonların değerlendirildiği enerji dönüşüm cihazlarının geliştirilmesi ve bunların yüksek verimle bu dönüşümü sağlaması için araştırmalar

yapılmalıdır. Pratik olarak yeryüzüne ulaşan güneş ışınım değeri 1000 W/m^2 civarındadır.

Bu tez çalışmasında, güneş pili uygulamalarında invert (ters-polar) yapılı olarak adlandırılan hibrid (organik+inorganik) güneş pilleri üretilmiş olup bu yapının fotovoltaik parametlerini incelemek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert hibrid güneş pilleri üretilmiş ve bu piller üzerinde kararlılıklarının ve fotovoltaik parametrelerin iyileştirilmesi çalışmaları yapılmıştır.

1. GÜNEŞ ENERJİSİ VE GÜNEŞ PİLLERİNE GENEL BAKIŞ

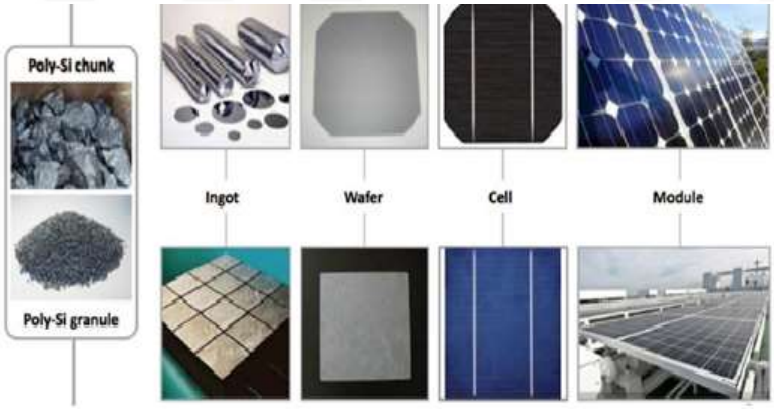
1.1. Güneş Pilinin Tarihsel Gelişimi

Işık ile aydınlatılması sonucunda gerilim veya elektrik akımı oluşması olayına fotovoltaik etki adı verilir. Bu etki ilk olarak, 1839'da Bequerel tarafından bir elektrolit çözeltisi içine daldırılmış Ag kaplı Platin elektrot üzerine ışık tutması sonucunda elektrik akımı üretmesiyle keşfedilmiştir [5-7]. 1873'te Selenyumun yeni keşfedilen foto iletkenliği sayesinde, ilk katı-hal fotovoltaik cihazlar üretilmiştir. 1876'da William Adams ve Richard Day, bir Selenyumun iki ısıltımış platin kontak ile temasa geçtiğinde fotoakım üretebileceğini bulmuştur. 1894 yılında, Charles Fritts, Au ve bir başka metal arasına Selenyum tabakası ekleyerek güneş pili oluşturmuştu. Sonraki yıllarda Cu-Cu oksit ince film yapılarında, Kurşun Sülfit ve Talyum Sülfitte fotovoltaik etkiler gözlemlenmiştir. Daha öncede bahsedildiği gibi E.Bequerel AgPt elektrodun aydınlatılması sonucunda bir elektriksel güç meydana getirdiğini belirtti. Fotovoltaik etki olarak bilinen bu olgu, 1912 yılında Einstein tarafından açıklanmıştır ve güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi için verimli güneş pilleri ilk olarak 1954'te Bell Laboratuvarında gösterilmiştir. 1914 yılında fotovoltaik diyotların verimliliği %1 iken gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik diyotlar ilk kez 1954'te Chapin tarafından Silikon (Si) kristali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu piller 1958'de ilk uydulara güç sağlamak amacı ile uzay uygulamalarında kullanılmıştır. 1970'lerde yaşanan petrol krizi, güneş pillerinin karasal uygulamaları için yeni bir gelişmeye neden olmuştur. 1970'li yılların başlarına kadar, güneş pili uygulamaları sınırlı kalmıştır ve fotovoltaik etkileri araştırma-geliştirme çabaları 1954'te başlamasına rağmen bu yıllarda gerçek anlamda araştırma ve çalışmalar yapılmaya başlamıştır. Daha sonraki süreçlerde Silikon tabanlı güneş pillerinin verimliliğini arttırmaya çalışılmış ve bununla birlikte güneş pillerinin yüksek maliyetlerini düşürme amaçlı çalışmalara hız verilerek yeni yarı iletken malzeme arayışına da gidilmiştir [8,10].

1985 yılında verimi %20'yi aşan Silikon tabanlı güneş pilleri üretildi. 1980'den sonra çift eklemli GaAs tabanlı güneş pillerinin verimi %22, üç eklemli tandem

güneş pillerinin verimi ise %24'e ulaştı. İlk organik güneş pili 1986 yılında, Tang ve ark. tarafından KODAK firmasında üretildi. 1995 yılında Yu ve Ark. İndiyum Kalay Oksit (ITO) üzerine hazırladıkları ince filmleri poly(2-methoxy-5-(2'ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene malzemesini kullanarak organik güneş pillerini üretti ve verimi %2,9 bulundu [12].

Genel olarak fotovoltaik etki gösteren cihazlar, fotovoltaik cihaz veya güneş pilleri olarak bilinir. Bu etki yarı iletken malzemelerde veya cihazlarda gerçekleşir. Güneş pilleri, yüzeylerine gelen ışığı doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken esaslı cihazlardır. Işığa maruz kalan yarı iletken malzeme fotonları soğurur. Elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılır. İletim bandındaki bu tür elektronlar foto-oluşumlu (photo-generated) elektron olarak bilinir ve değerlik bandında hole adını verdiğimiz boşlukları bırakır. Güneş enerjisinden elektrik elde etmek için, bu elektron ve boşluklara (hole) ihtiyaç vardır. Elde edilen elektrik enerjisini arttırmak için fazla sayıda güneş pilini seri veya paralel bağlayarak güneş panelleri (güneş modülleri) elde edilir [13,14]. Şekil 1.1'de güneş hücresi ve çok sayıda güneş hücresinin meydana getirdiği güneş panelleri gösterilmiştir.

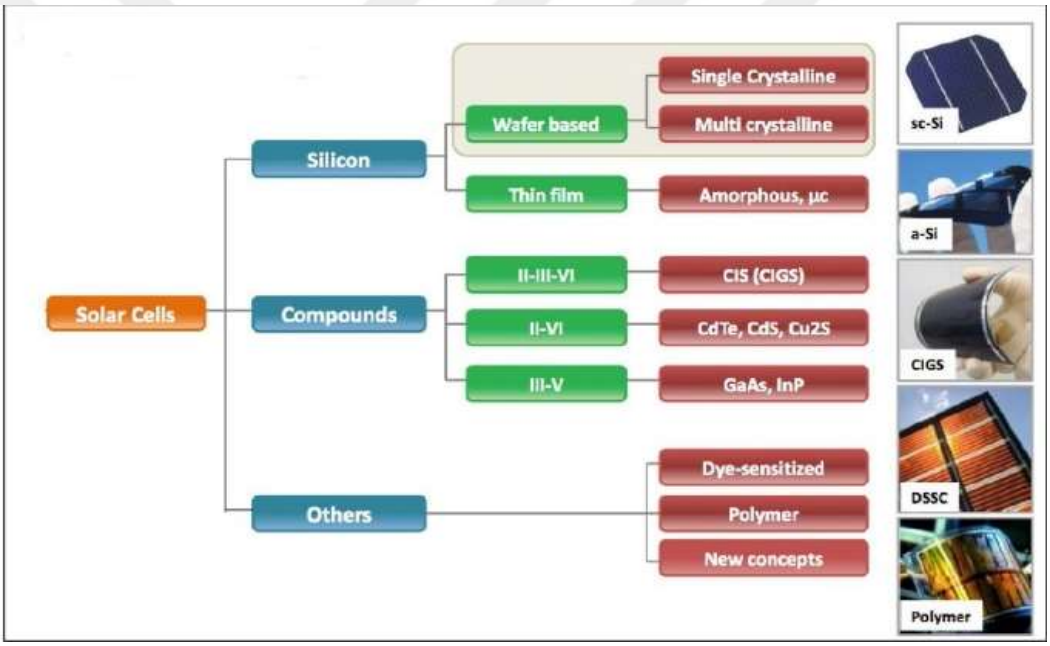


Şekil 1.1. Güneş Hücresi ve Güneş Panelleri [14]

Dikkat çekici bir şekilde, güneş enerjisinin yararlanılabilir bir kısmı, dünya çapında tüketilen enerjiden 3 kat daha fazladır. İnsan yaşamı boyunca tükenmez olarak görünen bu enerji tamamen çevre dostudur. Güneş enerjisinin kullanımı, atık veya sera gazı emisyonu üretmez. Günümüzde fotovoltaik uygulamalardaki çalışmalar enerji dönüşüm verimliliğini arttırmaya yönelik olup aynı zamanda da üretim maliyetlerini azaltmayı amaçlar [10].

Güneş pilleri üretimi için ağırlıklı olarak silikon gibi inorganik malzemeler kullanılır. İnorganik güneş pilleri endüstriyel pazarın büyük bir kısmını oluşturur. Temel olarak, ışık hücreye çarptığında, bunun bir kısmı yarı iletken malzeme içinde emilir. Bu, emilen ışığın enerjisinin yarı iletkene aktarıldığı anlamına gelir [10,11].

İnorganik güneş pilleri üretiminde kullanılan yarı iletken malzemeler arasında kristal, çok (poly) kristalli, amorf silikon, III-V. grup bileşikleri ve alaşımları, kadmiyum tellur (CdTe) ve kalkopirit bileşiği, bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) gelir. Şekil 1.2'de bu malzemelerin farklı üretim teknolojileri gösterilmiştir. İnorganik güneş pillerinde üretim maliyetlidir. Bu nedenle cihaz verimliliğini arttırmak, bunu yaparken de maliyeti düşürmek en büyük amaç haline gelmiştir.



Şekil 1.2. İnorganik Güneş Pillerinde Kullanılan Teknolojiler ve Malzemeler [1]

1.2. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişime Göre Sınıflandırılması

1.2.1. 1. Nesil güneş pilleri

Güneş pillerinin %98'i silikon kökenlidir ve silisyum madeni dünyada çok fazla miktarda bulunmaktadır [9]. Üç nesil güneş pili vardır. Bunlardan ilk üretilenleri 1. Nesil güneş pilleri olup tek veya çok kristalli silikon p-n eklemli güneş pillerini içerir. Bu tip güneş pillerinin çoğu ticari olarak üretilmiştir. Gelen ışığın eşik enerjisinin belli bir oranının güneş pili tarafından elektrik enerjisine dönüştürme oranının bir ölçüsü olan güç dönüşüm verimliliği (PCE), fotovoltaik cihazların performansını değerlendirmenin en belirgin karakteristik parametresidir. Shockley ve Queissier 1,1 eV band yapısı için her türden tekli p-n eklem güneş pilinin maksimum teorik verimini %33 hesapladılar. Kerr ve ark. 90 μm kalınlığındaki tek eklemli silikon güneş pilinin maksimum teorik verimini %29 hesaplamışlardır. Kısa dalga boyuna sahip UV bölgesindeki daha yüksek enerjili ışık, fotovoltaik hücre içerisinde fonon olarak bilinen örgü titreşimlerini üretir. Bu nedenle, bu bölgedeki fotonların enerjilerinin önemli bir kısmı ısı olarak kaybolur. Polikristal silikon, çoğu güneş pillerinde kullanılır ve güç dönüşüm verimi yaklaşık %11-16 arasında değişmektedir. Tek kristal silikon güneş pillerinin verimi %20'nin üzerindedir. 1. Nesil güneş pilleri yüksek verimlilik ve yüksek kullanım ömrüne sahip olmasına karşın, silikon doğada saf halde bulunmadığından saflaştırma işlemi oldukça maliyetlidir. Ancak bu tür güneş pillerinin verimleri yüksek olduğu için uzun vadeli yatırımlar için idealdir [8].

1.2.2. 2. Nesil güneş pilleri

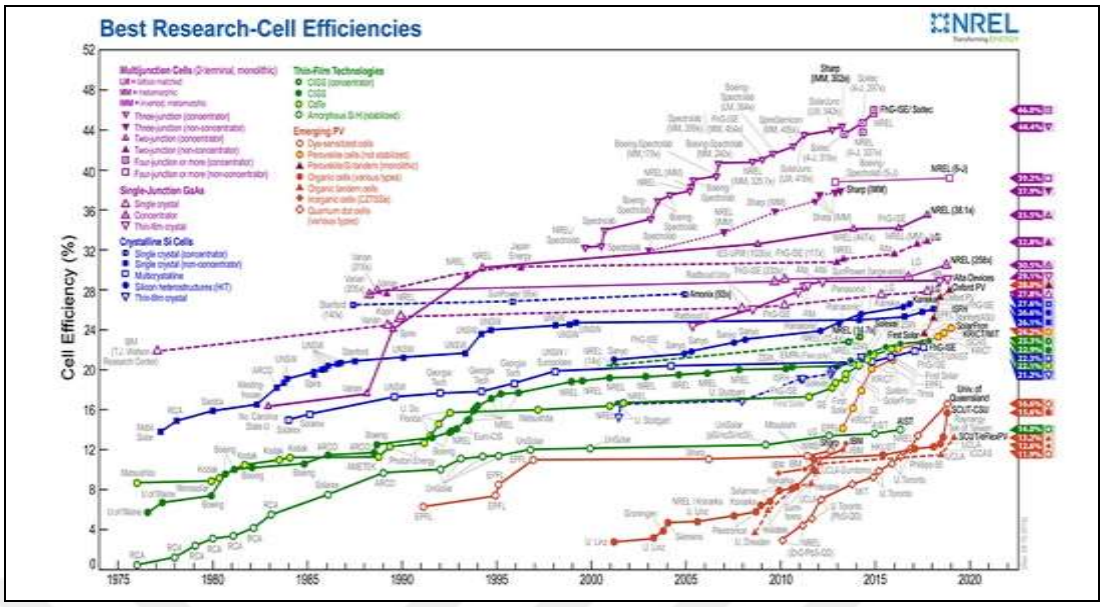
Fotovoltaik malzeme ve üretim maliyetlerini azaltma adına 2. Nesil güneş pilleri üretilmiş olup bu sınıfa ait olanlar ince film güneş pilleridir. Püskürtme (sputter), fiziksel buhar birikimi (PVD) ve kimyasal buhar birikimi (CVD) kaplama yöntemleri ile elde edilmiş amorf silikon, CdS/CdTe ve $Cu(In,Ga)Se_2$ tabanlı güneş pilleri, kristal silikon güneş pillerinden (1.nesil) daha düşük verime sahiptir. Bakır indiyum galyum selenid (CIGS) güneş pillerinde verimlilik %22,9 düzeylerindedir. 2. Nesil güneş pillerinin kristal silikon güneş pillerine göre avantajı, hızlı, kolay üretim koşulları ve daha düşük maliyetli olmasıdır. Yüksek verimlere sahip olmaları, üretim kolaylığı ve maliyet gibi sebeplerden dolayı 2. Nesil güneş pillerinin de fotovoltaik pazarda yerinin olacağı kesindir [8].

1.2.3. 3. Nesil güneş pilleri

Yeni yarı iletken malzemelerin arayışına gidilmesi ve bu malzemelerin üst üste eklenmesi ile oluşan çok eklemli güneş pillerinin verimliliklerinin arttığının belirlenmesi ile de bu konulardaki çalışmalarda hızlı gelişmeler yaşanmıştır [8]. Bir yandan da nanoteknolojinin, ince film uygulamalarının ve yeni organik malzemelerin gelişmesine bağlı olarak 3. Nesil güneş pillerinde verimi arttırmaya ve üretim maliyetlerini düşürmeye yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. 3. Nesil güneş pilleri çok çeşitte üretilirler; bunlardan bazıları organik fotovoltaikler (OPV), boya duyarlı güneş pilleri (DSSC), hibrid (organik+inorganik) güneş pilleri şeklindedir. Organik fotovoltaiklerde, hibrid ve boya duyarlı güneş pillerinde verimi arttırmak adına yeni iletken polimerler ve küçük moleküller kullanılmaktadır [28]. Hem OPV'ler hem de DSSC'ler orta düzeyde verime sahiptir. Günümüzde elde edilen en yüksek verimler sırasıyla %15,6 ve %11,9'dur. 1. ve 2. Nesil güneş pillerine oranla daha düşük PCE değerlerine sahip olsalar bile, üretim maliyetlerinin az olması ve uygulama kolaylığından ötürü tercih sebebi haline gelmişlerdir [8].

Araştırmacılar çalışmalarını, organik güneş pilleri ve boya duyarlı güneş pillerinin aksine, çok eklemli (multijunction) güneş pillerinde maliyet oranını düşürmeye ve verimliliği en üst düzeye çıkarmaya odaklanmışlardır. Çok eklemli güneş pilleri, aslında birkaç hücrenin üst üste getirilmiş halidir. Her yarı iletken, fotovoltaik sistemlerin toplayabileceği güneş spektrumunun bir kısmını yükseltmek için farklı band genişliklerine sahiptir.

Günümüzde ulaşılan deneysel verimlilik değeri NREL (National Renewable Energy Labotratory) verilerine göre %46'dır (Şekil 1.3). Bu tür yapılarda güneş spektrumuna mükemmel şekilde uyan Shockley ve Queisser'in teorik verim limiti %66'lara ulaşmaktadır [8].



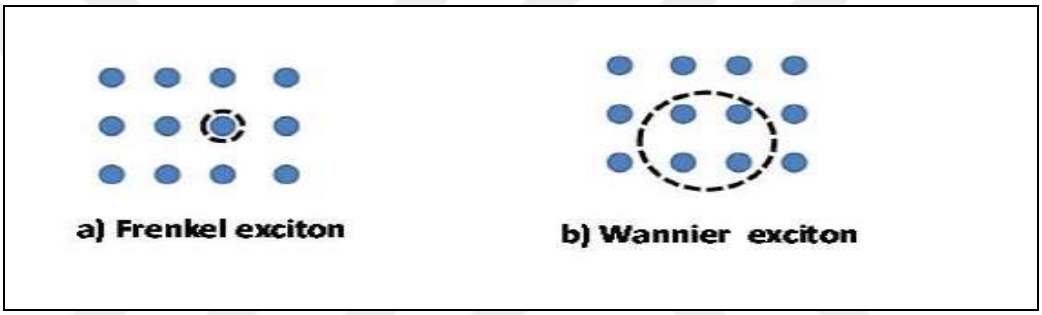
Şekil 1.3. Farklı güneş pili teknolojileri için en iyi laboratuvar verimlilikleri grafiği (Kaynak: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL), 2019)

Işığın soğrulması (absorblanması) ve yük ayrımı bütün güneş pillerinde olmazsa olmaz iki temel fiziksel olaydır. Bu fiziksel olayda, güneş pilinin cinsine bağlı olarak serbest yükün oluşumunda farklı süreçler söz konusudur.

1.3. İnorganik Güneş Pilleri

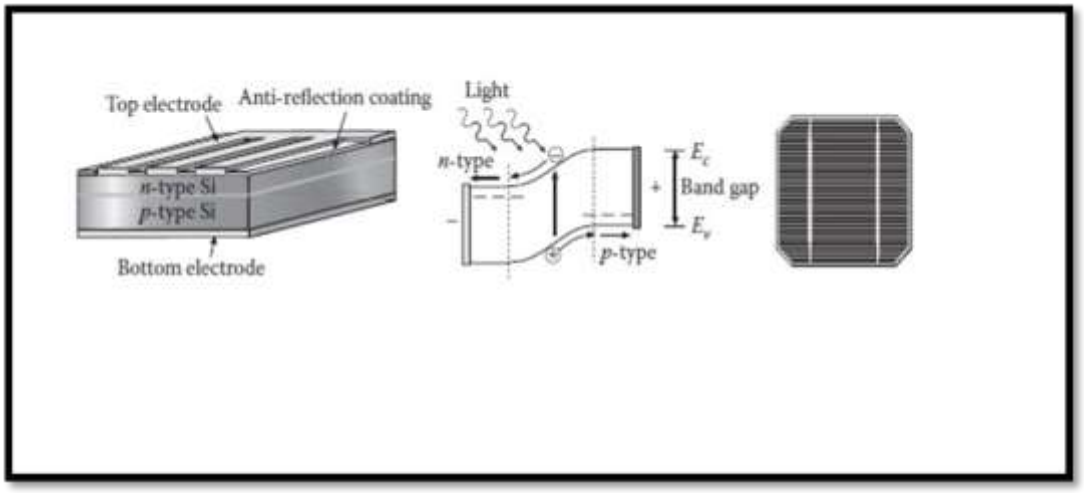
İnorganik fotovoltaiklerde, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için pn eklemi kullanılır. Bu eklem p tipi yani hole yoğunluğu fazla olan ve n tipi yani elektron yoğunluğu fazla olan iki yarı iletken birleştirilerek oluşturulur. Bu oluşturulan pn eklemden n tipi bölgesinden elektronlar eklem boyunca difüzyon ile hareket ederek p tipi bölgeye girerler. Difüzyon hareketi bilindiği gibi çok yoğun ortamdan az yoğun ortama doğru gerçekleşir. Dolayısıyla elektron hareketi iki bölge arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Bunun sonucu olarak eklem bölgesinin p tarafında negatif iyonlar ve n tarafında pozitif iyonlar birikir. Bu iki eklem arasındaki bölge serbest yüklerden arındırılmış olup tüketim bölgesi (depletion region) olarak adlandırılır ve bu bölge organik güneş pillerinde olduğu gibi nanometre mertebesinde bir kalınlığa sahip değil mikron büyüklüğündedir. Bu tüketim bölgesindeki negatif ve pozitif iyonlar sayesinde yapısal bir elektrik alan meydana gelir. Bu elektrik alan n tipi taraftan p tipi tarafa elektron akışını engeller ve denge sağlanır. İnorganik güneş pillerinde en çok kullanılan malzeme silikon

olduğundan, silikondan yapılmış bir pn eklemi ışık altında tutulduğunda silikon yarı iletkendeki değerlik elektronları ışığın görünür bölgesine karşılık gelen fotonları soğurur ve yarı iletkenin iletkenlik bandında bir elektron ve değerlik bandında bir hole (boşluk) yaratır. Şekil 1.4'de gösterildiği gibi, oluşturulan elektron ve hole birlikte Wannier tipi eksiton oluştururlar. Bu eksitonların ömrü çok kısadır. Wannier eksitonları yüksek düzeyde eksitonik Bohr yarıçapına ve çok düşük bağlanma enerjisine (Si için 9,3 meV ve Ge için 1,18 meV) sahiptirler. Oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda bile ayrılmaları için yeterli enerjiyi bulurlar. Bu nedenle inorganik güneş pillerinde foton soğurumu sonucu değerlik bandında yük taşınımına hazır bir hole iletim bandında ise bir elektron oluşur [13].



Şekil 1.4. İnorganik ve organik güneş pillerinde oluşan elektron-hole çifti (eksiton) [13]

Ortamın dielektirik sabiti çok yüksek ve elektron-hole çiftinin bağlanma enerjisi düşüktür. İnorganik yarı iletkenlerde coulomb çekim kuvveti çok zayıftır. Üretilen Wannier eksitonlarının difüzyon uzunluğu çok küçüktür ve meydana gelen yapısal (iç) elektrik alan, bağlı olan elektron-hole çiftlerinin sahip olduğu coulomb çekici kuvvetinin üstesinden gelebilecek kadar güçlü değildir. Yapısal (iç) elektrik alan etkisiyle elektron-hole çifti hemen birbirinden ayrışırlar ve ilgili elektrotlarda toplanırlar. Elektrotlar kısa devre edildiğinde dış devreden foto akım akmaya başlar. Böylece ışık enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür [13]. Şekil 1.5 te inorganik güneş pili yapısı ve çalışma mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1.5. İnorganik güneş pilinin şematik gösterimi ve çalışma mekanizması [7]

Kristal silikon inorganik güneş pilleri için öngörülen teorik verimlilik %30 iken uygulamada verim %24'e ulaşmıştır. Günümüzde ise, NREL verilerine göre çok eklemli inorganik güneş pillerinde şuanda elde edilen verim %46 düzeylerindedir.

1.4. Boya Duyarlı Güneş Pilleri (DSSC)

1960'lı yıllarda boya moleküllerinin hem uygulanabilir olması hem de çalışma mekanizmaları sayesinde foto uyarımlı moleküllerin n tipi yarı iletken altlıklarına elektron enjeksiyonu sağladığı bilinmektedir. Bu kavramla birlikte, foto-elektrotlardaki kullanım alanlarında yeterli bir arayüz sağlamak adına dağılmış tanecikler kullanılmaya başlandı. Sonraki yıllarda, bu uygulamalarda titanyum dioksit tercih edilen bir yarı iletken oldu. Titanyum dioksit, duyarlılaştırılmış foto-elektrokimyasal aygıt uygulamalarında düşük maliyetli, kolaylıkla temin edilebilir, toksik olmayan bir materyal ve biyo-uyumlu bir yarı iletken olmasından dolayı çok büyük avantaj sağlamaktadır. 1991 yılında duyarlılaştırılmış foto-elektrokimyasal fotovoltaik cihazın, güneş ışığı altında sahip olduğu verim %7,1 olarak açıklanmıştır. Daha sonra yapı morfolojisi, altlığın pürüzlülüğü, boyanın foto duyarlılığı, buna bağlı olarak fiziksel aktivitesi ve kullanılan elektrolitin redoks kimyası aşamalı olarak geliştirilerek bu verimlilik %10'un üzerine ulaşmıştır [15]. Michael Gratzel ve Brian O'Regan 2005 yılında Gratzel pilleri olarak da bilinen boya duyarlı güneş pillerini icat ettiler. İlk hücreleri spektrumun UV bölgesindeki ışık kısmında kullanabildiler. Çok koyu renkleri nedeniyle siyah boyalar en verimli boyalardır [18].

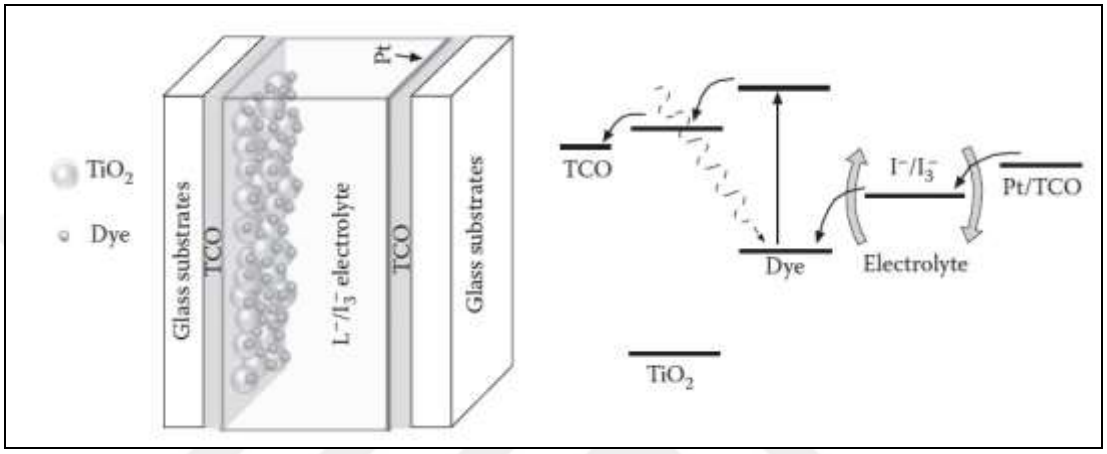
Günümüzde boya duyarlı güneş pillerinde NREL verilerine göre rapor edilen en yüksek verimlilik %11,9'dur.

Son yıllarda, enerji krizine çözüm olarak doğrudan temiz ve yenilenebilir güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik teknolojiler hızla ilerlerken fosil yakıtların kullanılmasıyla ortaya çıkan çevre kirliliği sorunlarıda artmaktadır. Çevre dostu malzemelerden ucuz bir şekilde üretilen boya duyarlı güneş pilleri, düşük maliyetli ve potansiyel olarak yüksek verimli güneş enerjisi dönüşümleri için umut vaat eden bir teknoloji sunar. Boya duyarlı güneş pilleri, günümüzde pn eklemli fotovoltaik cihazlarda teknik ve ekonomik olarak iyi bir konsept sunmaktadır. Yarı iletkenlerin, hem ışığı soğurma hem de yük taşıyıcıların iletim mekanizmalarının aksine burada iki ayrı fonksiyon söz konusudur. Gelen ışık, geniş bant aralığına sahip yarı iletkenin yüzeyine tutturulmuş bir boya molekülü tarafından soğurulur. Yük ayrımı, arayüzeyde, katının iletkenlik bandındaki boyadan foto-indüklenmiş elektron enjeksiyonu yoluyla gerçekleşir. Taşıyıcılar, yarı iletkenin iletkenlik bandı ile yük toplayıcıya iletilir. Boya duyarlılaştırıcıların kullanımı, nanokristal morfolojinin geniş soğurum bandına sahip oksit filmleri ile güneş ışığının büyük bir kısmının toplanmasını sağlar. Gelen fotonun elektrik akımına dönüşümü UV bölgesinden yakın IR bölgesine uzanan geniş bir spektral aralıkta gerçekleştirilir [15].

Organik boya duyarlı güneş pillerinde, çok çeşitli sınıfa ait boyalar kullanılmaktadır. Bu sınıflar içinde ftalosiyaninler, kumarinler, konjuge polimerler, polimerler ve perilenler yer almaktadır. Bu yapıdaki güneş pillerinde kullanılacak boya molekülünün gelen ışığı soğurması gerekir. Bu boya molekülleri yarı iletken yüzeye kuvvetli soğurum yapmalıdır ve boyanın çözünürlüğü iyi olup yarı iletken yüzeye tutunabilecek fonksiyonel yan grupları içermelidir. Boya duyarlı güneş pilleri, boya molekülü, geniş bant aralıklı yarı iletken malzeme, elektrolit çözeltisi ve elektrotlardan oluşan bir mekanizma şeklindedir. Bu güneş pilleri ışık altında tutulduğunda, boya molekülleri gelen ışığı soğurur ve değerlik bandından bir elektron iletkenlik bandına uyarılır. İletkenlik bandındaki elektron yarı iletken titanyum dioksit tabakasına enjekte edilir yani elektron bu tabaka içine sızar.

Elektron bu nanokristal titanyum dioksit sayesinde boya duyarlı güneş piline bağlı bir dış devreye iletilir. Elektronların tekrar boyaya ulaşabilmesi için elektrolit

çözeltisi kullanılır. Bu çözelti sayesinde elektronlar indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu ile boya molekülüne geri döner ve boyanın yenilenmesi sağlanmış olur. Elektronların bu hareketi sayesinde gerekli olan elektrik enerjisi sağlanmış olur. Şekil 1.6'da boya duyarlı bir güneş pilinin şematik yapısı ve çalışma mekanizması gösterilmektedir. Bu tip güneş pillerinde döngü inorganik güneş pillerinde olduğu gibi elektron ve hole ile değil sadece elektron hareketi ile sağlanır [7,17,18].



Şekil 1.6. Boya duyarlı bir güneş pilinin şematik yapısı ve güneş pilinin ışığı soğurması sonucu foto akımın oluşum süreci [7]

1.5. Organik Güneş Pilleri

Organik güneş pilleri, üretim kolaylığı, geniş alanlarda ve esnek altlıklarda üretilmesi, düşük maliyetli olması sebebiyle temiz ve yenilenebilir enerji üretmek için umut verici bir kaynaktır. Ancak fotovoltaik modül üretimi için henüz elverişli değildirler. Bunun sebebi de üretimde yer alan organik materyallerin ömrünün az olması, dar optik soğurum bantlarına ve düşük dielektrik sabitlerine sahip olmasıdır. Aynı zamanda organik materyallerin morfolojilerinde yapısal bozuklarda mevcuttur. Morfolojideki yapısal bozukluklar, yük taşıyıcıların rekombinasyon sonucu azalmasına ve yük taşıyıcıların hareketliliğinde yavaşlamaya neden olur. Bu olumsuz etkiler, güç dönüşüm veriminin azalması ile sonuçlanır. Ayrıca dielektrik sabitinin küçük olması nedeniyle birbirine yüksek bağlanma enerjisi ile bağlı olan eksitonları da ayırmak oldukça zordur .

Tipik olarak organik güneş pillerinin çoğu, güçlü kovalent bağların varlığından ötürü elektriksel iletkenlik bakımından yetersizdir. 1977'de H.Shirakawa, Alan G.M ve

J.Heeger tarafından yapılan deneylerde trans-poliasetilen klorine, bromin ya da iyot buharına maruz bırakılarak, poliasetilen filmlerin iletkenliğinin artması sağlanmış oldu. İletken polimerlerin keşfedilmesiyle birlikte bu genel algı değiştirildi [19]. İletken polimerlerin keşfinden sonra yarı iletken konjuge polimerlerin kullanıldığı organik güneş pili araştırmalarına başlandı. Bu keşif sayesinde organik fotovoltaik ve elektronik uygulamalarda yeni araştırmalar yapılarak uygulama yelpazesi genişletildi.

2002 yılında AM 1.5 güneş ışığının spektral şiddeti altında perylenetetracarboxclyic malzemesi kullanılarak Yankimov ve Forrest tek ve iki katmanlı organik güneş pillerini üretmişlerdir. Drechel ve ark. 2005 yılında organik tabanlı tek ve çift katmanlı organik güneş pili çalışmalarını yaptılar ve bunun yanında yüklerin büyük çoğunluğunun arayüzeyde yeniden birleştiğini tespit etmişlerdir. 2008 yılında organik güneş pillerinde elde edilen verim %2,47'ye ulaşmıştır. 2009 yılında Kim ve Ark. vakum ortamında ITO kaplı cam altlık üzerine hazırladıkları ince filmlerde soğurmanın yaklaşık %80 olduğunu tespit ettiler. Yakın geçmişte katkılama yapılarak organik malzemelerin çeşitli özellikleri değiştirilerek organik güneş pillerinin verimi yavaşta olsa artmıştır. 2012 yılında yarı iletken malzeme üretim şirketi olan Polyera'da yapılan araştırmalarda, organik tabanlı güneş pilinde PEDOT:PSS kullanılarak laboratuvar koşulları altında %9,1 verimlilik elde edilmiştir. 2012 yılında Alman güneş enerjisi teknoloji şirketi olan Heliatek, iki katmanlı soğurucu tabaka kullanarak organik güneş pilinde %12 verimlilik elde ettiklerini duyurmuşlardır [12].

Günümüzde NREL verilerine göre ulaşılan verimlilik değerinin çeşitli tiplerde üretilen tek katlı organik güneş pillerinde %15,6 olduğu görülmüştür. Geçmişten günümüze kadar organik güneş pillerinde verimi arttırma adına yapılan çalışmalar başarılı olmuş ve hala devam etmektedir. Bunun yanı sıra bir çok avantajına rağmen, bu tip güneş pillerinin hala çevre koşullarına karşı ömürlerinin kısa olması da tartışılan konular arasındadır.

1.5.1. Organik güneş pillerinin çalışma mekanizması

Organik güneş pilleri, eksitonik güneş pilleri olarak bilinen fotovoltaik pil sınıfına aittir ve ışık ile uyarıldıktan sonra kuvvetli bağlı elektron-hole çiftleri oluşturularak karakterize edilir [22]. İlk fotovoltaik cihazlar, donor ve akseptör tabakasının 10 nm'den 100 nm'ye kadar ince katmanlar olarak yerleştirilmesi sonucu ortaya çıkan bilayer sistemler olarak bilinirler [25]. Dolayısıyla organik güneş pillerinde inorganiklerde olduğu gibi pn eklemi yerini burada donor ve akseptör materyallerine bırakır. İki güneş pili arasındaki en önemli fark; p-n eklemde yük taşıyıcıları hem p tipi hem de n tipi katkılı bölgelerde bulunurken, organik güneş pillerinde ise donor ve akseptör materyallerinde yük taşıyıcıları ancak eksitonların donor-akseptör arayüzeyinde oluşan alan sayesinde meydana gelmesidir. Aktif tabakayı oluşturan donor materyali elektron verici kısım, akseptör materyali ise elektron alıcı kısım olarak bilinir. Elektron–hole arasındaki kuvvetli bağ, organik malzemelerin düşük dielektrik sabitinin sonucu olarak ortaya çıkar. Donor (verici) uyarılması sonucu akseptöre (alıcı) yük transfer edebilme yeteneğine sahip olmalıdır. Bu sürecin gerçekleşebilmesi için enerjik bir itici güç gereklidir. Bu itici güç, eksiton bağlanma enerjisini aşmalıdır. Bu bağlanma enerjisi yaklaşık olarak 0,4-0,5 eV olduğu bilinmektedir [24].

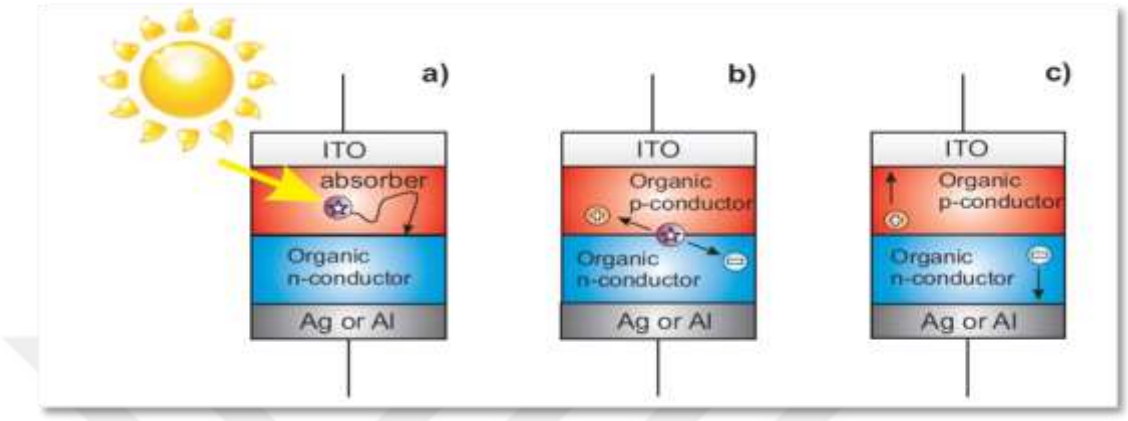
Organik güneş pillerinde, eksiton ayrışması hemen hemen farklı elektron ilgisine sahip iki malzeme arasındaki arayüzeyde gerçekleşir. Eksiton parçalanma ve daha sonrasında yük ayrımının gerçekleşmesi için donorün LUMO seviyesi ile akseptörün LUMO seviyesi arasında minimum 0,3 eV'luk bir enerji farkının olması gereklidir [23]. Organik güneş pillerinin optimizasyonu, ışığı tümüyle soğuran donor ve akseptör bileşenlerin etkileşimlerini ve elektronik özelliklerini, minimum enerji kaybıyla en fazla sayıda serbest yük üretmeyi esas alır. Yükler ilgili elektrotlara maksimum oranda ve minimum rekombinasyonla iletilmelidir ki verimli organik güneş pilleri üretilebilsin. Şekil 1.7'de gösterilen organik güneş pillerinin çalışma mekanizması en çok araştırılan ve tartışılan alanlardan biri olmuştur. Genel olarak organik fotovoltaiklerin çalışma mekanizmasındaki en önemli fark, organik pil hücrelerinde elektrostatik olarak bağlı elektron-hole çiftinin serbest yük yerine üretilmesinden doğar. Organik güneş pillerinde çalışma mekanizması dört temel adımda gerçekleşir. (Şekil 1.7)

i) Işığın soğurulması sonucunda eksitonların oluşumu,

ii) Donor-akseptör arayüzeyinde eksiton difüzyonu,

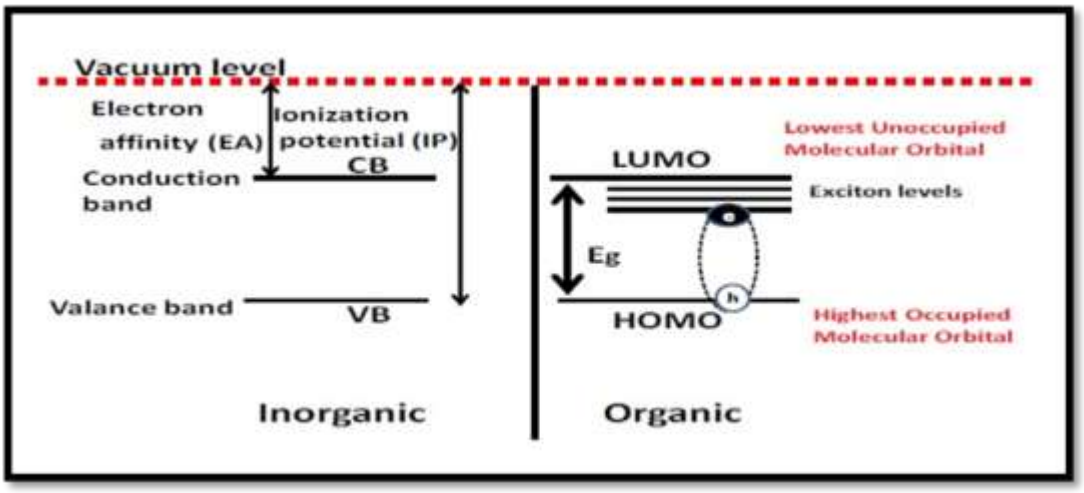
iii) Eksitonların yük oluşumu ile ayrılması,

iv) Yük iletimi ve yüklerin ilgili elektrotlarda toplanması.



Şekil 1.7. Organik güneş pilinin çalışma mekanizması. a) ışığın soğrulması sonucu eksitonun oluşum süreci. b) donor-akseptör arayüzeyinde eksiton difüzyonu ve yük oluşumu ile eksitonun ayrışması. c) yüklerin iletimi ve elektrotlarda toplanması [4]

Organik güneş pili ışık altında tutulduğunda, hν enerjili bir foton organik malzeme tarafından soğurulur. Organik güneş pillerinde iyi bir soğurum elde etmek için organik materyalin soğurum spektrumu ile güneş spektrumu birbiri ile iyi eşleşmelidir ve aktif tabakanın kalınlığı soğurumu tam gerçekleştirebilmek için yeterli kalınlığa sahip olmalıdır. Genel olarak organik malzemelerin soğurum katsayıları yüksektir. Foton soğurulduktan sonra elektron arkasında bir boşluk (hole) bırakarak en yüksek işgal edilen moleküler orbital seviyesinden (HOMO), en düşük boş moleküler orbital seviyesine (LUMO) uyarılır. Bunun sonucunda Frenkel eksitonu meydana gelir ve elektron-hole arasındaki güçlü coulomb çekim ile temsil edilir. Şekil 1.8'de organik ve inorganik yarı iletkenlerin enerji seviye diyagramları gösterilmiştir. Bu elektron-hole çifti düşük dielektrik sabitinden dolayı birbirine kuvvetle bağlıdır. Üretilen eksitonların birkaç polimer birimi veya molekülü boyutu kadar hareketi olup elektron-hole birlikteliği pikosaniye mertebelerinde karakterize edilir. Eksitonlar enerji taşır ancak yük taşımazlar. Faz ayrılması 10-20 nm aralığında olup, genellikle eksitonların hareketliliği eksiton difüzyon uzunluğu olarak adlandırılan 10 nm'lik bir aralık ile sınırlıdır [13,19].



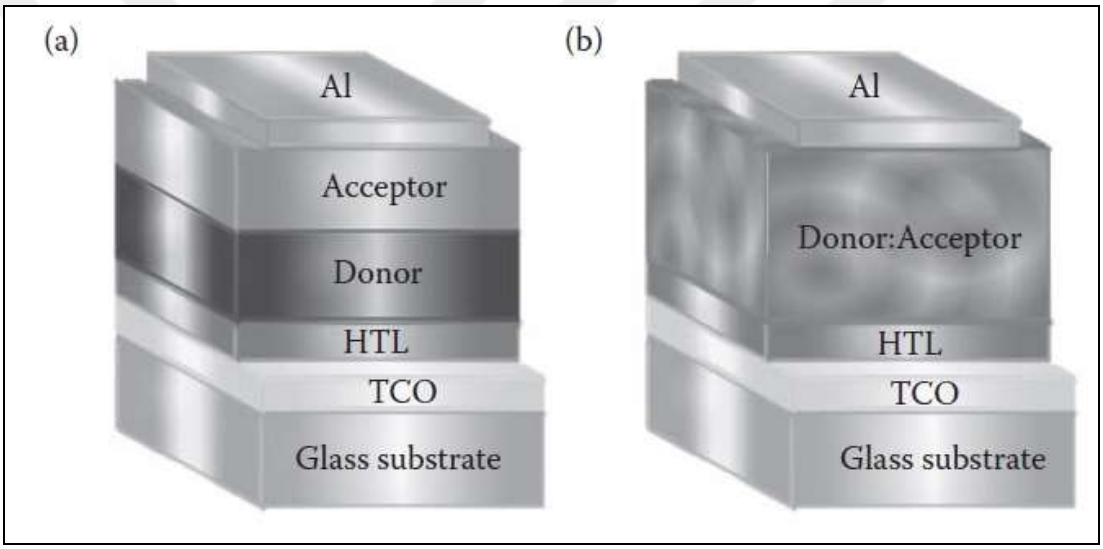
Şekil 1.8. İnorganik ve organik yarı iletkenlerin enerji seviye diyagramı [13]

Organik güneş pilini oluşturan aktif tabakanın kalınlığı eksiton difüzyon uzunluğunu geçmemelidir. Bu eksiton difüzyon uzunluğu, organik güneş pili tasarımında ve fotovoltaik performansında çok büyük öneme sahiptir. Foto-uyarımla oluşturulan bu eksitonlar organik güneş pilinde var olan donor-akseptör arayüzünde birbirinden ayrılması için elektriksel alana ihtiyaç vardır. Bu elektrik alanda, asimetrik iyonlaşma enerjisi veya iş fonksiyonları arasındaki farktan sağlanır. Eksitonun ayrışması sonucunda üretilen serbest yükler, ilgili elektrotlara iletilir ve toplanırlar. Donor-akseptör arayüzeyinin yakınında ultra hızlı yük aktarımı 100 fs'den daha kısa bir sürede gerçekleşir [39]. Oradan da dış devreye bağlanarak elektrik enerjisi sağlanmış olur.

Organik güneş pillerinde elde edilen verimlilik, yüklerin taşıma sırasında oluşan kayıpları azaltılarak, organik malzemelerin elektriksel iletkenliğinin ve foto duyarlılığının maksimum düzeyde olması sağlanarak arttırılır. Bilayer (iki katmanlı) yapıdaki organik güneş pillerinin verimliliğini kısıtlayan etkenler vardır. Eksiton difüzyon uzunluğu, optik soğurum derinliği ve iki katmanlı yapı içinde oluşan rekombinasyonlar verimliliği olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle, bu gibi sorunları ortadan kaldırmak için iki ayrı iletken organik materyalin faz ayrımlı bir karışımından oluşturulan donor-akseptör ağları önerilmiştir [25].

Bu iç içe geçen ağlar Bulk Heterojunction (BHJ) aktif katmanlar olarak bilinir. BHJ yapıda aktif bir tabaka oluşturmak için donor ve akseptör materyaller bir araya

dağıtılır (Şekil 1.9.b) ve bu yapıda aktif katman boyunca çok fazla donor-akseptör arayüzü oluşur. Bu sayede de çok sayıda eksitonun arayüzeyde, yük taşıyıcılarına ayrışması sağlanır. Şekil 1.9'da bilayer ve bulk yapılı organik güneş pillerinin şematik gösterimi verilmiştir. BHJ güneş pillerinin en büyük avantajı kolay çözelti hazırlama süreçleri nedeniyle organik güneş pillerinde üretim kolaylığı sağlaması ve donor-akseptör karışımlarını bilayer yapıda olduğu gibi pahalı buharlaştırma tekniklerini kullanmak yerine genellikle daha düşük maliyetli spin kaplama tekniği ile elektrot üzerine biriktirilmesidir. Sonuç olarak esnek ve düşük maliyetler ile üretilerek kolayca güneş pilleri hazırlanabilir. BHJ teknolojileri, polimer tabanlı BHJ güneş pilinde %10'un üzerinde umut verici bir aygıt verimliliği göstermiştir [27].



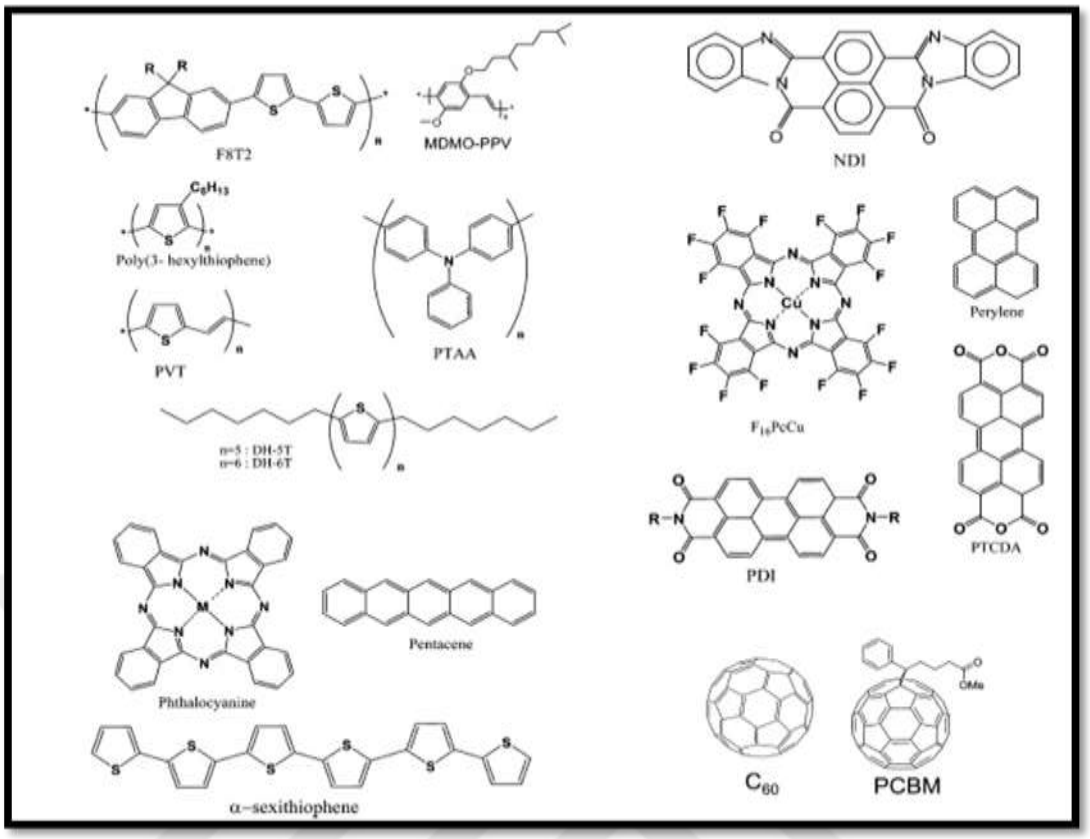
Şekil 1.9. a) Bilayer yapıdaki güneş pili için şematik gösterim b) Bulk heteroeklemli (BHJ) yapıdaki güneş pili için şematik gösterim [7]

1.5.2. Organik güneş pillerinin yapımında kullanılan genel materyaller

Güneş pillerinde kullanılan organik materyallerin birbiri ile karışabilirlikleri, ortak çözücü faktörü, tavlama sıcaklıkları, çözelti hazırlama ve üretim süreçleri, materyallerin fiziksel veya kimyasal özellikleri çok büyük öneme sahiptir. Bu gibi özelliklerin çoğu güneş pillerindeki morfolojiyi, fotovoltaik parametreleri ve pilin çalışma verimini etkileyen faktörlerdir. Organik güneş enerjisi araştırmalarında kullanılan organik yarı iletken moleküller, polimerler (büyük moleküler ağırlıklı malzemeler) veya küçük moleküller (düşük moleküler ağırlıklı malzemeler) üzerinde

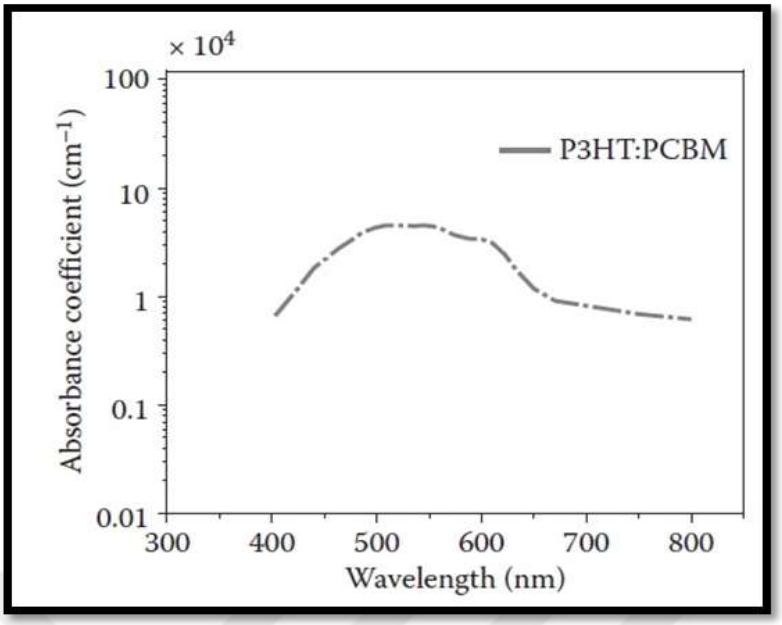
yoğunlaşılmıştır [26]. Polimerlerin temelini monomer adı verilen küçük moleküller oluşturur ve bu küçük moleküller kovalent bağlarla birbirine bağlanarak daha büyük molekülleri yani polimerleri meydana getirirler. Polimer kelimesini parçalarsak, çok anlamına gelen -poly ve parça anlamına gelen –meros kelimelerinden meydana geldiğini görürüz. Konjuge polimerler yarı iletken organik moleküller olup birbiri ardına dizilmiş tek ve çift C-C bağlarından oluşur. Buradaki tek bağlar σ bağları olarak tanımlanır, çift bağlar ise bir σ ve π bağından meydana gelir.

Bu konjuge polimerler güneş ışığını absorbe edebilir ve yük taşıyıcılarını oluşturarak elektronik cihazlarda kullanılabilirler. 70'li yıllarda Shirakawa, Macdiarmid ve Heeger tarafından konjuge polimerler elektronik cihazlarda kullanılmıştır [38]. π elektron sistemine sahip organik materyaller; ışığı soğurma, foto-oluşumlu yük taşıyıcıları oluşturma ve bu taşıyıcıları iletme gibi özelliklere sahiptirler [26]. Konjuge polimerlerin optiksel soğurum sabitleri oldukça yüksek olduğundan güneş pili uygulamalarında ince film halinde kullanılmaya uygundur. Ancak güneş pili uygulamalarında tek başına soğurumun yüksek olması yeterli değildir. Bununla birlikte polimerin band aralığı (HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı), polimerlerin ortak bir çözücüde çözünebilmesi, birbiri içinde karışabilirlikleri, polimerlerin veya çözücünün ısıl işlem görmesi, polimerin amorf veya kristal olması, çevreye karşı hassasiyeti, yaşam ömrü, yüksek buharlaştırma yöntemlerine gerek duymadan spin tekniği ile kaplanabilme gibi bir çok parametrik etki söz konusudur. Bu etkiler göz önünde bulundurularak konjuge polimerlerin optimize edilmesi gerekmektedir. Güneş pili uygulamalarında ilk olarak poly(phenylene-vinylene) (PPV) polimeri ve türevleri kullanılmıştır [39]. İletken polimer olan politiyofenin iki türü güneş pili uygulamalarında çok fazla dikkat çekmiştir. Bunlardan biri Regio-regular poly(3-hexylthiophene) rr-P3HT ve diğeri de poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) polimeridir. Güneş pili uygulamalarının neredeyse tümünde kullanılan organik bir iletken olan PEDOT çözünmez ve nötral durumda kararsızdır. PEDOT'a sodyum tuzunun (PSS) eklenmesiyle çözünür hale getirilir. Bununla birlikte güneş pili uygulamalarında kullanılan bir çok polimer ve organik molekül Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Genellikle organik materyallerin band aralıkları 1,1 eV'un üzerindedir ve soğurma katsayıları 10^5 cm^{-1}'dir [26].



Şekil 1.10. Organik güneş pili uygulamalarında kullanılan bazı polimerler [26]

Geçmişten günümüze en yaygın kullanılan ve iyi sonuçlar elde edilen materyallerden biri Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) diğeri ise fulleren türevi olan [6,6]-phenyl C_{61} butric acid methyl ester (PCBM)'dir. P3HT organik güneş pili uygulamalarında donor materyal olarak, PCBM ise elektron akseptör materyal olarak kullanılır. Bu iki materyal genellikle BHJ güneş pili yapısında birlikte kullanılır ve güneş pilinin fotovoltaik parametrelerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmesine yol açar. Bunun sebebi P3HT ve PCBM band aralıklarının birbiri ile uyumlu olmasıdır. PCBM ve P3HT'nin kloroform, klorobenzen ve diklorobenzen gibi çözücülerde iyi çözünüyor oluşu, cam yüzeylere ince film halinde kaplanmasına olanak sağlamaktadır. P3HT:PCBM karışımından elde edilen filmin absorbans pikleri Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. P3HT:PCBM filmin soğurum bölgesi grafiği [7]

BHJ güneş pillerinin fotovoltaik performanslarını belirleyen faktörlerin, ilerleyen zamanlarda çeşitli uygulamalar kullanılarak iyileştirilmesi sağlanmıştır. Bu uygulamaların çoğu da organik yapılarda inorganik nano yapılı materyallerin kullanılması ile bu cihazları hibrid yapı haline getirerek başarılmıştır.

1.5.3. Organik güneş pillerinin yapımında kullanılan elektrotlar

Organik güneş pili uygulamalarında elektrot malzemesinin önemi çok büyüktür. Kullanılacak elektrodun iş fonksiyonu aygıt verimliliğini büyük ölçüde etkiler. Ayrıca elektrot malzemelerinin iş fonksiyonlarındaki büyük farklılık önemli derecede V_{OC}'yi artırabilmektedir. Organik güneş pillerinde elektron toplayan kontak için genellikle düşük iş fonksiyonlu metal olan Alüminyum (Al) , Kalsiyum (Ca) ve Gümüş (Ag) kullanılırken, hole toplayan kontak için yüksek iş fonksiyonlu Altın (Au) tercih edilir. Güneş pili uygulamaları için, kontaklardan biri şeffaf materyal olmalıdır. Bunun için de ITO (indiyum tin oxide) ve FTO (flor tin oxide) gibi elektrotlar tercih edilir. Güneş pili için kullanılan bazı elektrot malzemelerinin iş fonksiyonları Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı elemenlerin iş fonksiyonları [40]

Element:	İş fonksiyonu (eV):
Gümüş (Ag)	4,26
Alüminyum(Al)	4,28
Altın(Au)	5,10
Krom(Cr)	4,50
Molibden(Mo)	4,60
Paladyum(Pd)	5,12
Platin(Pt)	5,65
Titanyum(Ti)	4,33
Tungsten(W)	4,55
Nikel(Ni)	5,15

1.6. Hibrid Güneş Pilleri

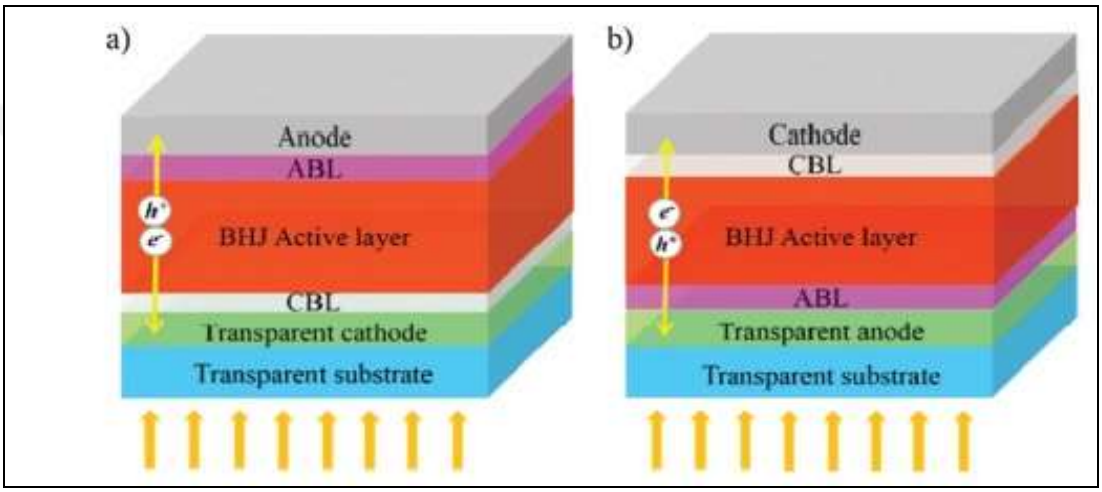
Fotovoltaik pazarın büyük çoğunluğunu amorf silikon ve kristal silikon tabanlı inorganik güneş pilleri oluşturmaktadır. Ancak daha önce de bahsedildiği gibi inorganik güneş pillerinin yüksek maliyetli üretimi, silikonun doğada saf halde bulunmayışı gibi etmenler araştırmacıları yeni malzeme ve yeni yapı arayışına sokmuştur. Buna bağlı olarak güneş pillerinde yapılan çalışmalar silikon tabanlı piller gibi yüksek verim sağlamak ve daha düşük maliyetli, kolay üretim süreçleri üzerine odaklanmıştır. Polimer/fulleren BHJ yapılı güneş pilleri yaygın olarak araştırılan fotovoltaik sistemlerdir. Uygun maliyetli oluşu, çözelti hazırlama süreçlerinin kolay olması, esnek altlık kullanımı ve geniş alanda aygıt üretimi nedeniyle kullanımına yönelik olarak araştırmalarda tercih sebebi olmuştur. Güneş ışığı spektrumunu verimli bir şekilde toplayabilmek için bir çok organik polimer geliştirilmiştir. Örneğin en yaygın olarak kullanılan P3HT güneş ışığı spektrumunun sadece %25'ini absorbe edebilir [29]. Bu soğurum bölgesini arttırmak amacıyla organik materyal tabanlı güneş pillerine inorganik katmanlar ve nanoparçacıklar ekleyerek bu yapılar hibrid hale getirilmiştir. Böylelikle spektrumdan daha fazla sayıda foton absorbe edilmiştir. Hibrid güneş pillerinin çalışma mekanizması organik güneş pillerine çok benzerdir. Son on yılda, araştırmacılar inorganik nanoparçacıkların ve konjuge polimerlerin bir karışımını kullanarak fotovoltaik (PV) cihazları üretmeye çalıştılar. Buradaki amaç, her materyalin en iyi karakteristik özelliklerini kullanan tabakaları oluşturmaktır [26].

Ftalosiyaninler ve düşük bant aralıklı polimerler gibi üçüncü bileşenlerin yapıya eklenmesi ile güneş pili uygulamalarında yaygın olarak kullanılan P3HT ve PCBM'in güneş ışığı spektrumunda toplayamayacağı bölgenin soğrulması sağlanır [28]. Bu tür güneş pillerinde genellikle aktif tabakada elektron verici (donor) olarak polimer, elektron alıcı materyal olarak (akseptör) inorganik materyaller kullanılır. Bunun yanı sıra çözünmüş metal ftalosiyaninler (MPc) organik çözücüler içinde çözülebilir ve spin kaplama tekniği kullanılarak cihaz üretimi gerçekleştirilir. MPc, yakın kızılötesi aralıklarında Q-bant absorbsiyonlu küçük moleküler gruplardır. Yüksek kimyasal kararlılığı ve fotovoltaik özelliğe sahip olması nedeniyle, organik/inorganik hibrid fotovolotaik uygulamalarda donor materyal olarak kullanılabilirler [28]. Hibrid güneş pilleri, yaklaşık %3-4 değerinde bir verimliliğe sahip olup, yüksek optik soğurum, düşük maliyetli ve kolay üretim olanağı sebebiyle fotovoltaik teknoloji pazarında oldukça güçlü bir adaydır. Dolayısıyla organik malzemelerin film kaplama kolaylığı ve inorganik malzemelerin güçlü fotovoltaik özellikleri sayesinde daha verimli güneş pilleri elde edilebilir [25]. Günümüzde de ftalosiyaninler, perilenler gibi boya molekülleri ile de hibrid güneş pilleri alanında çalışmalar yapılmaktadır. BHJ yapıdaki hibrid güneş pilleri de TiO_x , ZnO, CdSe gibi farklı nanoparçacıklar kullanılarak üretilmişlerdir [32,33].

1.7. İnvert Güneş Pilleri

Geçmişten günümüze kadar fotovoltaik teknolojisi hızla gelişmektedir. İnorganik güneş pilleri ile başlayıp, çeşitli yapılarda ve farklı geometrilerde inorganik piller üretilmiştir. Daha sonraları bu güneş pillerinin sahip olduğu bazı dezavantajlardan ötürü yeni materyal arayışlarına girildi ve bunun üzerine daha uygun maliyetli, kolay üretim süreçli, ancak inorganik pillere kıyasla daha düşük verimliliğe sahip organik güneş pilleri üretilmiştir. Organik ve inorganik güneş pillerinde de verimliliği arttırmak adına birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, ne kadar yüksek güç dönüşüm verimliliğine sahip güneş pilleri üretilse de, geleneksel cihaz mimarisinin sahip olduğu birkaç dezavantaj vardır. Düşük iş fonksiyonlu metal üst elektrot (Al gibi) olan katotun oksidasyonu, cihazın havaya karşı olan duyarlılığı ve ITO yüzeyine kaplanan PEDOT:PSS'in asidik doğası gereği yüzeyi aşındırması gibi dezavantajlar geleneksel cihaz mimarisindeki kararsızlığın nedenlerinden en yaygın olanlarıdır [30,31]. Bu sorunu çözmek, cihazın yaşam ömrünü uzatmak ve daha

dayanıklı bir yapıya sahip olması için invert yapıdaki (ters çevrilmiş yapı) bir cihaz mimarisi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Böyle bir yapı ve geleneksel yapı Şekil 1.12'de gösterilmiştir. İnvert yapılı güneş pilleri, daha çok çevre koşullarıyla meydana gelebilecek olumsuz etkileri ortadan kaldırmak, organik güneş pillerine göre yaşam ömrünü arttırmak amacıyla kullanılmaya başlamıştır [34]. Bu invert yapı ile daha yüksek iş fonksiyonlu Au, Ag gibi metaller elektrot olarak kullanılabilir. Böylelikle havaya karşı cihaz daha dayanıklı olabilmekte ve oksidasyon önlenebilmektedir.



Şekil 1.12. a) İnvert güneş pili yapısının şematik gösterimi b) Geleneksel BHJ yapılı normal pil için şematik gösterimi

Bununla birlikte, P3HT:PCBM tabanlı invert güneş pili uygulamasında %2-4 arasında bir güç dönüşüm verimliliği sergilediği bildirilmiştir [34]. Ancak bu verimlilik değeri geleneksel (normal) yapıya sahip güneş pillerine göre daha düşüktür. Bunun sebebi, yapı normal iletim yönünün tersinde çalışmaya zorlanması ve buna bağlı olarak elektronların taşınımı için serbest yol uzunluğu artmış olmasıdır. Böylelikle eksitonun ayrışması sonucu elektron ve holler ilgili elektrotlara taşınırken rekombine veya diğer kayıp mekanizmalarına maruz kalarak yok olabilmektedirler. Bu durumu düzeltmek için invert yapılarda genellikle hole/elektron iletim veya hole/elektron engelleme gibi tampon (buffer) katmanlar kullanılmıştır. Literatürde çok fazla sayıda invert yapılı güneş pili uygulamaları mevcuttur. Literatürde çalışılan invert yapılı güneş pili uygulamalarından bazıları Tablo 1.2'de verilmiştir. Ayrıca invert güneş pilleri, normal yani geleneksel yapıdaki

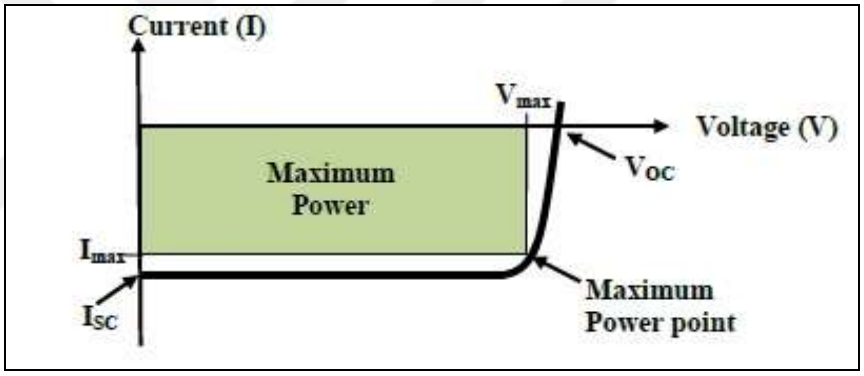
güneş pilleri ile kıyaslanabilir bir performans gösterdikleri bulunmuş olup %9,2 gibi yüksek bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) bildirilmiştir [31]. Son zamanlarda invert yapıdaki uygulamalara bakıldığında invert perovskite güneş pillerinde %19'un üzerinde verimlilik (PCE) sergilediği görülmüştür [37].

Tablo 1.2. İnvert yapılı güneş pili uygulamaları ve fotovoltaik parametreleri

Pil Geometrisi :	**Jsc(mA/cm^2):**	**V_{OC} (V):**	**PCE(%):**	**FF:**	**Ref:**
ITO/nc-TiO_2/CdS/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	5,81	0,60	1,57	0,50	[34]
ITO/Eu:TiO_2/P3HT:PCBM/Ag	9,47	0,44	2,47	0,44	[33]
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag	9,59	0,61	3,30	0,56	[30]
ITO/ZnO/PCDTBT12:$PC_{71}BM$/MoO_3/Al	9,78	0,98	5,53	0,58	[32]
ITO/ZnO/PFN-Br/PBDT-DTNT:$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag	17,4	0,75	8,40	0,75	[35]

2. GÜNEŞ PİLİNİN FOTOVOLTAİK KARAKTERİZASYONU

Bir fotovoltaik hücrenin doğrudan ölçülebilen parametreleri; kısa devre akımı (I_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}), doluluk faktörü (FF), güç dönüşüm verimliliği (PCE) ve gelen fotonun akıma dönüşme verimliliğidir. Şekil 2.1'de bir güneş hücresinin karakteristik I-V eğrisi gösterilmektedir. Bu eğri sayesinde bir güneş pilinin karaktreristik özellikleri belirlenebilir. Bir güneş pilinin I-V eğrisi, karanlıkta diyot davranışı sergiler [26,44]. Bir güneş pilinin ışık altında tutulduğunda elde edilen akım değeri Eşitlik 2.1'de verilmiştir. Verimli bir cihaz için büyük doluluk faktörü, büyük kısa devre akımı ve büyük açık devre gerilimi gereklidir. Verimli fotovoltaik bir hücre için bu parametrelerden sadece birini optimize etmek yeterli değildir.



Şekil 2.1. Güneş pilinin akım gerilim (I-V) karakteristik eğrisi [10]

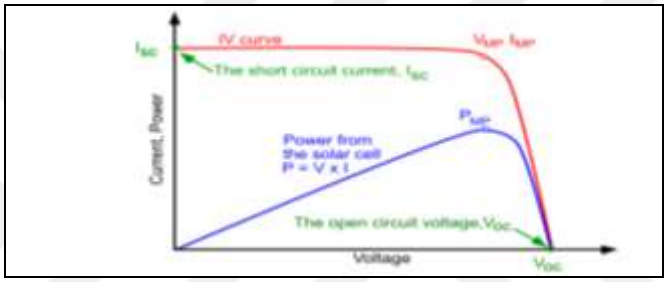
$$I=I_L-I_0[\exp(\frac{qV}{nkT})] \quad (2.1)$$

I_L terimi güneş hücresinde üretilen ışık akımıdır ve I_L genellikle I_{SC} değerine eşit olduğu için ikisi de birbiri yerine kullanılabilir. Başka bir görüşte I_L akım değeri sadece gelen ışık ile ilişkili ve güneş pili boyunca voltajdan bağımsız olduğu yönündedir. Dünyanın farklı yerlerindeki laboratuvarlarda üretilen güneş pillerinin verimliliklerini kıyaslamak için, ölçümlerin tamamının standart test koşullarında gerçekleşmesi gerekir. Bu şartlara göre, güneş pilinin sıcaklığının 25ºC, güneş simülatörünün sağladığı ışınım şiddetinin 100 mW/cm^2 ve spektral dağılımının 1.5 AM olması gerekmektedir [39].

2.1. Maksimum Güç Noktası

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi en yüksek akım değeri ile en yüksek gerilim değerinin birbiri ile çarpımı maksimum güç noktası olarak tanımlanır. Işık şiddeti değiştikçe akım ve gerilim değerleri farklılaşır ve buna bağlı olarak maksimum güç noktası da değişir. Eşitlik 2.2'de gösterildiği gibi P_{max} değeri gelen ışığın gücüyle ilişkilidir [45].

$$P_{max} = I_{mp} V_{mp} \tag{2.2}$$



Şekil 2.2. Bir güneş pilinin akım-gerilim eğrisi [44]

2.2. Açık Devre Gerilimi

Açık devre gerilimi bir güneş pilinden akım akmadığı zamanki gerilim olarak tanımlanır. V_{OC} ile ifade edilir. (Şekil 2.2)

V_{OC}, bileşen malzemelerin elektronik yapısıyla belirlenir ve diyod gibi çalışan cihazlarından da bilindiği üzere, katot ve anodun iş fonksiyonlarından çok, donor ve akseptör arasındaki enerji ilişkisiyle kontrol edilmektedir [23]. Eşitlik 2.3'de görüldüğü gibi özellikle donor materyalin HOMO seviyesi ile akseptörün materyalin LUMO seviyesi arasındaki enerji farkı V_{oc}'yi belirleyen önemli bir faktördür [41,42].

$$V_{oc} \cong E_a(\text{LUMO}) - E_d(\text{HOMO}) \tag{2.3}$$

Güneş spektrumunun iyi bir şekilde toplanabilmesi için V_{OC} değerinin yüksek, band aralığının da düşük olması istenir. Açık devre gerilimi, ideal bir güneş pili için Eşitlik 2.4 ile verilir. Burada n idealite faktörü, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık, q ise taşıyıcı

yüküdür [45]. Buna bağlı olarak V_{OC} değeri sıcaklık ile doğrusal olarak arttığı görülür.

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \tag{2.4}$$

2.3. Kısa Devre Akımı

Kısa devre akımı I_{SC} ile gösterilir. (Şekil 2.3) Güneş pilinde uçlar arasına uygulanan gerilim sıfır olduğunda (yani güneş hücresi kısa devre olduğunda) gözlenen akım değeridir ve bu durum tamamen foto (ışıkla) uyarılmış yük taşıyıcılarına bağlıdır. I_{SC}, kuantum verimliliği için yüklerin ayrılması, hareketli yük taşıyıcıların malzeme içinde taşınması, yüklerin elektrotlara iletimi sırasında ortaya çıkan rekombinasyon kayıp mekanizmaları ile belirlenir [23]. Kısa devre akımı soğurulan ışığın yoğunluğu ile orantılıdır. Bununla beraber kısa devre akımı aşağıda açıklanan faktörlere bağlıdır;

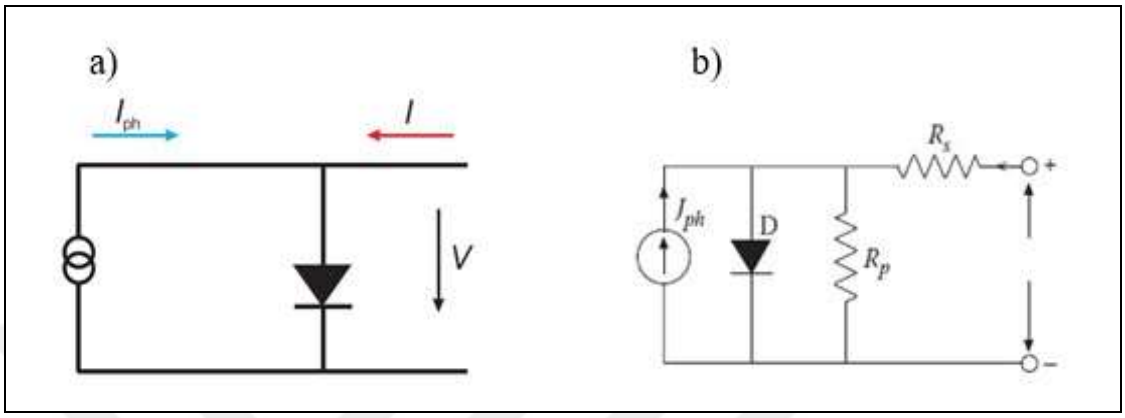
- Güneş pilinin alanına,
- Güneş piline gönderilen ışıktaki fotonların sayısına,
- Gelen ışığın spektrumuna
- Güneş pilinin optik özelliklerine,
- Yüzey morfolojisine ve azınlık taşıyıcı ömrüne bağlı olarak güneş pilinin toplama olasılığına bağlıdır [44].

2.4. Doluluk Faktörü (Fill Factor)

Bir fotovoltaik pilin maksimum elektrik gücü P_{max}, I-V eğrisinin maksimum güç noktası ile tanımlanabilir. (Şekil 2.1) Doluluk faktörü Eşitlik 2.5'teki förmül ile verilir. Maksimum güç (P_{max}) I-V eğrisi altında çizilebilecek maksimum alanlı dikdörtgen ile belirlenir . Burada (I_{SC}) kısa devre akımı, ve (V_{OC}) açık devre gerilimi bir güneş pilinden gelen maksimum akım ve gerilimdir. I_{SC} , V_{OC} noktalarında güneş pilinden çekilen güç sıfırdır [44]. Doluluk faktörü (FF), bir güneş pili için sağlanan maksimum gücü belirleyen bir parametredir. Doluluk faktörü için genel değerler, inorganik piller için 0,75-0,85 arasında iken organik güneş pilleri için bu değer 0,55-0,70 arasındadır. FF, bir güneş hücresinin kalitesini gösterir. Şekil 2.4'te ideal ve gerçek bir güneş pilinin eşdeğer devre diyagramları verilmiştir. FF faktör, seri ve

paralel dirençler ile doğrudan bağlantılıdır [4]. Seri direnç arttıkça pilin doluluk faktörü azalmaktadır.

$$FF = \frac{P_{mp}}{V_{oc} \times I_{sc}} \tag{2.5}$$



Şekil 2.4. a) İdealde güneş pilinin eşdeğer devre diyagramı b) Gerçekte bir güneş pilinin eşdeğer devre diyagramı [4,7]

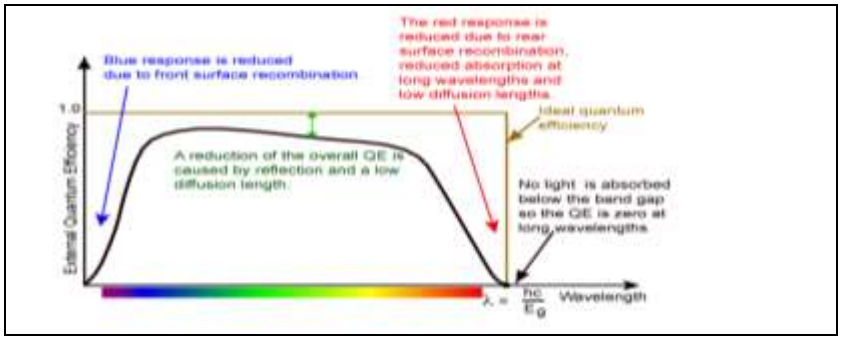
2.5. Gelen Fotonun Akıma Dönüşümü (Incident Photon to Charge Carrier Conversion Efficiency - IPCE) , Dış Kuantum Verimi (EQE) ve İç Kuantum Verimi (IQE)

Bir güneş pilinde, pil belirli bir dalga boyu aralığında ışığa maruz bırakıldığında akım üretir. Üretilen foto akım ışığın dalga boyunun bir fonksiyonudur. Fotonlarla ne kadar akım ürettiğinin bir ölçüsü de kuantum verimlilik parametresidir. Kuantum verimliliği, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak veya gelen fotonun enerjisinin fonksiyonu olarak verilebilir.

IPCE, gelen foton sayısı N_{foton} ve foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının sayısının $N_{yük}$ (güneş pilinin dışından alınabilen) oranı olarak tanımlanır ve Eşitlik 2.6 ile ifade edilir. Burada q bir elektronun yükü, c ışık hızı, λ gelen ışığın dalga boyu ve h Planck sabitidir [4].

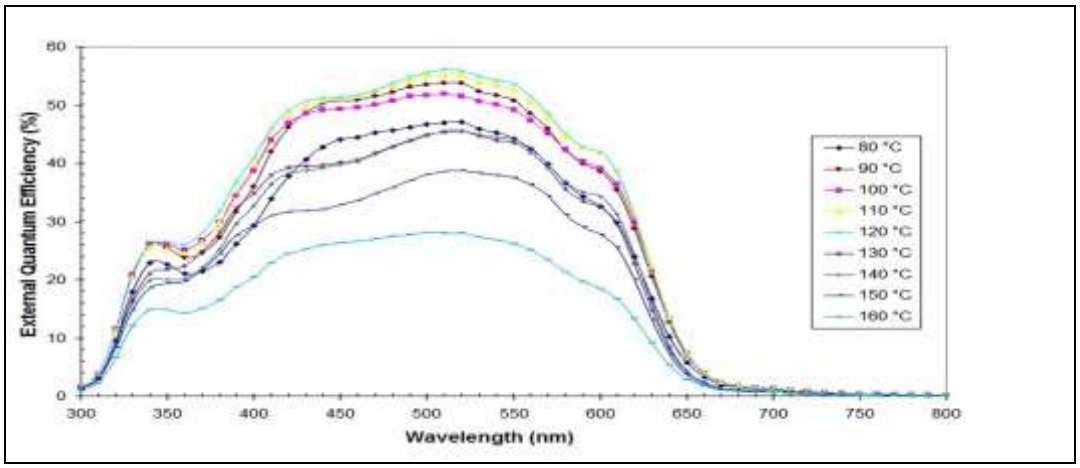
$$IPCE = \frac{N_{yük}}{N_{foton}} = \frac{I_{sc}}{J_0} \times \frac{hc}{\lambda q} \tag{2.6}$$

IPCE, soğurulmuş fotonların hücre içerisinde yük taşıyıcılarına dönüşümü ile tanımlanan iç kuantum verimliliğinden daha küçüktür. Küçük olmasının sebebi, IPCE'nin yansıma, saçılma ve rekombinasyon yoluyla meydana gelen kayıpları hesaba katmasıdır. İç kuantum verimliliği neredeyse %100'e kadar değerler elde edebilirken, dış kuantum verimi doğrudan kısa devre akımı ve gelen ışık yoğunluğundan belirlenebilir. Pil üzerinde gelen foton birden fazla elektron-hole çifti oluşturabileceği için kuantum verimlilik değeri %100'den fazla olabilir. Dolayısıyla bu da fazla akım değerine ulaşmayı sağlar ve kuantum verimlilik değeri de artar. IQE değeri her zaman EQE değerinden daha büyüktür. Düşük bir IQE değeri, güneş pilinin aktif tabakasının yeteri kadar fotonu soğuramadığını gösterir. İlk olarak EQE değeri ölçülür buna bağlı olarak da IQE değeri hesaplanır. EQE, yansıma ve ohmik kayıpların etkisini içerirken, IQE ise yansıtılmayan fotonların pil içerisinde ne kadar verimli yük taşıyıcıları üretebileceğini ifade eder. Şekil 2.5'te silikon bir güneş pilinin idealdeki kuantum verimliliği Şekil 2.6'da organik güneş pilinin dış kuantum verimliliği verilmiştir. Kuantum verimliliği idealde Şekil 2.6'daki gibi olmasına rağmen bir çok rekombinasyon mekanizması, yapı içindeki tuzaklar, morfoloji bozukluğu, aktif tabakanın ve geçirgen tabakanın kalınlığı ve ohmik kayıplar nedeniyle yük taşıyıcılarının elektrotlarda verimli toplanamaması verimliliği büyük ölçüde etkiler [4,43,44].



Şekil 2.5. İdeal bir silikon güneş pilinin kuantum verimliliği [44]

Kuantum verimliliği, küçük dalga boylarında AM 1.5'ten gelen güç düşük olacağından, genellikle 350 nm'nin altındaki dalga boylarında ölçülmez [44].



Şekil 2.6. P3HT:PCBM aktif tabakalı organik güneş pilinin dış kuantum verimliliği

2.6. Güç Dönüşüm Verimliliği (η)

Gelen fotonla uyarılmış olan elektronlar iletkenlik bandındaki en düşük işgal edilebilir LUMO seviyesine ulaşıncaya kadar fotonlar enerji kaybeder. Bu enerji kaybının bir kısmı ısıya dönüşerek meydana gelebilir. Bu enerjinin ısıya dönüşmesi olayı termalleşme olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletkenlerde bant aralığı arttıkça daha yüksek gerilim değerleri beklenir. Düşük bant aralığına sahip bir yarı iletken, daha fazla foton soğurabilir bunun sonucu olarak da daha fazla foto-akım meydana getirilmiş olur. Dünya üzerindeki ışınımı ele alırsak, 1,12 eV bant aralığına sahip yarı iletken silikon için elde edilen maksimum güç dönüşüm verimliliği %30'dur [45].

Bir güneş pilinde diğer parametrelerin yanı sıra performansı en çok etkileyen parametre verimliliktir. Verimlilik, güneş pilinden gelen enerji güç çıkışının, güneşten gelen giriş gücüne oranı olarak tanımlanır [44]. Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimliliğinin tanımında maksimum çıkış gücü (P_{max}) (Eşitlik 2.7), gelen ışığın gücüyle (P_L) ilişkilidir. PCE şeklinde ifade edilir ve Eşitlik 2.8'teki formülle ifade edilir. PCE aynı zamanda gelen güneş ışığının ne kadarının güneş hücresi tarafından kullanılabilir güç haline dönüştürüldüğünün bir ölçüsüdür.

$$P_{max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \tag{2.7}$$

$$n = \frac{P_{max}}{P_L} = \frac{J_{sc}}{J_0} V_{oc} FF \tag{2.8}$$

η güç dönüşüm verimliliği, P_{max} maksimum elektriksel güç ve P_L gelen ışık gücüdür. Verimli bir cihaz için büyük doluluk faktörü (FF), büyük kısa devre akımı (I_{SC}) ve büyük açık devre voltajı (V_{OC}) gereklidir [4]. Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimliliğinin herkes tarafından bilinmesi, veriminin tescil edilmesi istenirse bunu ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarında (NREL) veya bunun gibi ulusal enstitü ve laboratuvarlarda ölçtürülmesi gerekmektedir [45].

2.7. Bir Güneş Pilinin Eşdeğer Devresi

Güneş pilinin eş değer devre diyagramı inorganik bir pil için modellenmiştir. Organik güneş pilleri de genelde bu diyagram ile modellenir. Eş değer devre, akım ve gerilim kaynakları, diyot ve dirençlerden oluşturularak bir güneş pilinin elektriksel davranışını tanımlamak için kullanılır. İdeal bir güneş pilininin ve gerçek bir güneş pilinin eşdeğer devresi Şekil 2.4'te gösterilmişti. Işık kaynağı akım üretir. Genellikle I_L ile ifade edilen bu akım değeri; ayrılan eksitonların sayısının, üretimden hemen sonra oluşan elektron-hole çifti sayısına oranıdır. Güneş pilinin eş değer devresi ile ohmik kayıplar, rekombinasyon mekanizmaları gibi kavramlar belirlenir. Güneş pillerinin eşdeğer devre diyagramlarından elde edilen akım-gerilim ilişkisi Eşitlik 2.9 ile ifade edilmektedir [39].

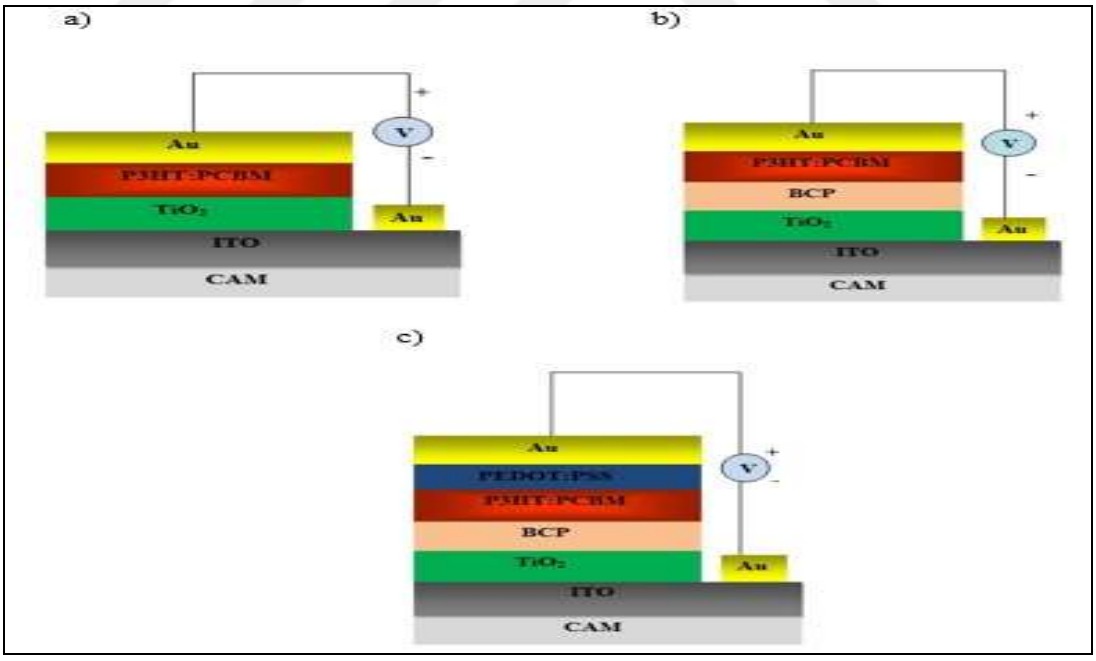
$$I = I_0 \exp\left[\frac{e}{nkT}\left(U - IR_S\right) - 1\right] + \frac{U - IR_S}{R_{Sh}} - I_{Ph} \tag{2.9}$$

Burada I_o karanlık akım, e elektronun yükü, U uygulanan gerilim, n diyot idealite faktörü, R_s seri direnç, R_{sh} shunt (paralel) dirençtir. Seri direnç, aktif malzemelerin direnci olup yarı iletken ile metal arasındaki temaslar ve elektrotların ohmik direnci de dahil olmak üzere toplam katkıların tümünü temsil eder. Seri direnç aynı zamanda yük taşıyıcılarının ilgili yük iletim katmanındaki (donor veya akseptör) hareketliliği ile ilişkilidir. Bu hareketlilik aktif katman içerisindeki tuzaklarla, bu alan içindeki yüklere bağlı olarak ve diğer engellerden etkilenebilir. Seri direnç film kalınlığı azaldıkça azalır ve I-V eğrisinin şeklini değiştirebilir. R_{sh} direnci cihazdaki kaçak akımdan ve ayrışma bölgesinde (donor-akseptör arayüzü) veya yakınındaki yük taşıyıcılarının rekombinasyonundan meydana gelmektedir [39,45].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Pil Geometrisi ve Pil Üretiminde Kullanılan Materyaller

Çalışmada invert yapılı güneş pilleri üretilmiştir. İnvert yapılı hibrid güneş pili uygulamasında tampon tabakası olarak elektron transferi için (ETL) Titanyum dioksit (TiO_2) tabakası kullanılmıştır. Hole geçisini engelleyici tabaka denemeleri için Bathocuproine (BCP) kullanılmıştır. Elektron verici donor materyal olarak P3HT (Poly(3-hexylthiophene), elektron alıcı akseptör materyal olarak PCBM [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, ve üst elektrot olarak altın (Au) metali kullanılmıştır. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au, ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au ve ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au mimarisinde güneş pilleri üretilmiştir. (Şekil 3.1)

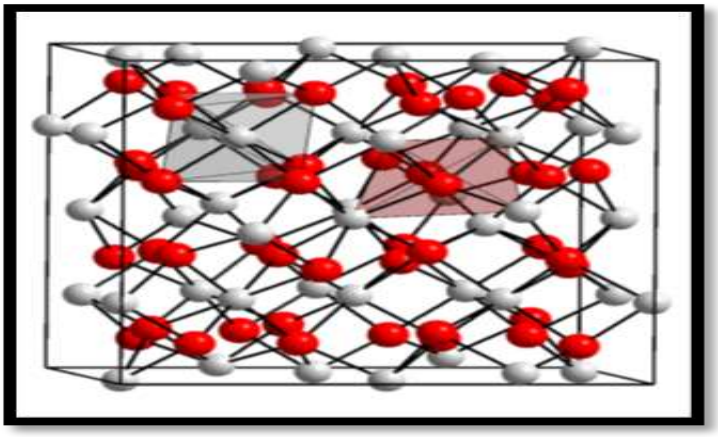


Şekil 3.1.a)ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au, b)ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au, c)ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au

3.1.1 ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam ve genel özellikleri

Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) filmler görünür bölgede oldukça transparan olup kızılötesi bölgede yüksek yansıma sergilerler ve neredeyse metaller ile benzer iletkenliğe sahiptirler. Mükemmel optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle ITO malzemesi optoelektronik ve güneş pili uygulamalarında sıklıkla kullanılır. İndiyum oksit (In_2O_3) yapısına kalay (Sn) atomu katkılaması ile meydana gelen ITO n-tipi geniş bant aralıklı yarı iletkendir ve iletkenliği 10^4 $ohm^{-1}cm^{-1}$ değerindedir.

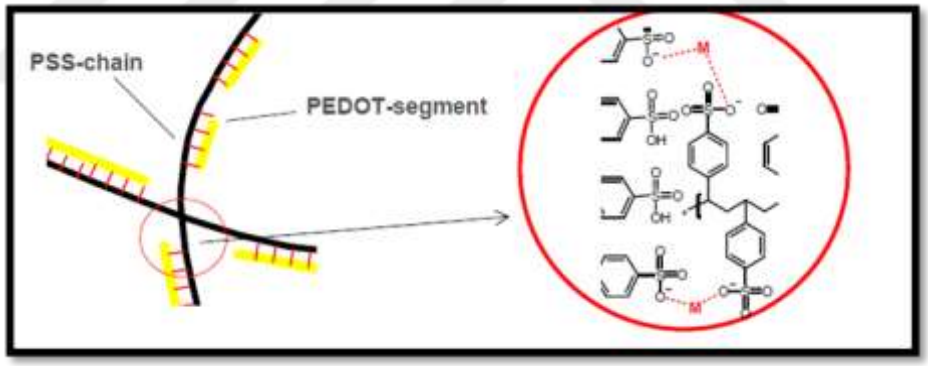
Normal basınç ve oda sıcaklığında İndiyum kalay oksit kristal yapısı Şekil 3.2'de verildiği gibidir. Indiyum oksit yapısına kalay atomu katkılanarak yük taşıyıcı yoğunluğu arttırılmıştır. ITO kaplı camlar genellikle iyi elektriksel iletkenliğe , optik olarak yüksek ışık geçirgenliğe, sert yapıya ve kimyasal olarak kararlı olma gibi bir çok özelliğe sahiptir. Yüksek kararlılığı ve çözünmez oluşu nedeniyle temizleme işlemi sırasında ve kaplama tekniklerini süresince rahatlıkla kullanılabilir. ITO kaplı camlar, güneş pili uygulamalarında, elektronik aygıtlarda, antistatik pencerelerde, ısı yansıtıcı saydam aynalarda ve elektriksel perdeleme gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. ITO cam altlıkların yaklaşık olarak 4,7eV yüksek iş fonksiyonuna sahip olması güneş pili uygulamalarında hole toplayıcı kontakt olarak yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. ITO ince filmler yüzeyler üzerine fiziksel buhar biriktirme, elektron ışını buharlaştırma ve püskürtürek biriktirme teknikleri kullanılarak üretilir [46,47]. Bu tez çalışmasında kullanılan ITO kaplı camlar Kintec firmasından satın alınmıştır. ITO film 100 nm kalınlıkta ve kare başına direnci 13 ohm'dur.



Şekil 3.2. İndiyum kalay oksitin (ITO) kristal yapısı [47]

3.1.2. PEDOT:PSS Poli(stirensulfonat) katkılı poli(3,4-etilendioksitiyofen)) genel yapısı ve özellikleri

Anilin ve EDOT monomerlerinin polimerizasyonunun ardından PEDOT oluşur. Polyaniline ve polystyrene sulfonik asitlerin kararlı dağılımı yapılarak Şekil 3.3'de gösterilen PEDOT:PSS yapısı elde edilir [16]. PEDOT:PSS filmleri yarı-saydamdır ve spin kaplama tekniği ile yüzeye biriktirilir. Ayrıca %75 geçirgenliğe ve kare başına 500 Ω yüzey direncine sahiptir [39]. PEDOT:PSS, güneş pili uygulamalarında hole iletim tabakası olarak kullanılan, kararlı ve suda çözünen bir konjuge polimerdir. Bu sayede seçiçi elektrotlara aktif tabaka boyunca taşıyıcı yüklerin iletimini kolaylaştırır ve yük toplama verimliliğini arttırır. PEDOT:PSS, ITO yüzeyinin kalitesini önemli ölçüde geliştirir. ITO filmin pürüzlü yüzeyindeki boşlukları doldurarak daha iyi yüzey morfolojisi oluşturur ve yapı içindeki hole uyarımının ve enjeksiyonunun iyileşmesini sağlar [27]. Bununla birlikte, PEDOT: PSS filmin kolay bir şekilde nemi emmesi bir dezavantajdır ve nispeten düşük hole mobilitesine sahiptir (~10^{-5} $cm^2V^{-1}s^{-1}$) [48].



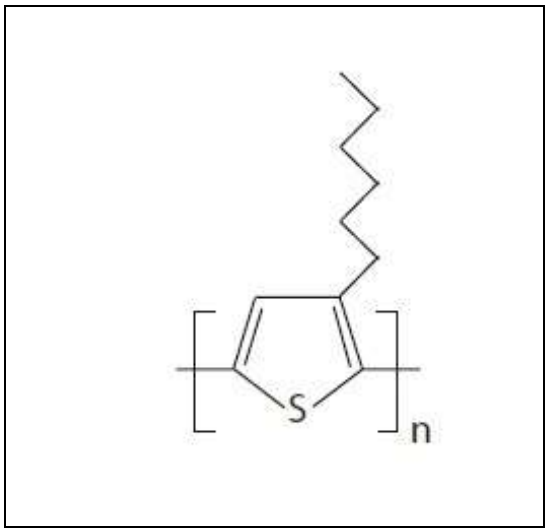
Şekil 3.3. PEDOT:PSS kimyasal yapısı [16]

PEDOT:PSS doğrusal polimer yapısına ve polypyrole, polyaniline kıyasla yüksek iletime sahiptir. Çoğu uygulamada PEDOT bazlı iletken polimerlerin çok ince filmleri kullanılarak yüzey iletkenliği sağlanabilir. Elektron geçişini engelleyici katman olarak kullanıldığı güneş pili uygulamaları mevcuttur. İletken malzemeler, elektronik cihazların çalışmasında elektrot olarak kullanılırlar. Birçok cihaz mimarisinde de elektrot tabakasının saydam olması gereklidir. ITO materyali bu uygulama alanları için oldukça yaygın kullanılır. Ancak bu tip malzemelerin

kullanıldığı pazarlarda ürün yelpazesi genişlediğinden ITO'nun fiyatları artmış olup yerine alternatif materyaller aranmaktadır. PEDOT:PSS, elektronik cihazda elektrot görevi görecek kadar iletkenliğe sahiptir. PEDOT:PSS 600 S/cm lik yüksek iletkenliğe sahiptir [36]. Çalışmada kullanılan ve kimyasal yapısı Şekil 3.3'de gösterilen PEDOT:PSS, H.C Starck'tan satın alındı. HOMO seviyesi 5,2 eV, LUMO seviyesi 3,5 eV değerindedir [49].

3.1.3. P3HT (Poly(3-hexylthiophene) polimerinin genel yapısı ve özellikleri

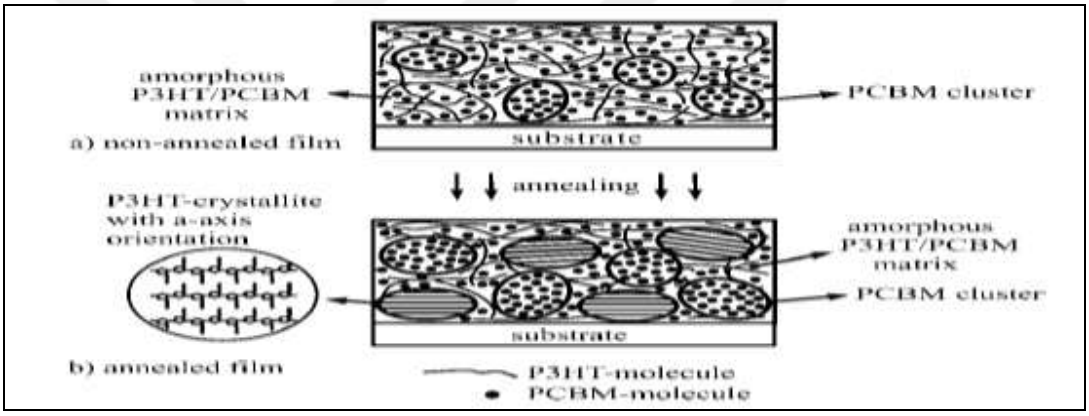
İletken polimerlerin keşfinden sonra organik, hibrid, invert güneş pilleri gibi geleneksel aygıt mimarisinde en çok kullanılan polimer P3HT'dir. (Şekil 3.4) Bu polimer basit işlenebilme süreçlerine ve yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahiptir. Ancak hala homojen bir yapı sergilememesinden, yani yapısal düzen ve domainlerin yöneliminden dolayı P3HT'nin elektronik taşıma mekanizması iyi şekilde anlaşılamamıştır. P3HT esnek yan zincirlere sahip sert bir polimerdir [51]. Hiçbir kusur olmasa bile daha geniş bir zaman ölçeğinde meydana gelen ışınımsal rekombinasyon bozunum sürekli var olmaktadır. Çünkü band aralığı içinde mümkün enerji düzeylerinin varlığına ihtiyaç duymadan tamamen banttan banda rekombinasyon meydana gelebilir [27].



Şekil 3.4. P3HT kimyasal yapısı [7]

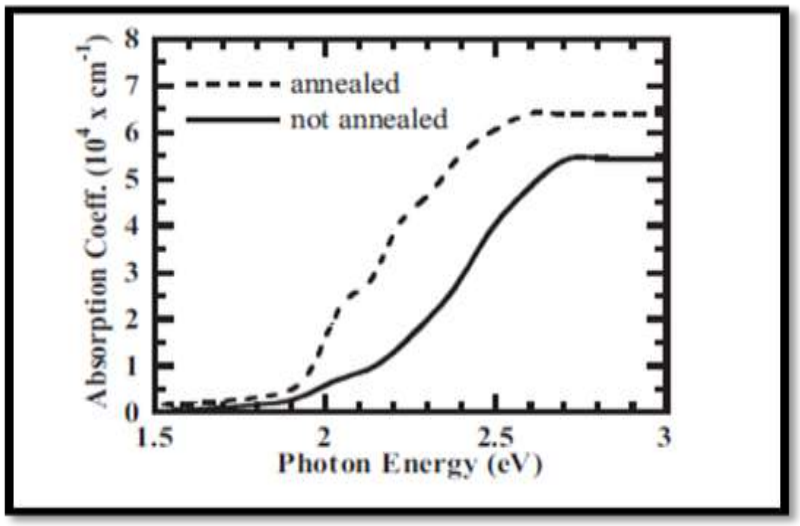
P3HT band aralığı çok yüksek olduğundan güneş ışığındaki fotonların sayısının ancak %25'ni soğurabilir. Yüksek taşıyıcı hareketliliğine ve düşük band aralığına sahip polimer sentezlemek zordur. P3HT filmlerin soğurum pikleri 470nm-600nm arasındadır.

P3HT'nin ısıl tavlama ile iç içe geçen ağlarının düzenlenmesi ile yük toplama verimliliği önemli ölçüde gelişir. Tavlama P3HT yapısı içinde sadece yeniden kristallenme ile sonuçlanmaz. Aynı zamanda ara yüzeydeki kusurların yoğunluğunu ve serbest hacmini de azaltır. P3HT'nin yeniden kristalleşmesi hollerin hareketliliği üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir [26,29]. Şekil 3.5'de P3HT polimeri tavlama etkisiyle amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşüm temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Bulk yapı içinde P3HT:PCBM kümelerinin gösterilişi. a) tavlama öncesi P3HT:PCBM film b) tavlama sonrası P3HT:PCBM film [50]

P3HT ve PCBM polimerlerinin bulk yapıdaki ince filmlerinin foton enerjisine bağlı soğurum katsayılarının ısıl tavlama etkisiyle gerçekleşen değişimleri Şekil 3.6'da gösterilmiştir [50]. Tavlama işlemi hem P3HT hem de PCBM yapısı için olumlu bir süreç meydana getirmektedir. Tavlama işlemi ile P3HT'nin kristalleşmesi artarken, PCBM'in ise kristal kümelerinin boyutlarında da artış meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak da iki polimerin kullanıldığı en yaygın güneş pili uygulamalarında optimum tavlama sıcaklığı ile filmin morfolojisi ve fotovoltaik parametrelerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir [50].

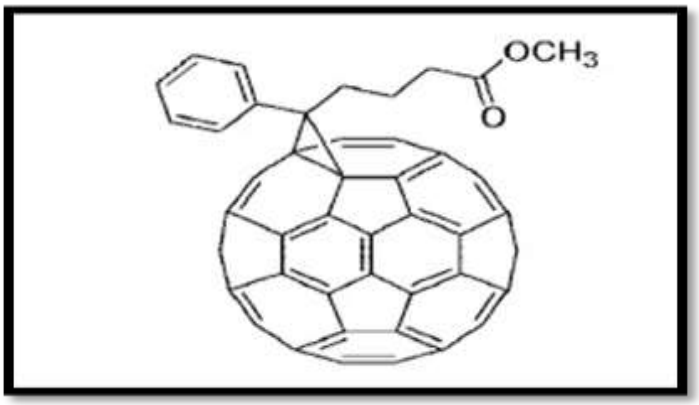


Şekil 3.6. P3HT:PCBM filmin absorbsiyon katsayıları [50]

P3HT organik güneş pili uygulamalarında donor materyali olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık 1,3 x 10^{-8} cm^2/Vs kadar yüksek hol mobilitesine sahip olmakla birlikte band aralığı 1,9 eV olup HOMO seviyesi -5,2 eV ve LUMO seviyesi ise -3,3 eV değerindedir.

3.1.4. PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) materyallerinin genel yapısı ve özellikleri

Organik güneş pillerinde fulleren türevi materyaller yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Diğer akseptör materyallerine kıyasla fullerenin, yüksek elektron ilgisi, donor materyalden hızlı elektron transferi ve geniş band aralığı gibi birçok avantajı vardır. Fulleren ve türevlerinin elektronik özellikleri, diğer materyaller ile karışabilirlikleri ve çözünebilirliği sayesinde organik güneş pillerinde yüksek aygıt verimliliğine yol açar. Fulleren türevleri içerisinde en yaygın olarak kullanılan PCBM elektron alıcı materyal olarak güneş pili yapısında aktif tabakada bulunur. Bu molekülün kimyasal yapısı Şekil 3.7'de gösterilmektedir. PCBM molekülü, iyi bir iletkenliğe sahiptir. Bu molekül kloroform, klorobenzen, diklorobenzen ve toluen gibi çözücüler ile çok iyi bir şekilde çözünür [54,59].



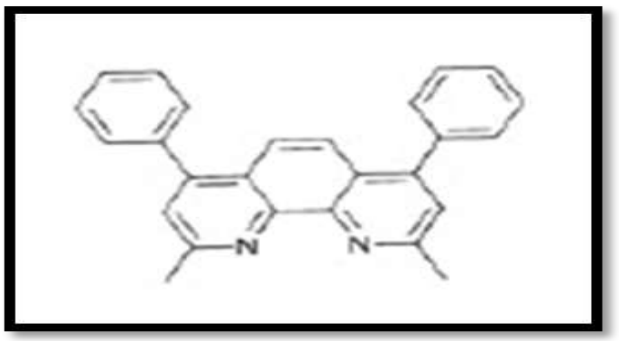
Şekil 3.7. PCBM molekülünün kimyasal yapısı [20]

Bir BHJ yapıdaki güneş pili uygulamasında polimer ve PCBM molekülü arasında femtosaniye (10^{-15}) zaman ölçeğinde çok hızlı bir şekilde foto-oluşumlu eksitonların serbest taşıyıcılara ayrışmasına yol açtığı kanıtlanmıştır. Verimli yük ayrımı için PCBM molekülü BHJ yapılı güneş pilinde çok büyük rol oynar. PCBM'in LUMO seviyesi -3,7 eV ile -4,3 eV arasında çeşitli değerler aldığı bildirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan PCBM Solenbv firmasından satın alındı. HOMO enerji seviyesi -6,1 eV ve LUMO enerji seviyesi -4,2 eV'tur [55,59].

3.1.5. Bathocuproine (BCP) materyalinin genel yapısı ve özellikleri

Organik güneş pillerinde; katot elektrodun oksidasyonu, organik malzemelerin bozunması ve ara yüzey kusurları gibi nedenlerden dolayı cihaz kullanım ömürleri kısadır. Bu amaçla kullanım ömrünü arttırmak için uygulanabilir yaklaşım olarak invert yapıda pil geometrileri inşa edilmiştir. Bu tür invert yapılarda ve geleneksel organik pil geometrilerinde fotovoltaik performansları geliştirmek için tampon tabakaları kullanılmaya başlamıştır [52]. Tampon tabakalarının organik güneş pillerinde en yaygın kullanılanı Şekil 3.8'de gösterilen BCP materyalidir. Organik fotovoltaiklerde, küçük molekül olarak bilinen BCP polimeri geniş band aralıklıdır. BCP düşük maliyetli organik bir polimerdir. BCP, yapıda eksitonların elektroda difüz etmesini önler ve aynı zamanda hole engelleyici tabaka olarak görev alarak cihaz performansını optimize etmek için organik güneş pillerinde sıklıkla kullanılır. Öte yandan BCP tabakası güneş pili yapısı içinde elektron taşınımını da kolaylaştırır. Tampon tabaka olarak kullanılan BCP, fulleren (C_{60}) ile arasında bir ohmik temas kurmayı sağlar ve uyarılmış metalin yük iletim durumlarını ortadan kaldırarak dipol

oluşumunu engeller. BCP tabakasının kullanımı aktif tabaka absorbsiyonunu etkilemez. BCP materyalinin aktif tabaka ve elektrot arasına konulması o bölgedeki eksiton söndürme etkisini engelleyeceğinden cihazdaki eksiton populasyonunu arttırmaya yardımcı olur. Eksiton söndürme etkisini azaltan BCP, yapıda daha güçlü bir fotoluminesans şiddeti meydana getirir. Tampon katmanların organik güneş pillerindeki yeri çok önemlidir. Bu katmanlar sayesinde yüksek taşıyıcı üretimi ve taşınımı sağlanarak yüksek verimlilik değerlerine ulaşılır. Yük enjeksiyonu ve yüklerin iletimini optimize etmek için her ara yüzeyin enerji seviyeleri çok önemlidir. BCP materyalinin 10 nm kalınlıkta kaplı olduğu filmlerde geçirgenliğinin %99 olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle BCP tabakasının yapı içine yerleştirilmesi, aktif katmandaki soğurumu önemli ölçüde geliştirir ve akım yoğunluğunun artmasını sağlar. Genelde en yüksek verimliliğe sahip pil yapılarında metal üst kontak ile akseptör arasına BCP'nin ultra ince arayüzey tabakasına sahip olduğu rapor edilmiştir. Bununla birlikte BCP'nin hızla kristalleştiği de bilinmektedir. BCP'nin güç dönüşüm verimliliğindeki pozitif etkisi, artan shunt direnci ile ilişkilendirilir [52,53]. BCP molekülünün kullanıldığı organik güneş pillerinde, normal bulk heteroeklem yapılı pillere kıyasla daha yüksek neme ve oksijene karşı kararlılık sergilediği gözlenmiştir [49].



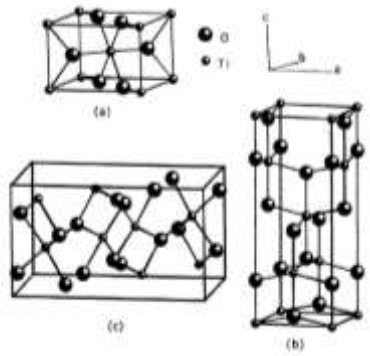
Şekil 3.8. Bathocuproine Kimyasal Yapısı [49]

BCP yüksek bir iyonizasyon enerjisine sahiptir. BCP katman elektrot ile aktif tabaka arasına yerleştirildiğinde taşıyıcı toplama verimliliği önemli ölçüde geliştirilmiştir [60]. BCP, vakum seviyesine göre en fazla işgal edilen moleküler orbital seviyesi (HOMO seviyesi) olan 7,0 eV luk, büyük iyonizasyon enerjisine sahiptir ve sahip olduğu en düşük işgal edilen moleküler orbital seviyesi olan LUMO değeri de 3,5

eV'dur. Çalışmada kullanılan %96 saflıktaki Bathocuproine (BCP) materyali Aldrich firmasından satın alındı. Fotovoltaik uygulamalarda birçok phenantroline türevi materyaller kullanılmasına rağmen, BCP organik güneş pillerinde en çok kullanılan hole engelleyici materyaldir. BCP materyalinin biriktirme koşullarının kolay ve ucuz olmasından dolayı endüstriyel işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadır. BCP kullanılarak üretilen normal yapıdaki organik güneş pillerinde çevre koşullarına ve ışığa karşı kararlılık daha fazladır [49].

3.1.6. TiO_2 yarı iletkenin genel yapısı ve özellikleri

TiO_2 üç farklı (polimorf) kristal fazdan oluşmaktadır. Bunlar rutile, anatase ve brookite fazlarıdır. (Şekil 3.9) En yaygın olarak kullanılan formu rutile yapı olup, doğal olarak oluşan formları ise anatase ve brookite yapı fazlarıdır. Rutile faz ile anatase karşılaştırıldığında daha büyük band aralığına sahip olma dışındaki çoğu elektriksel ve optik özellikleri benzer olup, brookite faz ise daha küçük bulk modülüne sahip olması ile bilinmektedir. Rutile faz için dielektrik anizotropik özellikleri, yansıtma spektroskopisi ile uyum içindedir. Anatase fazı içinse karşılaştırma yapılacak kadar deneysel veri mevcut değildir. TiO_2'nin hem deneysel hem de teorik yönleriyle ilgili elektronik ve optik özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ancak kristal büyütme tekniği ile TiO_2 elde edilmesi nedeniyle sadece rutile fazı geniş bir şekilde çalışılmıştır. Ayrıca rutile en iyi bilinen ve çok basit bir yapıya sahip fazdır. Anatase ve brookite fazları teknolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılır. Anatase fazının fermi seviyesinin, rutile fazdaki fermi seviyesinden yaklaşık 0,1 eV daha fazla olduğu bilinmektedir. Anatase fazı, güneş pili uygulamalarında yüksek verimin elde edilmesi sürecinde enjeksiyon işleminde çok büyük görev almaktadır. Bu faz fotoaktif olup termal olarak kararsızdır ve 600ºC'nin üzerinde rutile fazına dönüşür. Anatase ince filmi, rutile ince filmden farklı elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Anatase ince filmi daha geniş soğurum spektrumuna sahip olup yük taşıyıcıları için daha yüksek mobilite sağlamaktadır. Bu gibi özellikleri nedeniyle optoelektronik aygıtlarda kullanımı açısından önemli yere sahiptir. Ayrıca bu üç fazın dielektrik özellikleri anizotropik yapı gösterir ve sahip oldukları kristal yapı hakkındaki bilgiler Tablo 3'te verilmiştir [56,57,58].



Şekil 3.9. TiO_2 materyalini oluşturan polimorf fazları kristal yapıları a) rutile b) anatase c) brookite [57]

Tablo 3.1. Rutile, Anatase, Brookite fazlarının sahip olduğu kristal yapı özellikleri [57]

	Rutile	Anatase	Brookite
Kristal yapı	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Kafes Sabiti(Å)	a=4.5936	a=3.784	a=9.184
	c=2.9587	c=9.515	b=5.447
			c=5.145
Molekül/Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül(Å)^3	312,160	34.061	32.172
Yoğunluk(g/cm^3)	4.13	3.79	3.99
Ti-O bant uzunluğu(Å)	1.949 (4)	1.937 (4)	1.87~2.04
	1.980 (2)	1.965 (2)	
O-Ti-O bant açısı	81.2º	77.7º	77.0º~105º
	90.2º	92.6º	

TiO_2 optiksel ve elektriksel özellikleri açısından, gaz alıgılama sensörlerinde, güneş pili uygulamalarında ve fotokimyasal enerji dönüşüm süreçlerinde kullanılmaya uygun bir materyaldir [56].

TiO_2, ITO elektrodu tarafından elektronları daha iyi toplamak amacıyla genellikle güneş pili uygulamalarında tampon tabakası olarak kullanılır. Elektron iletim katmanı olarak işlev gören TiO_2 oksijen eksikliğinin bir sonucu olarak n-tipi katkılıdır. Metal oksit materyaller arasında invert güneş pillerinde en çok tercih edilen TiO_2'dir ve hole (boşluk) engelleyici tabaka olarak da görev alır. Çünkü TiO_2 değerlik bandının üzerindeki holleri bloke etmek için vakumun 8,1 eV altında elektronegatif olur. Düşük üretim maliyeti, görünür bölgedeki yüksek optik geçirgenliği ve yüksek taşıyıcı hareketliliğine sahip olması büyük avantajları

arasındadır. TiO_2 materyalinin iletim bandı seviyesi, birçok akseptör materyalin LUMO seviyesine yakın olması aktif tabakadan yük transferinin iyi olması nedeni ile invert güneş pillerinde yaygın bir şekilde kullanılır [33,39]. Aynı zamanda TiO_2 tabakası yük ayırma katmanı ile metal katot arasına biriktirildiğinde, verimliliği optimize etmek amacıyla ışık yoğunluğunu yeniden dağıtan optik aralayıcı olarak da işlev görür. TiO_2 tabakasının diğer bir avantajı, katot katmanı olarak kullanıldığında, sıcak metal elektrotun buharlaştırılması sürecinde aktif olan metal atomlarının fotoaktif tabaka içerisine difüz etmesini engelleyerek ve bu süreç sırasında aktif tabakanın zarar görmemesini sağlamasıdır. Aynı zamanda mükemmel hava kararlılığı göstererek ambalajsız cihazların ömrünü yaklaşık 2 kat daha iyileştirir. TiO_2 hole engelleyici tabaka olarak kullanılırsa, katot elektrota hollerin ulaşmasını önler ve böylelikle serbest halde hareketli elektronlar ile rekombine olması ortadan kalkar [27,39].

Düşük iş fonksiyonlu, şeffaf ve toksik olmayan TiO_2, filminin morfolojisi ve elektronik özellikleri sebebiyle elektron iletim katmanı (ETL) olarak yaygın bir şekilde güneş pili uygulamalarında kullanılır. Organik güneş pillerinin çoğundan elde edilen PCE değerleri TiO_2'nin morfolojisi ve kristal yapısına büyük ölçüde bağlılık gösterir. Amorf yapıdaki TiO_2, sahip olduğu bant aralığı ve enerji seviyeleri nedeniyle invert güneş pili uygulamalarında ETL olarak kullanılmaya uygundur. ETL olarak TiO_2 kullanılan P3HT:PCBM tabanlı güneş pillerinde elde edilen PCE'ler %2-%4 aralığındadır. Ancak, amorf TiO_2 yapısı için morfoloji ve elektrik direnci gibi özellikler kontrol edilerek fotovoltaik performans parametreleri değiştirilebilir. TiO_2 tabakası dış ortam koşullarına karşı oldukça kararlı olup, hazırlama yöntemine bağlı olarak bu kararlılık değişebilir. Aynı zamanda yine hazırlama yöntemine göre pillerin sahip olduğu verimlilik değerleri de farklılık gösterebilir.

Örneğin; Kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile hazırlanan TiO_2 tabakalı ITO/TiO_2 /P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au geometrisine sahip invert güneş pillerinde %3,8 verimlilik elde edilmiştir [59].

TiO_2, RF püskürtme(sputter), kimyasal buhar biriktirme, sol-gel, spray biriktirme, elektron-ışın buharlaştırma ve dönel(spin) kaplama teknikleri ile ITO altlık üzerine

biriktirilir. Düşük sıcaklıktaki biriktirme tekniklerinin kullanılması daha uygundur. Çünkü güneş pili uygulamaları veya plastik aygıtlar için yüksek sıcaklık altlık (substrat) materyalini bozabilir [58].

3.2. TiO_2 Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

3.2.1. Cam altlıkların (substrates) temizlenme aşaması

TiO_2 filmlerin üretimi için cam altlıkların (substrate) temizlenme aşamasından geçmesi gereklidir. Güneş pili hazırlarken verimli bir cihaz üretebilmek için üretim aşamasının temizliği çok önemlidir. Pil mimarisine uygun olması açısından 100 nm kalınlığındaki, kare başına 13 Ω dirence sahip ITO (indium tin oxide) kaplı cam altlıklar kullanıldı. ITO kaplı camlar kısa devre oluşmasını engellemek için 2/3'lik kısmı scotch bant ile kaplanarak 250 ml saf su, 230 ml hidroklorik asit, 20 ml nitrik asitten oluşan asit çözeltisi içerisine bırakıldı. Yaklaşık 30 dakika sonunda camların ITO yüzeyinin 1/3'lik kısmı kaldırılmış oldu. Sonrasında camlar asit çözeltisinden çıkarılarak saf su ile arındırıldı ve camlar üzerindeki bantlar sökülerek toluen ile silindi. Ardından cam tabaka üzerinde 1,5×1,5 cm boyutlarında camlar kesildi ve numune tutucuya yerleştirildi. Yüzey temizleme aşaması için numune tutucuya yerleştirilen camlar beher içine konuldu ve sırasıyla helmanex karışımı, saf su, aseton, isopropil alkol ve yine saf su ile her bir aşamada 25 dakika olmak üzere camlar BRANSON 3510 marka ultrasonik banyoda temizlendi. Her adımdan sonra beher içine saf su doldurularak camlar daldırma yöntemi ile bir önceki karışımdan veya alkolden arındırılmış oldu. Temizlenen camlar beher içinden çıkarılarak yüksek saflıktaki kuru hava ile kurutuldu ve kutu içerisine koyularak glove box içerisine yerleştirildi.

3.2.2. TiO_2 çözeltisi hazırlama prosedürü

TiO_2 filmlerin üretiminin gerçekleştirilmesi için 2 gün önceden fresh TiO_2 çözeltisi hazırlandı. TiO_2 çözeltisi hazırlama prosedüründe kullanılan %97 saflıktaki Titanium (IV) isopropoxide, Ti[OCH(CH3)2]4 (TTIP) sigma-Aldrich firmasından satın alındı. TTIP çözeltisinden 1480 µl bir şişeye alındı. Enjektör ile 1 ml soğuk halde olan Acetil Aceton (AcAc) çözeltisinden çekildi. TTIP çözeltisinin bulunduğu kapalı şişe ışık görmemesi için Al folyo ile sarıldı ve çözelti manyetik karıştırıcı üzerindeyken

enjektör ile kapaktan damla damla AcAc çözeltisi eklendi. Bu işlemden sonra hazırlanan karışım içerisine manyetik balık konularak 20 dakika boyunca orta hızla manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. 20 dakika sonunda karışım karanlık dolapta bir gece boyunca beklemeye bırakıldı. Ertesi gün bu çözeltiden başka bir şişeye 0,5 g alındı ve 5 g ethanol ile seyreltildi. Seyreltilen bu TiO_2 çözeltisi 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmaya bırakıldı. Elde edilen TiO_2 çözeltisi kullanılmaya hazır bir şekilde glove box içerisine koyuldu.

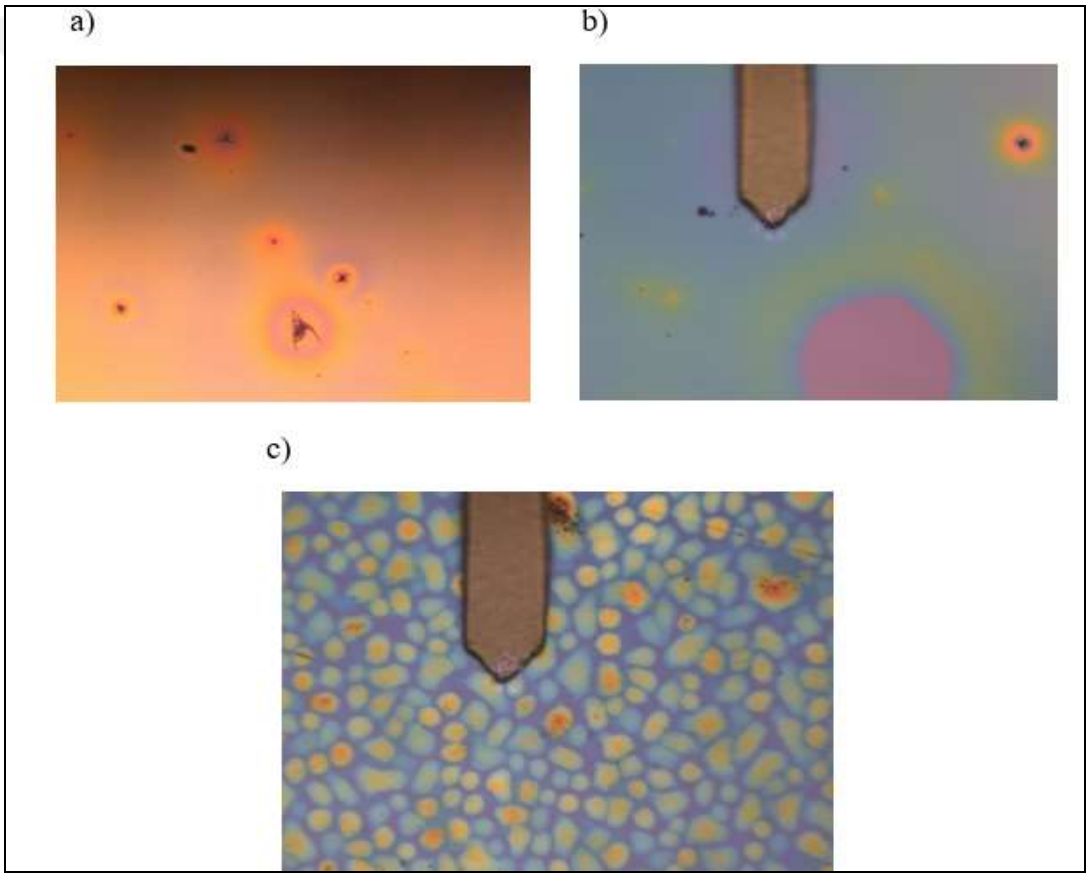
3.2.3. TiO_2 filmlerinin üretilmesi

Hazırlanan TiO_2 çözeltisi manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya devam ederken VTC-100 vakum spin (dönel) kaplama cihazının kaplama hızları ayarlandı. Birkaç farklı kaplama hızı ile kaplama kalınlığı değiştirilerek çalışmalar yapıldı ve kaplama kalınlığının 1000 rpm de 60 saniye boyunca döndürülerek kaplama ile yaklaşık 100 nm'lik bir kalınlığın uygun olduğuna karar verildi. Daha sonraki bölümlerde 1000 rpm kaplama hızının daha uygun görülmesinin nedenleri anlatılacaktır. Manyetik karıştırıcı üzerinde karışan TiO_2 çözeltisinden mikro pipet yardımıyla yaklaşık 60 µl çekildi ve ITO kaplı tarafa tüm yüzeye eşit dağılacak şekilde damlatıldı. Her bir örnek aynı şekilde kaplandı ve bu işlemler glove box içerisinde gerçekleştirildi. TiO_2 kaplanmış camların asit çözeltisi ile kaldırılmış kısmın karşıt kenarının 1/3'lik kısmı etanole batırılmış ve fazlalığı alınmış pamuk ile silindi. Bu işlem her TiO_2 kaplı cam için tekrarlandı. Daha sonra TiO_2 kaplı camlar 450°C'de 30 dakika boyunca tavlanması için kül fırını içine koyuldu. 30 dakika sonunda kül fırın kapatıldı ve camlar soğumaya bırakıldı. Ertesi gün kül fırın içinden çıkarılan TiO_2 kaplı camların çok düşük şiddetli olacak şekilde kuru hava püskürtülerek yüzeylerdeki kalıntı tozlar uzaklaştırıldı.

3.2.4. Film morfolojisi ve uygun kaplama hızının belirlenmesi

Üretimi gerçekleştirilen TiO_2 kaplı filmlerin yüzey morfolojisini belirlemek için en iyi yöntem film yüzeylerinin AFM ile görüntülenmesidir. Bu yüzey görüntüleri, Park sistem XE 70 Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak elde edildi. Bu yöntem yüzeylerin iki veya üç boyutlu olarak mikrometre ile nanometre aralığında

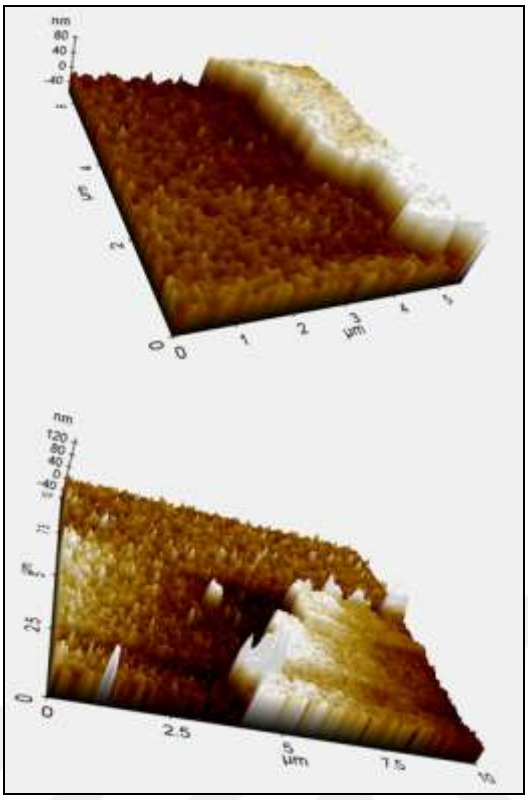
görüntülenmesini sağlar. I-V sonuçlarından elde edilen verilere göre optimum kaplama kalınlığına ve tavlama sıcaklığına karar verilmesi gerekmektedir. Bu nedenle farklı kaplama hızlarında TiO_2 filmleri kaplandı. Spin kaplama yöntemi kullanılarak 1000 rpm/s, 4000 rpm/s ve 7000 rpm/s kaplama hızı ile TiO_2 filmleri hazırlanmıştır. Tüm örnekler 450°C sıcaklıkta 30 dakika boyunca kül fırında tavlanmıştır. Her bir kaplama hızı ve dolayısıyla farklı kaplama kalınlıkları için AFM görüntülerine bakılmıştır. Kaplama hızlarına bağlı olarak AFM görüntüleri ve mikroskop görüntüleri Şekil 3.10'da verilmektedir.



Şekil 3.10. ITO/TiO_2 filmin AFM ile çekilen mikroskop görüntüleri a) 1000 rpm devir hızında kaplanan TiO_2 film yüzey görüntüsü. b) 4000 rpm devir hızında kaplanan TiO_2 film yüzey görüntüsü. c) 7000 rpm devir hızında kaplanan TiO_2 film yüzey görüntüsü (Tüm örnekler 450ºC'de 30 dakika boyunca kül fırında tavlanmıştır.)

I-V sonuçlarına göre yapılan bu AFM çalışması, 7000 rpm hızla kaplanan TiO_2 filmi için, yüzeyde TiO_2 kaplamasının düzgün oluşmadığı ve çok hızlı kaplama prosedürü olduğundan TiO_2 karışımının yüzeye tutunamadığı görülmektedir. Ayrıca kaplama hızının yüksek olması nedeniyle film kalınlığı düşüktür. Şekil 3.10.c görüntüsüne bakıldığında daha çok ITO yüzeyi gözlenmeye ve ısıl tavlamanın verdiği etkiyle gözenekli yapılar oluşmaya başlamıştır. 4000 rpm hızla kaplanan TiO_2 filmin mikroskop görüntüsü (Şekil 3.10.b), 7000 rpm devir hızında kaplanan filme göre daha düzgün bir morfolojiye sahip olmakla beraber yine TiO_2 çözeltisinin yüzeyde düzgün bir film oluşturmadığı açıkça görülmektedir. Bu görüntüde ışığın farklı yansımasından dolayı farklı renkler mevcut olması yüzeyde TiO_2 filminin varlığını göstermektedir. Yüzeyde biriken tam dağılamayan TiO_2 çözeltisinin sebep olduğu yığılmalar mevcuttur. Bu yığılmaların bulunduğu bölgelerde tavlamanın yarattığı sıcaklık etkisiyle çatlaklar oluşmuştur. Daha iyi bir morfoloji daha yüksek verimliliğe sahip güneş pili oluşturacağından daha kalın bir kaplama ve daha düzgün bir yüzey oluşması için bir çalışmaya daha ihtiyaç duyulmuştur.

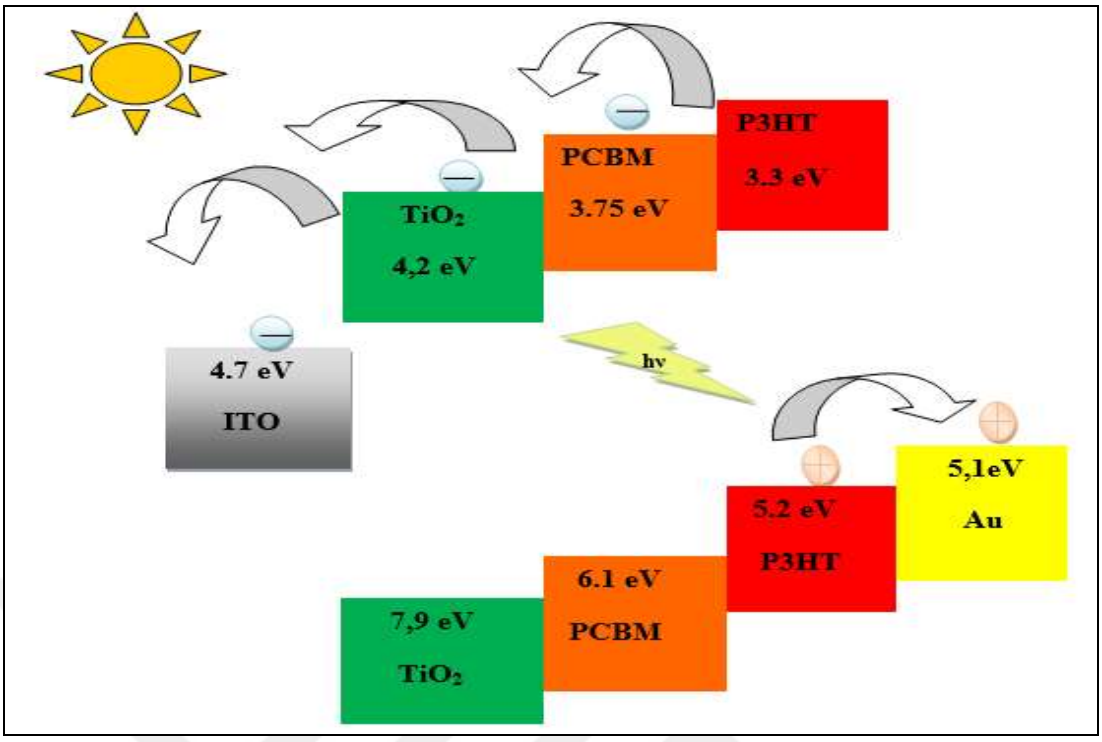
1000 rpm kaplama hızı ile hazırlanan TiO_2 kaplı film için AFM görüntüsünden anlaşıldığı gibi yüzey oldukça düzgündür. (Şekil 3.20) TiO_2 çözeltisi yüzeye iyi tutunmuş ve verimli bir morfoloji elde edilmiştir. Bu kaplama prosedürü ile oluşturulan film kalınlığı yaklaşık 100 nm civarındadır. (Şekil 3.11) Bu görüntülerin hepsinde görülen ve kaplama hızına bağlı olarak değişen yüzeyde çatlaklar, çukurlar ve TiO_2 çözeltisinin dağılmamasından dolayı oluşan tepeler mevcuttur. Bunlar pil yapısında olumsuz etkilere neden oluşturmaktadır. Bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgi daha sonraki bölümlerde anlatılacaktır.



Şekil 3.11. ITO üzerine kaplanmış TiO_2 filminin iki farklı bölgesinde alının AFM görüntüleri

3.2.5. UV karakterizasyonu

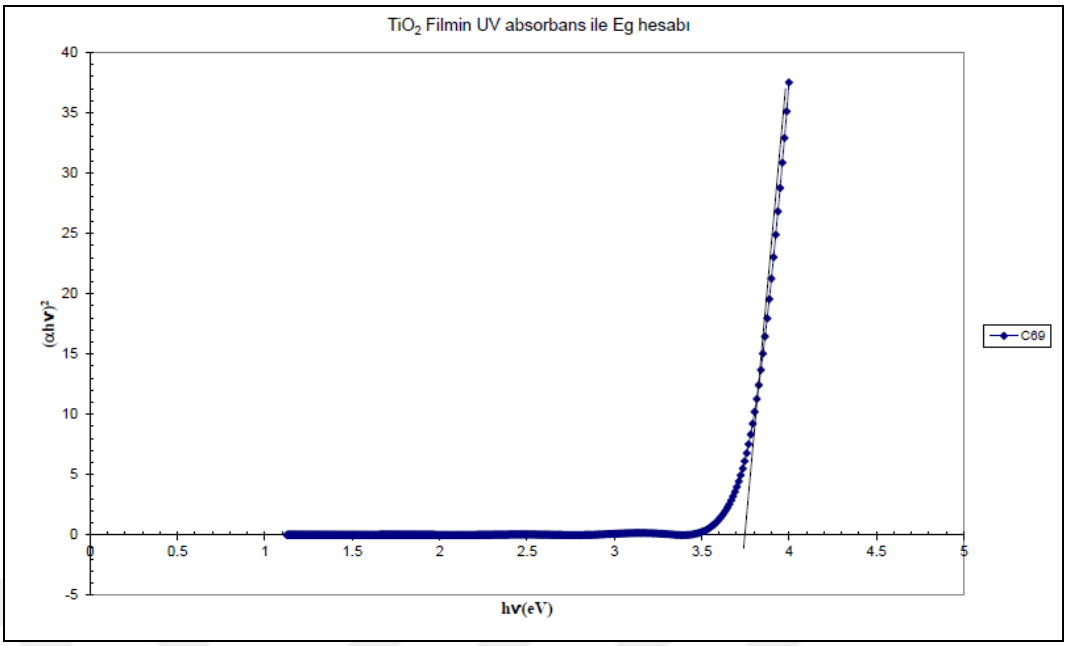
UV görünür bölge spektrofotometresi, mor ötesi (190-400nm) ve görünür bölge olan (400-700nm) dalgaboyu aralığında olup elektromanyetik ışımanın, incelenen film ile etkileşmesini inceleyen bir yöntemdir. Çalışmada UV ölçümü için Agilent 8453 UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı. Verimli bir organik güneş pili oluşturmak için eksitonların foto-aktif alan içerisinde donor akseptör ara yüzeyinde birbirinden kolayca ayrılıp, yüklerin ilgili elektrotlara minimum rekombinasyon ile iletilmesi gerekir. Bunu sağlamak için de Şekil 3.12'de gösterilen invert pil yapısındaki tüm materyallerin enerji seviyelerinin bilinmesi ve buna bağlı olarak da en uygun pil geometrisinin oluşturulması gerekmektedir. Aksi takdirde düşük verimli piller veya çalışmayan piller karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.12. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapılı güneş pili için enerji seviye diyagramı

Güneş pili üretiminde kullanılacak materyallerin UV spektrometresi yardımıyla band aralığı hesabı yapılmalı, organik materyallerin HOMO-LUMO seviyeleri ve inorganik materyallerin değerlik ve iletkenlik banda seviyeleri belirlenmelidir.

Bu çalışmada kullanılacak TiO_2 materyalinin enerji band aralığı bilinmediğinden, UV karakterizasyonu yapılarak belirlenmiştir. Literatürde TiO_2'nin band aralığı için üretim teknolojisine bağlı olarak 3,3 eV, 3,7 eV ve 3,9 eV gibi değerler aldığı görünmektedir [27,28]. TiO_2' in optik soğurumuna ait $(\alpha h\nu)^2$–hν grafiği Şekil 3.13'de gösterilmektedir. Şekil 3.13'de gösterilen grafikten de anlaşılacağı gibi üretilen TiO_2'in band aralığı 3,75 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13. ITO/TiO_2 filmin optik soğurumuna ait $(\alpha h\nu)^2$–hν değişimi

3.2.6. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pillerinin üretilmesi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada invert yapılı hibrid güneş pilleri üretilmiştir. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au (Şekil 3.1) geometrisine sahip invert güneş pillerini üretmek için kare başına 13 Ω dirence sahip ITO kaplı cam altlıklar kullanıldı. ITO kaplı cam altlığın üzerine TiO_2 çözeltisinden mikro pipet yardımıyla tüm yüzeye aynı oranda dağılacak şekilde damlatılarak 1000 rpm devir hızında 60 saniyede TiO_2 film kaplanmıştır. Ardından etch edilmiş kısmın karşıt bölgesi ethanol ile emdirilmiş pamukla silinmiştir. TiO_2 kaplı camlar tavlama işlemi için kül fırına yerleştirilerek 450ºC'de 30 dakika boyunca tavlanmıştır. Ertesi gün oda sıcaklığına gelen kül fırın içerisinden TiO_2 kaplı camlar çıkarıldı ve üzerindeki tozları temizlemek amacıyla çok az şiddetli saf kuru hava püskürtüldü. TiO_2 tabakası üzerine aktif tabaka olan P3HT:PCBM filmlerin kaplanması için bir gün önceden 12 mg P3HT ve 8 mg PCBM hassas terazide tartılarak koyu renkli viral şişeye kondu ve ortak çözücü olan 1000 µl klorobenzen ile çözüldü. Hazırlanan bu karışım hava almayacak şekilde parafilm ile sarıldı ve ışık geçirmeyen bir kutu içinde bir gece boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. P3HT:PCBM karışımından 60 µl mikropipetle çekilerek TiO_2 kaplı ITO üzerine damlatıldı ve 800 rpm/s devir hızında 60 saniye

boyunca spin kaplama cihazı ile glove box içerisinde kaplandı. Sonrasında, daha önce ethanol ile silinen kısım aynı şekilde aktif tabakanın kaplanması ardından toluen emdirilmiş pamuk yardımıyla silindi.

Aktif tabakası da kaplanan güneş pilleri metal maske (Şekil 3.14) üzerine kaplama yönüne göre yerleştirilerek sabitlendi. Hazırlanan ITO/TiO_2/P3HT:PCBM yapısı üzerine üst elektrot olan Au metalinin kaplanması için maske UNIVEX 300 vakum biriktirme sistemi içerisine yerleştirildi. (Şekil 3.15) Au potaya yerleştirildi ve 1,6 x 10^{-5} mbar basınç altında 5,3 A/s hızla yaklaşık 100 nm kalınlığında Au elektrot kaplandı.



Şekil 3.14. Vakum biriktirme sistemi içine yerleştirilen maske

Film kalınlığı kaplama sistemi üzerindeki INFICO XTM2 Deposition Monitor kullanarak ölçüldü. Karakterizasyon ve ölçüm işlemleri için glove box içerisine alındı. Üretimi gerçekleştirilen pillerin P3HT:PCBM aktif tabakasının tavlama ile iyileştiği daha önceki çalışmalarda verilmiştir. Bu çalışmaya dayanarak optimum sıcaklığın ve tavlama süresinin yaklaşık 120ºC'de 3 dakika olduğu bilinerek, üretim sonrasında örnekler hot plate üzerinde 120ºC'de 3 dakika boyunca tavlandı. Hazırlanan piller glove box içerisinde soğumaya bırakıldı [47]. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert hibrit güneş pilleri ölçüm için hazır hale getirildi.



Şekil 3.15. UNIVEX 300 Vakum biriktirme sistemi

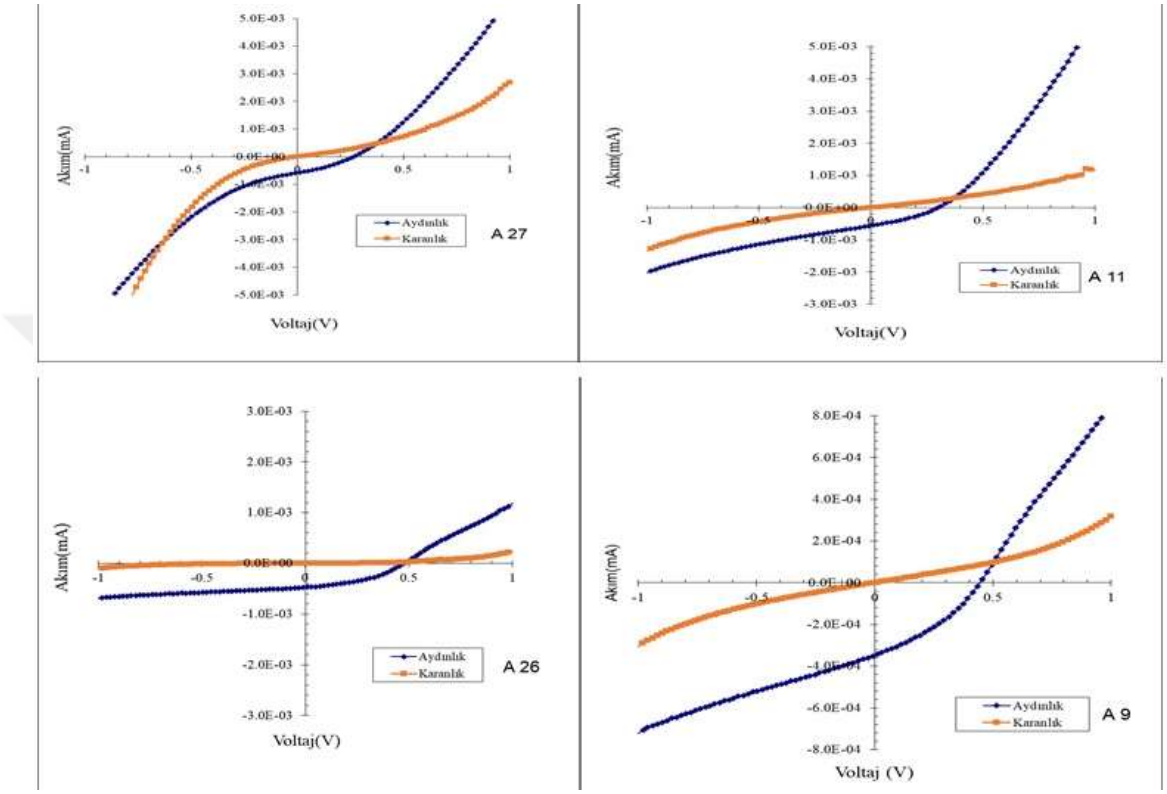
3.3. Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

Bir güneş pilinin ışık altında fotoaktif olup olmadığını anlamak ve buna bağlı olarak pillerin güç dönüşüm verimliliğini ve fotovoltaik parametrelerini hesaplamak için IV karakteristik sonuçlarına ihtiyaç duyulur. Genellikle güneş pilleri aydınlık ve karanlık IV ölçümleri sonuçları ile karakterize edilir. Bu çalışmada üretilen tüm pillerin IV ölçümleri Solar Light XPS 150 markalı solar simulator ve Keithley 6487 marka Pikoampermetre kullanılarak AM 1.5 (100 mW/cm2) standart koşullarında gerçekleştirildi.

3.3.1. Akım-gerilim (I-V) karakteristik ölçümleri

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au mimarisinde üretimi gerçekleştirilen invert güneş pillerinin akım-gerilim sonuçları Şekil 3.16'da verilmiştir. Ölçümler sırasında kısa devre akımının sürekli zamanla değiştiği ve belli bir süre sonra ancak kararlı hale geldiği görülmüştür. Pillerin bu kararsızlık özelliği bu çalışmanın diğer bir motivasyonunu oluşturmaktadır. I-Völçümlerin tümü kısa devre akımının kararlı hale

gelmesi sonrasında alınmıştır. Tüm güneş pillerinin kısa devre akımları negatif akım değerlerinden başlayarak pozitif akım değerlerine çıkmakta ve belli bir süre sonra kararlı hala gelmektedir.



Şekil 3.16. ITO/ TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapılı güneş pillerine ait akım-gerilim karakteristik eğrileri

Yukarıda gösterilen her bir güneş pili üretimden sonra 120°C'de hot plate üzerinde 3 dakika boyunca ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Akım-gerilim ölçümleri glove box içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kararlı haldeki güneş pillerinin sahip olduğu fotovoltaik parametreler Tablo 3.2'de gösterilmektedir. Kararsızlığın ölçüsünü belirlemek için akımın zamana bağlı ölçümleri alınmıştır. Daha sonraki bölümde bu ölçümlerin sonuçları verilecektir.

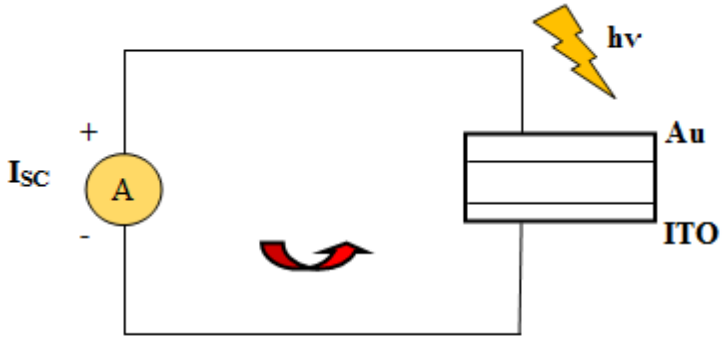
Tablo 3.2. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri

Pil No:	I_{SC} (mA):	V_{OC} (V):	Verim (η):	FF:
A27	0,57	0,31	0,71	0,34
A26	0,47	0,53	1,11	0,37
A11	0,55	0,33	0,67	0,30
A9	0,34	0,51	0,76	0,36

3.4. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au Yapılı İnvert Güneş Pillerinde Kararsızlık

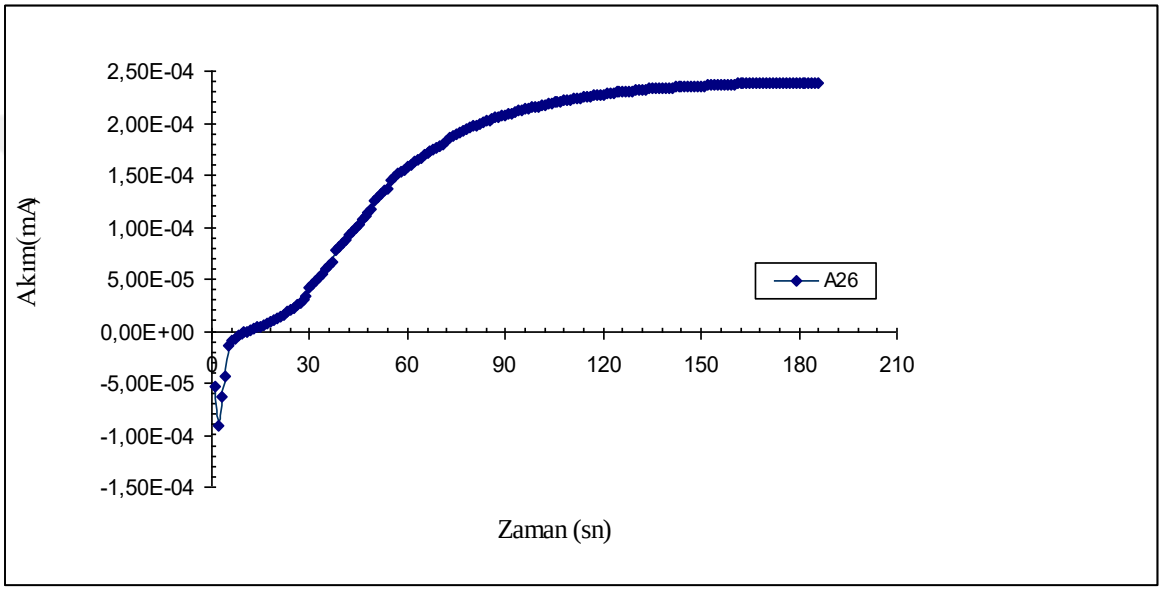
3.4.1 Kısa devre akımının (I_{SC}) zamana bağlı olarak değişimi

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert hibrit güneş pillerinin I-V karakteristik ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.17'de gösterildiği gibi ışık altında tutulan piller BRYMEN marka BM857 modelli multimetre ile I_{SC} akımı zamana bağlı olarak ölçüldü. Güneş pilinin ilk aydınlatılmasında negatif bir foto-akım gözlenmiştir. Çok kısa bir süre içinde bu negatif foto akım giderek azalmış ve yön değiştirerek pozitif olmuş ve pozitif yönde giderek artmıştır. Pozitif yöndeki artışın değişim hızı giderek azalarak belli bir zaman sonra durmuştur ve pozitif yönde akım yaklaşık 3-4 dakika sonra kararlı hale gelmiştir. İnvert yapılı ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pilinin kısa devre akımında meydana gelen kararsızlığın, pilin üretiminin hangi aşamasındaki olumsuz faktörlerden kaynaklandığını belirlemek için üretim aşamaları tekrarlanmış ve her aşama ayrı ayrı tartışılmıştır. Önce üretilen güneş pillerine 1.5 AM standardında ışık verilerek zamana bağlı olarak kısa devre akımının zamana göre değişimi gözlenmiştir. (Şekil 3.17)

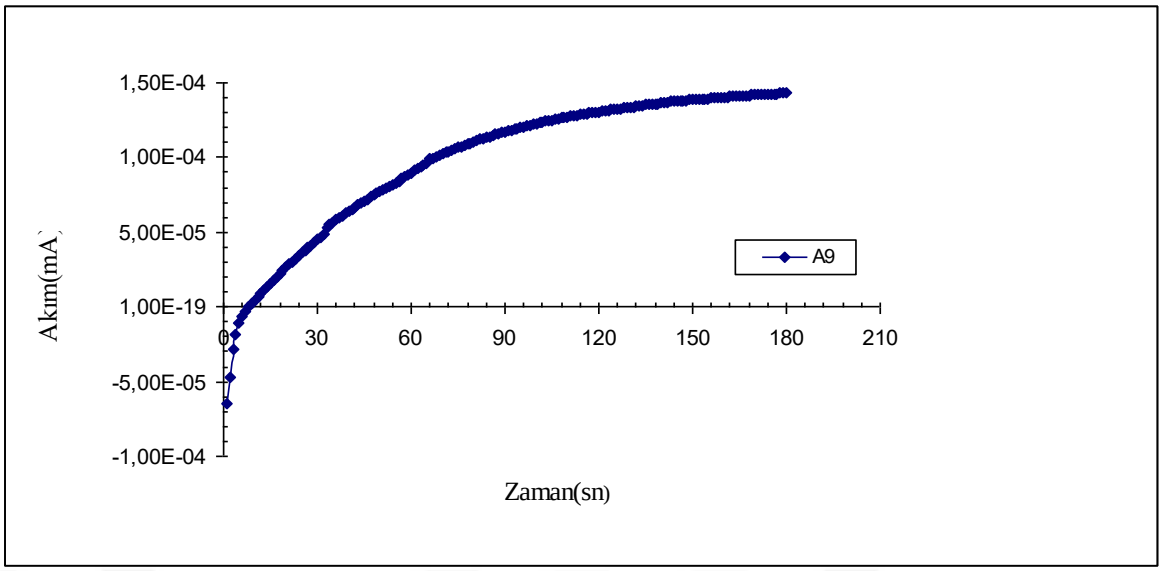


Şekil 3.17. 1.5 AM ışık şiddeti altında bir güneş pilinde kısa devre akımının elde edilmesinin şematik gösterimi

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri ve karakterizasyon sonuçları önceden verilmişti. (Tablo 3.2) Bu ölçümler sırasında kısa devre akım değerinde bir kararsızlık gözlenmiştir. Akımın zamanla değişimi Şekil 3.18.a ve Şekil 3.18.b'de verilmektedir. Akım zaman eğrilerinden de görüldüğü gibi A26 ve A9 numaralı piller önce negatif akım değerlerinden başlayıp yaklaşık 10 s içerisinde pozitif akım değerine doğru artarak 4. dakika sonunda kararlı hale ulaşmıştır.

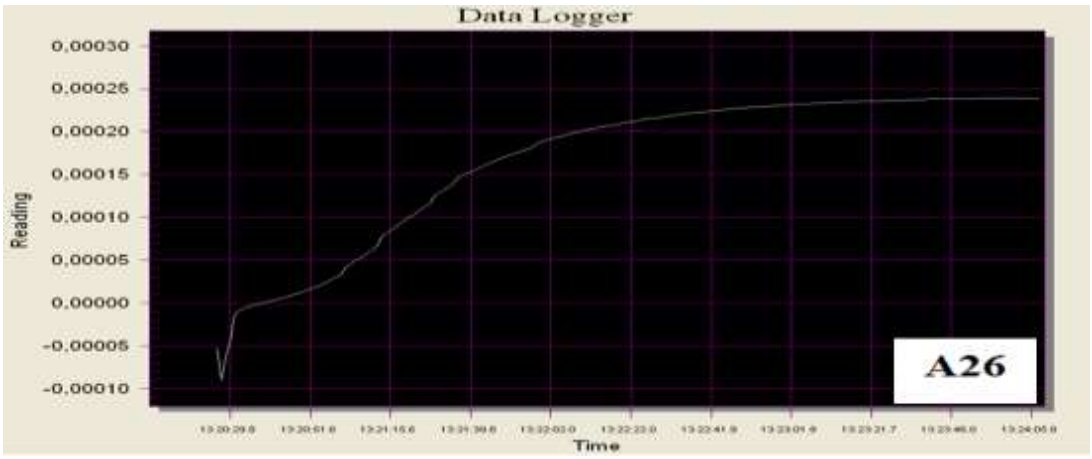


Şekil 3.18.a. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı A26 numaralı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği

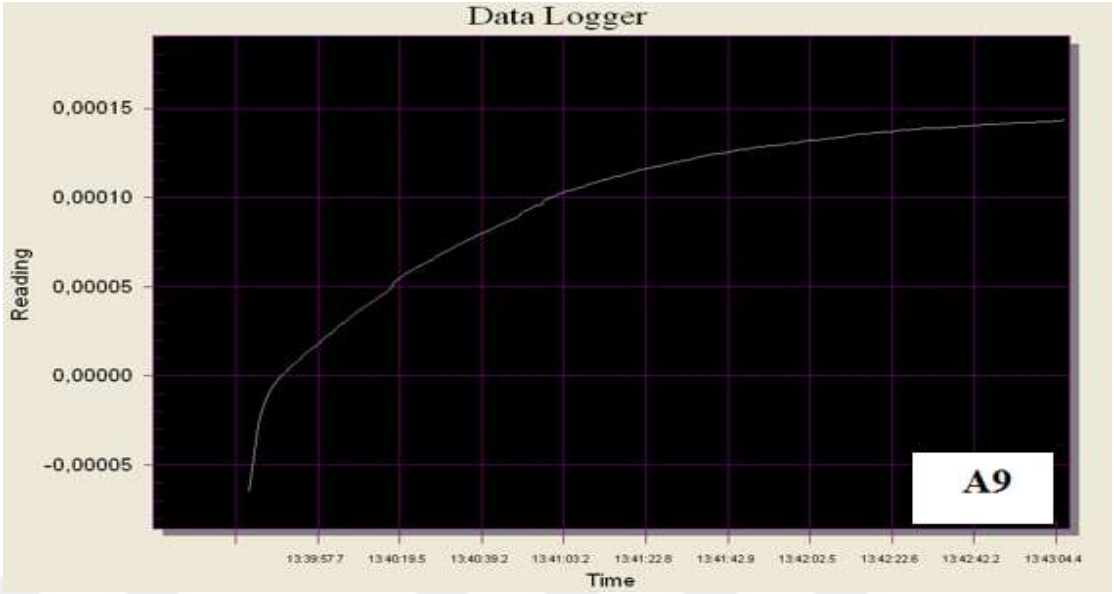


Şekil 3.18.b. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı A9 numaralı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği

Şekil 3.18.a ve Şekil 3.18.b'de gösterilen akım zaman grafikleri ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au mimarisine sahip invert güneş pillerine ait olup, gözlemlenen kararsızlığın sayısal verilerini sunmaktadır. Aynı zamanda Şekil 3.19.a ve Şekil 3.19.b'de aynı güneş pillerinin programdaki ara yüzünden elde edilen sonuçlarıdır.



Şekil 3.19.a ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapılı güneş piline ait akım-zaman grafiğinin programdaki arayüz görüntüsü



Şekil 3.19.b ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapılı güneş piline ait akım-zaman grafiğinin programdaki arayüz görüntüsü

Bu kararsızlığın nedenlerini açıklamak, önlemek ve fotovoltaik parametreleri iyileştirmek amacıyla bir seri çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmaları şöyle sıralayabiliriz.

-TiO_2 filmlerinin kararsızlığı açıklayabilecek şekilde AFM görüntülerine ve yüzey morfolojisine detaylı olarak bakılması,

-TiO_2 filmlerin tavlama sıcaklığının değiştirilmesi,

-TiO_2 çözeltisinin konsantrasyonun ve kaplama kalınlığının değiştirilmesi,

-Aktif tabakayı oluşturan organik malzemelerin kosantrasyonlarının arttırılması,

-ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapısına BCP tampon tabakasının eklenmesi ve konsantrasyon değişiklikleri,

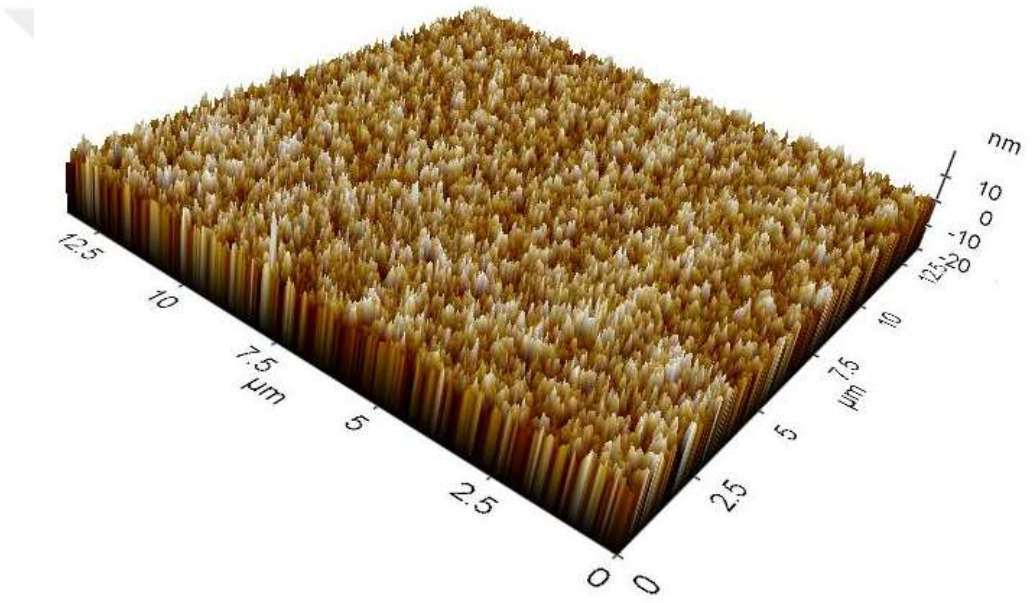
-ITO/ TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapısındaki üst elektrodun değişikliği,

-Dielektrik ölçüm çalışmaları ve Light soaking etkisi,

3.4.2. Kararsızlığı açıklamak ve fotovoltaik parametreleri iyileştirmek için yapılan çalışmalar

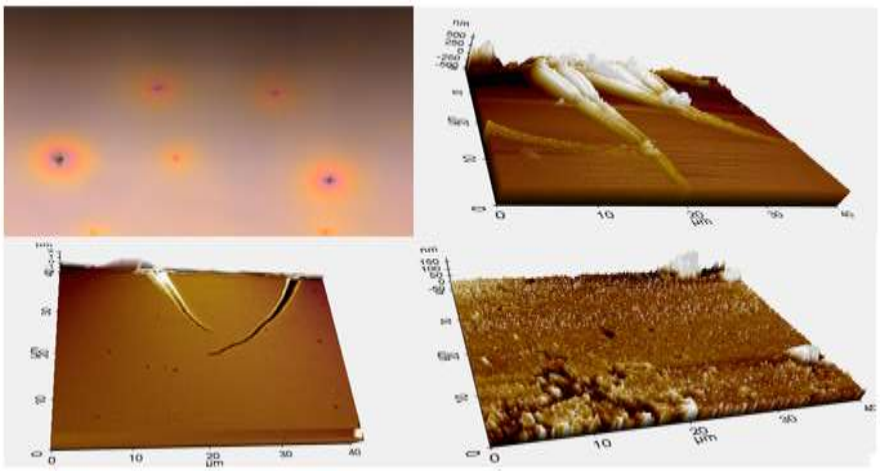
3.4.2.1. TiO_2 filmlerin AFM görüntülerinin değerlendirilmesi

Kararsızlığın titanyum dioksit tabakasından ileri geldiği düşünülerek, ITO üzerindeki TiO_2 film yüzeyinin yüzey yapısını görmek için (AFM) atomik kuvvet mikroskobu ile görüntüleri çekilmiştir. Bunun için öncelikle TiO_2, ITO yüzeyine 1000 rpm devir hızında spin kaplama tekniği ile kaplanarak 450°C'de 30 dakika boyunca kül fırında tavlanmıştır. Tavlama işlemi ardından soğumaya bırakılan ITO/TiO_2 kaplı camlar üzerinde kül fırınından kaynaklı tozları bertaraf ederek çok hafif bir şekilde kuru hava püskürtülmüştür.



Şekil 3.20. ITO/TiO_2 yüzeyinin AFM görüntüsü

1000 rpm devir hızında kaplanan ITO/TiO_2 katmanının Şekil 3.20'de verilen AFM görüntüsüne bakıldığında film yüzeyinin oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Ancak film yüzeyine geniş ölçekte, 800 kat büyütmeli yüzey mikroskobu ile bakıldığında bazı deformasyon merkezleri gözlenmektedir. Şekil 3.21'de yüzey üzerinde yerelleşmiş yükseltiler ve bazı yerel yığılmalar, çukur ve çatlakların olduğu görülmüştür.



Şekil 3.21. ITO/TiO_2 yüzeyinin üç farklı noktadan AFM görüntüsü

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapısında üretilen güneş pilinde ilk ışık uygulandığı zaman gözlenen negatif akım (ters yönde akan akım) TiO_2 pilin film yüzeyinde var olan bu çatlaklardan kaynaklandığına atfedilebilir. (Şekil 3.21) Tavlamanın etkisiyle oluşmuş çukurlar ve çatlaklar nedeniyle P3HT:PCBM yığın (bulk) yapısı doğrudan ITO yüzeyine temas edecektir. Bu noktalarda güneş pili ışık altında iken TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapısının sürekli olarak çalıştığı anlamına gelir. Yapılan tüm I-V ölçümlerinde ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au güneş pilinin invert yapıda kararlı halde çalışması için belli bir süre geçmesi gerektiği görülmüştür. (Bu davranışın nedeni daha sonra tartışılacaktır) Işığın ilk uygulandığı anda başlangıçta invert yapının oluşturacağı akım, TiO_2 film yüzeyindeki çatlaklar nedeniyle normal yapı formundaki bölgelerde oluşan ters akım tarafından baskılanmaktadır. Bu nedenle başlangıçta negatif akım ölçülmektedir. AFM görüntülerinden de görüleceği gibi TiO_2 filminin oluşumu için yapılan tavlama sıcaklığının etkisiyle 2 μm ile 200 nm arasında değişen çatlaklar ve bu çatlakların sebep olduğu yığıntılar meydana gelmiştir. Tüm bu nedenler yukarıda anlatıldığı gibi negatif foto akıma neden olmaktadır.

3.4.2.2. TiO_2 çözeltisinin kaplama kalınlığının kararsızlığa etkisi

Çalışmanın bu kısmında gözlenen kararsızlığın ve düşük olan fotovoltaik parametrelerin iyileştirilmesi adına kaplama kalınlığının değiştirilmesinin sonuçları nasıl etkileyeceğini görmek amaçlandı. Buna dayanarak daha önce anlatıldığı gibi

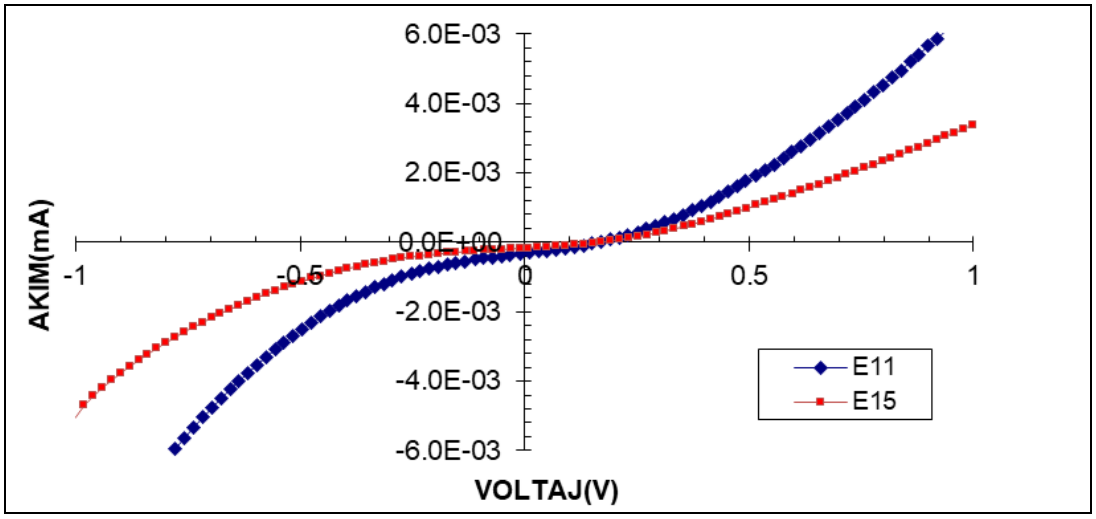
1000 rpm devir hızında 60 saniyede ITO yüzeyi üzerine TiO_2 çözeltisi kaplandı ve hot plate üzerinde 30 dakika boyunca 150 ºC'de glove box içerisinde tavlandı. Daha sonra ITO/TiO_2 tabakası üzerine yine 1000 rpm devir hızıyla 60 saniyede TiO_2 kaplandı ve kurumaya bırakıldı. Tek katlı TiO_2 ve çift katlı TiO_2 tabakalarının üzerine 800 rpm devir hızında 60 saniyede aktif tabaka olan P3HT:PCBM çözeltisi kaplandı. 5 dakika kurumaya bırakıldıktan sonra örnekler üst elektrot olan Au metalinin kaplanması için termal buharlaştırma cihazına konuldu. Yaklaşık 100 nm kalınlığında Au kaplandı. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili için elde edilen fotovoltaik parametre sonuçları Tablo 3.3 ve I-V karakteristik eğrileri Şekil 3.22.a'da verilmektedir.

Tablo 3.3. E11 (tek kat TiO_2), E15 (çift kat TiO_2) tabakasına sahip ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili kısa devre akımı ve açık devre gerilim değerleri

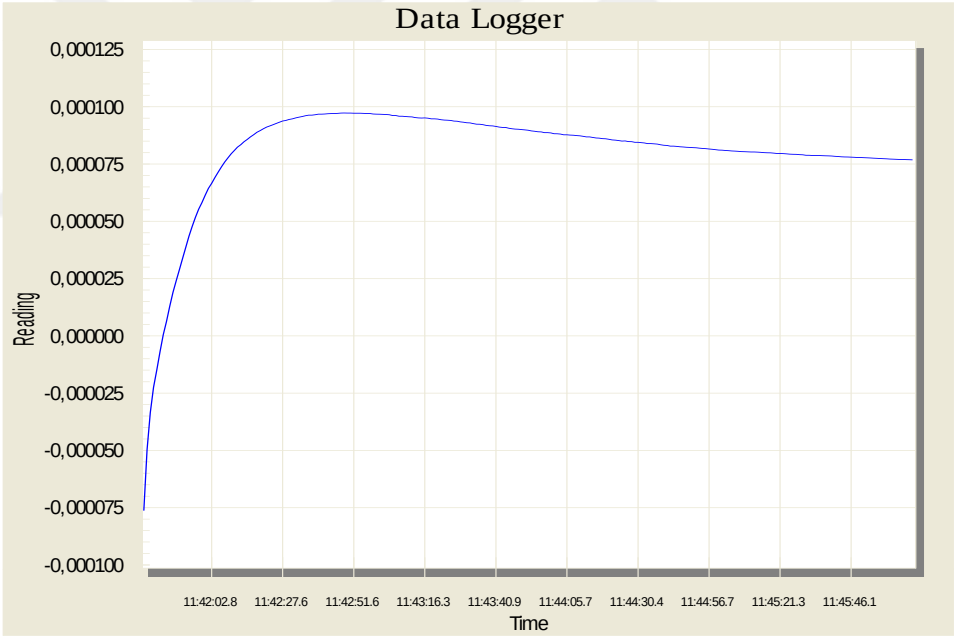
Pil No:	V_{OC} (V):	I_{SC} (mA):
E11	0,17	0,30
E15	0,17	0,16

Tablo 3.3'de verilen akım ve gerilim değerlerine ve Şekil 3.22.b'de verilen akımın zamana göre değişime bakılırsa çift kat TiO_2 kaplı invert güneş pili beklenildiği gibi negatif akım ve kararsızlığı önlememiş olup aynı zamanda kısa devre akımını da düşürmüştür. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı güneş pilinde TiO_2 tabakasının kalınlığını arttırılması ITO/P3HT:PCBM/Au normal yapı gibi çalışmasını engellememiştir. Kısa devre akımı daha önce de karşımıza çıktığı gibi negatif değerlerden başlayıp pozitif akım değerlerine çıkmıştır ve belli bir süre sonunda doyuma ulaşmıştır. (Şekil 3.22.c)

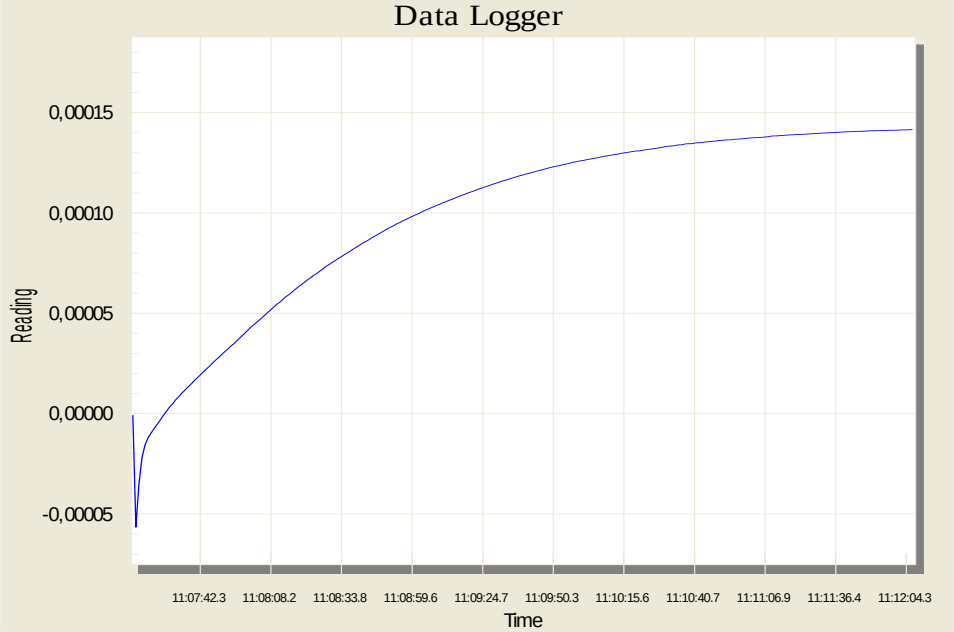
Çift katlı TiO_2 örneği E15 için, invert yapının kısa devre akımı düşmüş, ancak olup daha beklendiği gibi düşük negatif akım değeri ortaya çıkmıştır. Film kalınlığının artması ile kararlı haldeki invert akımının azalması yük taşıyıcıların elektrotlara ulaşamadan rekombine olmaları ile açıklanabilir. İnvert yapılı güneş pili için güç dönüşüm veriminin büyük olması için kararlı haldeki kısa devre akımının büyük olması amaçlandığından TiO_2 filminin tek katlı olarak kaplandığı güneş pilinin (E11) bu tez çalışması için daha uygun olduğu görülmektedir. (Şekil 3.22.b)



Şekil 3.22.a. E11-E15 numaralı invert güneş pillerine ait akım-gerilim karakteristik eğrisi



Şekil 3.22.b E11 numaralı ITO/TiO_2 yüzeyinin akım-zaman ölçüm grafiği



Şekil 3.22.c E15 numaralı ITO/TiO_2 yüzeyinin akım-zaman ölçüm grafiği

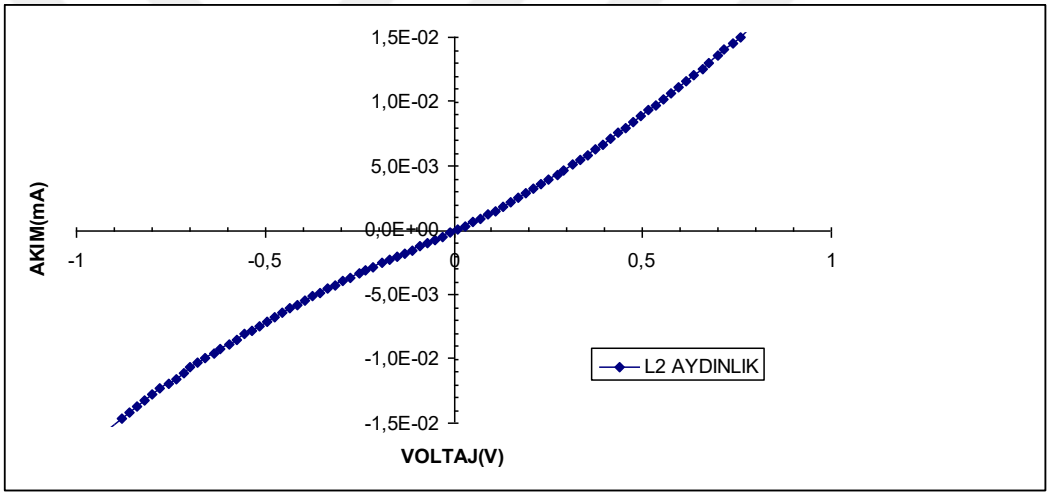
3.4.2.3. TiO_2 konsantrasyonun kararsızlığa etkisi

Daha önce kullanılan TiO_2 konsantrasyonu referans alınıp iki ayrı konsantrasyon daha hazırlandı ve ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert güneş pilleri üretildi. Bu çalışma ile üretilen pillerin kararlılıkları ve verimlerin nasıl değişeceği araştırıldı. İçerisinde 0,5 g TTIP (titanyum isopropoxide), 1g TTIP ve 2 g TTIP bulunan ve her biri 5 g ethanol ile seyreltilmiş 3 ayrı TiO_2 çözeltisi hazırlandı. Hazırlık aşaması daha önce anlatılan prosedür ile aynıdır. ITO yüzeyine tüm örnekler 1000 rpm devir hızında 60 saniyede TiO_2 kaplandı ve ardından 450 ºC'de 30 dakika boyunca kül fırında tavlandı. Aktif tabaka olan P3HT:PCBM (12:8mg) 800 rpm devir hızında 60 saniyede spin kaplama tekniği ile glove box içerisinde kaplandı ve üst elektrot olarak Au kullanıldı. I-V karakteristiklerinin alınması sırasında güneş pillerinin her birinde kararsızlığın devam ettiği gözlemlendi. L7, L24 ve L2 numaralı piller için akımın başlangıç ve son değerleri Tablo 3.4'de verilmektedir.

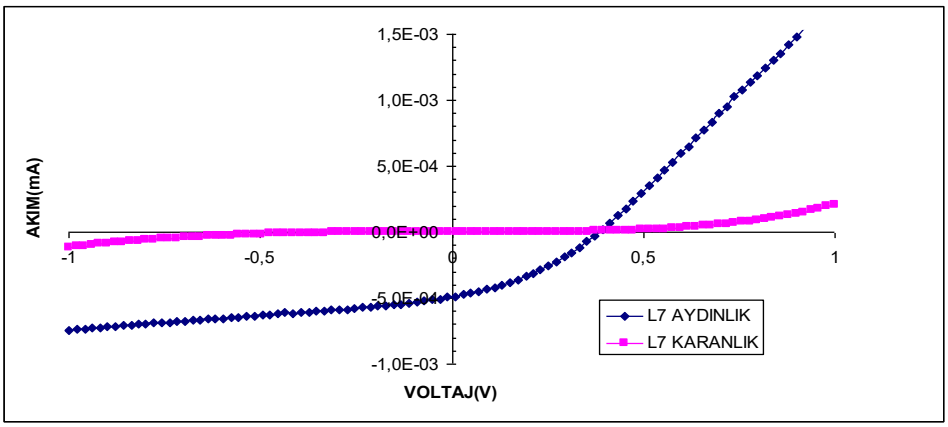
Tablo 3.4. L7, L24 ve L2 numaralı piller için kısa devre akımı değerleri

Pil No:	Kısa devre akımı başlangıç değeri:	TTIP (g):	Son akım değeri (µA):
L7	-100 µA	0,5	486
L24	-58 µA	1	323
L2	3 µA	2	63

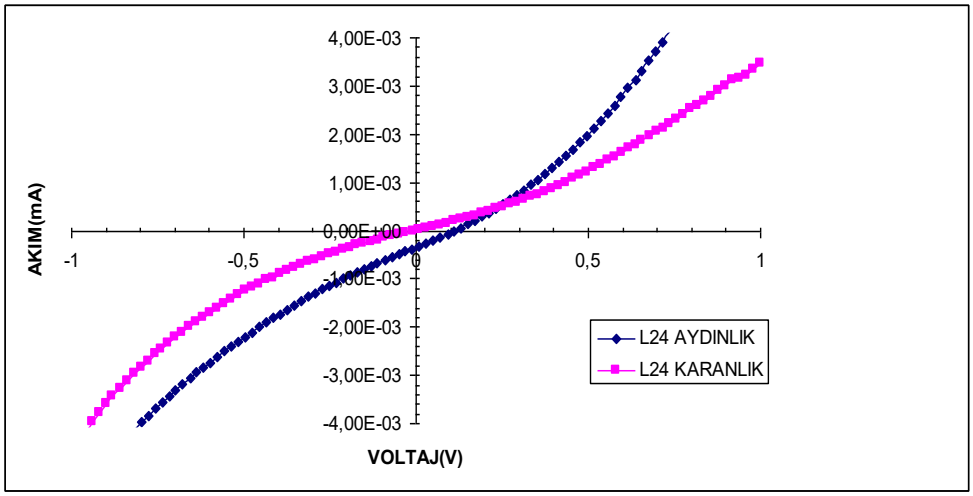
Tablo 3.4'deki veriler açıkça göstermektedir ki TiO_2 konsantrasyonun arttırılması fotovoltaik parametreleri değiştirmiştir. Konsantrasyonun iki katına çıkarıldığı örnek L24, ilk konsantrasyon ile hazırlanan örnek L7'ye göre daha küçük negatif değerden başlaması umut verici olmuştur. Ayrıca L24 numaralı güneş pilinin doyuma ulaştıktan sonra elde edilen son akım değeri de L7 numaralı güneş piline yakın değerlerde sayılır. Tablo 3.4 ve Şekil 3.23.a ve Şekil 3.23.b'deki I-V eğrilerinden de anlaşılacağı üzere L2 numaralı güneş pilinde, normal pil davranışını engellenmiş olup yani ITO/P3HT:PCBM gibi çalışmasını önlemiş olmasına rağmen kararsızlık devam etmiştir. L2 numaralı pile ait I-V grafiği de oldukça kötü olup neredeyse ohmik davranış sergilemiştir. (Şekil 3.23)



Şekil 3.23. L2 numaralı güneş piline ait akım-gerilim karakteristik eğrisi

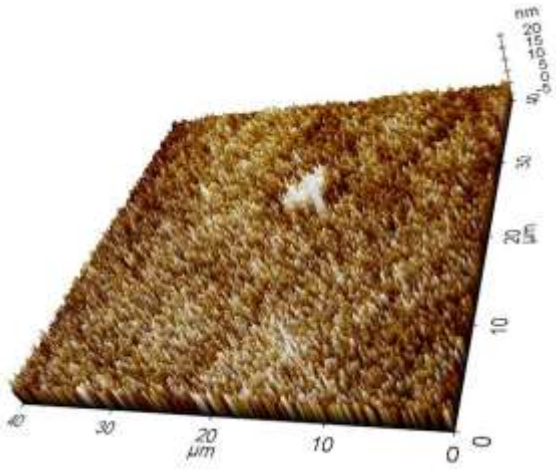


Şekil 3.23.a L7 numaralı güneş piline ait akım-gerilim karakteristik eğrisi



Şekil 3.23.b L24 numaralı güneş piline ait akım-gerilim karakteristik eğrisi

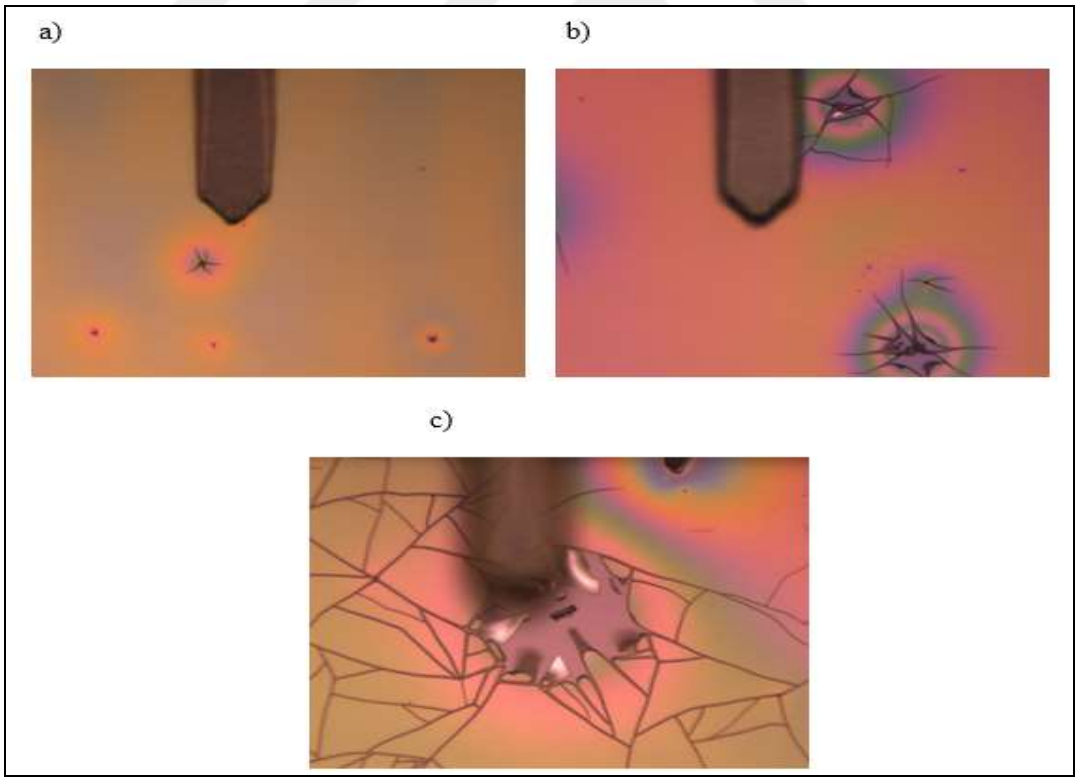
Tablo 3.4'de görüldüğü gibi içerisinde 0,5 gr TTIP bulunan kaplama çözeltisi ile üretilen piller en iyi akım değerine sahip olmuşlardır. Kısa devre akımının başlangıç değeri, güneş pili ışık altında tutulduğunda gözlemlenen ilk değerdir. Son akım değeri ise kararsızlığın gözlemlenmesi ile beraber güneş pilinin kararlı ve sabit değere ulaştığı akım değeridir. 1g TTIP ile üretilmiş pilde kısa devre akımı başlangıçta daha düşük negatif değerlerden başlamış olup hızlı bir şekilde pozitif değerlere ulaşmıştır. Ancak, verimi düşük bir pil elde edilmiştir. 2 g TTIP kullanılan güneş pilinde ise negatif akım değeri gözlenmemiş verim ise iyice düşmüştür. En iyi I-V sonucu da 0,5 g TTIP kullanılan TiO_2 çözeltisinin bulunduğu pile aittir. Şekil 3.24 de 0,5 g TTIP ile hazırlanan TiO_2 filminin AFM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.24. 0,5 g TTIP çözeltisi ile üretilen ITO/ TiO_2 yüzeyinin AFM görüntüsü

AFM görüntüsünde görülen yükseltiler daha önce tartışılmıştır ve yükseltilere rağmen oldukça pürüzsüz bir yüzey sergilemektedir. Bu da kaplamanın başarılı olduğunun ve bu çözelti miktarının uygun olduğunun bir göstergesidir. 3 farklı konsantrasyon için 870 kat büyutmeli mikroskop görüntüleri Şekil 3.25'de verilmiştir.

Konsantrasyon arttırma işlemi ile ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert güneş pillerinde kararsızlık önlenememiştir. Ancak, başlangıçta gözlenen normal pil davranışına ait negatif akım konsantrasyonun artmasıyla azalmış ve ortadan kalkmıştır. Ancak konsantrasyonun artması sonucu verimi azaltan diğer etkiler ortaya çıkmıştır. Konsantrasyonun artması ile film kalınlığı artmış böylece negatif akıma neden olan yerel çatlak ve çukurlar azalmıştır. Ancak elektron iletim katmanı olan TiO_2 kalınlığın artması ile oluşan yerel tuzaklarda rekombinayon artmış ve buna bağlı olarak verim azalmıştır.



Şekil 3.25. a) 0,5gr TTIP çözeltisi ile, b) 1gr TTIP çözeltisi ile, c) 2gr TTIP çözeltisi ile üretilen ITO/TiO_2 film yüzeylerinin mikroskop görüntüleri

Şekil 3.25'de görüldüğü gibi TTIP miktarının artması yapının yüzeyini oldukça bozmuştur. Farklı TTIP konsantrasyonlu filmlerin mikroskop görüntülerinden elde edildiği gibi konsantrasyon arttıkça yüzeyde dağılamayan TiO_2, bölgesel birikmelerin arttığı görülmektedir. 2 gr TTIP ile elde edilen filmin bazı yerlerinde bu birikmelerin yanı sıra kalınlığın daha da artması nedeni ile yüzeylerde kırılmaların olduğu görülmektedir. Tüm bu etkiler verimi olumsuz etkilemektedir.

Konsantrasyonun arttırılması yapıda olumlu bir sonuç göstermemiştir. Kaplama işleminin ardından TiO_2 tabakasında kristallenme meydana gelmekle yüzey morfolojisini olumsuz etkileyerek ve fotovoltaik parametre değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. TiO_2 miktarının artması yüzeyde hızlı kristallenme ile sonuçlanmıştır. TiO_2 çözeltisinin yeterli karışmaması veya seyreltildiği etanolun hızlı buharlaşması bunun sebebi olarak gösterilebilir.

3.4.2.4. Aktif tabakayı meydana getiren P3HT:PCBM karışımının konsantrasyonunun değiştirilmesi

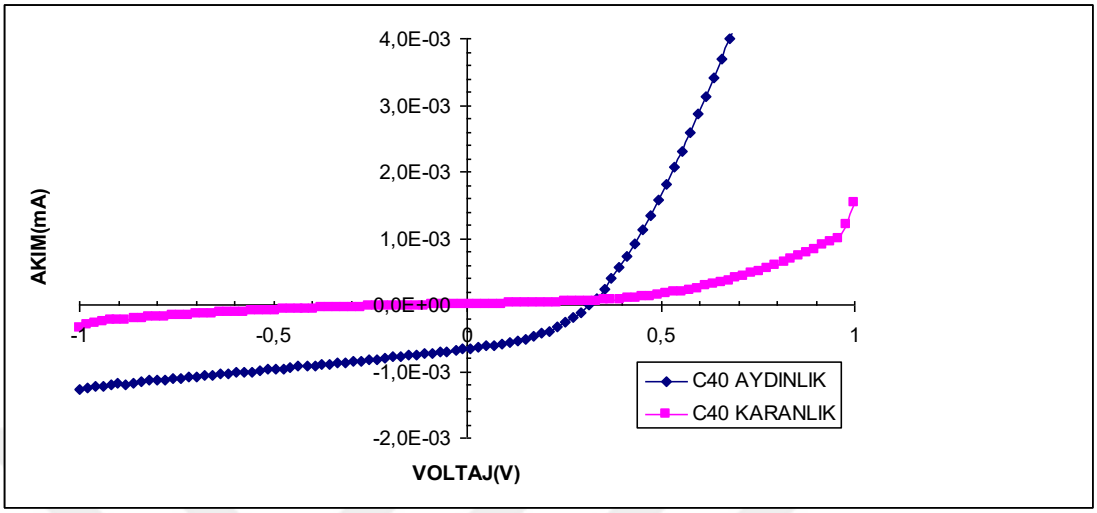
Daha önce gösterilen ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili örneklerinde P3HT:PCBM konsantrasyonu için 12mg:8mg oranı kullanılmıştır. Bu kısımda 1ml klorobenzen içindeki P3HT:PCBM konsantrasyonu arttırılarak 17,5mg:14mg kullanılmaktadır.

Tablo 3.5. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili için konsantrasyon arttırılması ile elde edilen fotovoltaik parametre değerleri

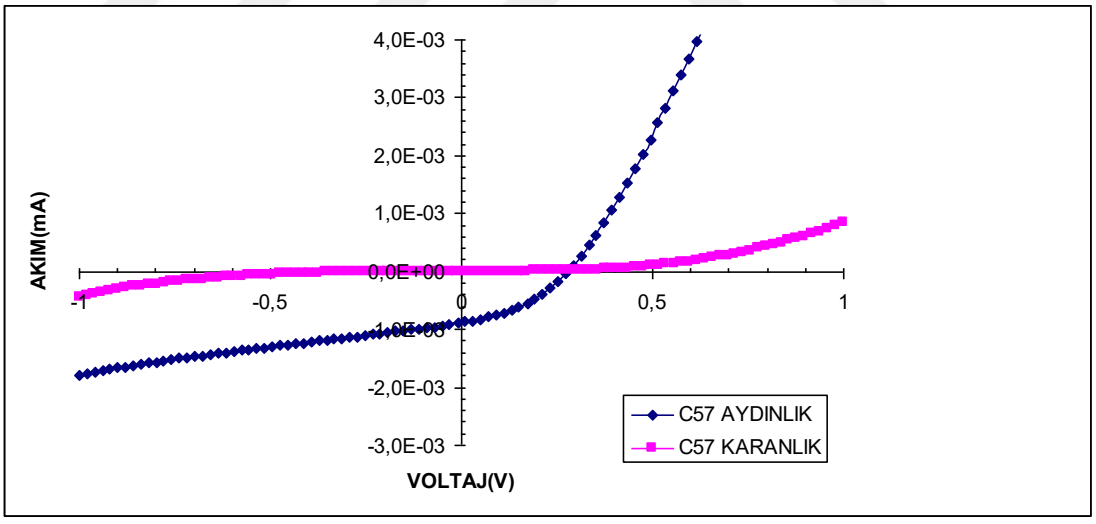
Pil No:	I_{SC} (mA) ısıl işlem görmemiş	V_{OC}(V)	I_{SC} (mA) ısıl işlem görmüş	V_{OC} (V)	Verim (η)	FF
C40	0,40	0,35	0,65	0,35	0,92	0,39
C57	0,46	0,31	0,87	0,29	0,97	0,37

Daha önce 1:0,6 ağırlık oranında hazırlanan P3HT:PCBM karışımı ile üretilen invert güneş pillerine ait fotovoltaik parametreler Tablo 3.2'de verilmiştir. Tablo 3.5'de görüldüğü gibi 1:0,8 ağırlık oranında hazırlanan P3HT:PCBM karışımının bulunduğu invert güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri değerlerinde bir artış gözlemlenmemiştir. Daha önce çalışılan konsantrasyona oranla sadece akım değerinde artış gözlemlenmiştir. P3HT:PCBM oranının artmasıyla kısa devre akımının artması beklenen bir durumdu. Şekil 3.26.a ve Şekil 3.26.b'de üretimden

sonra tavlama işleminin de uygulandığı iki güneş pili için karakteristik I-V eğrileri verilmektedir.



Şekil 3.26.a. Üretimden sonra tavlama işleminin de uygulandığı ve aktif tabaka konsantrasyon miktarının arttırıldığı güneş piline ait karakteristik I-V eğrisi



Şekil 3.26.b. Üretimden sonra tavlama işleminin de uygulandığı ve aktif tabaka konsantrasyon miktarının arttırıldığı güneş piline ait karakteristik I-V eğrisi.

Her iki pil de ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au mimarisinde olup aktif tabakanın konsantrasyonun artması pilin kararsızlığını değiştirmemiştir. Her iki pil de yaklaşık 3,5 dakikada kararlı hale gelmiştir.

3.4.2.5. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapısına BCP tampon (buffer) tabakasının yerleştirilmesi

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş pili örneklerinde gözlenen kısa devre akımındaki negatifliği ve kararsızlığı engellemek için buffer tabaka olarak BCP kullanılmıştır. Daha önceki bölümlerde BCP'nin genel özellikleri ve güneş pilindeki kullanımı hakkında bilgiler verilmişti.

Bu kez ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au invert mimarisinde güneş pilleri oluşturulmuştur. ITO yüzeyi üzerine 1000 rpm devir hızında 60 saniyede TiO_2 kaplandı ve kül fırında 450ºC'de 30 dakika boyunca tavlandı. Bir gün önceden P3HT:PCBM (25mg:20mg) 1000 µl klorobenzen içerisinde ve 3 mg BCP 1000 µl klorobenzen içerisinde çözülmesi için manyetik karışıtırıcı üzerinde ışık görmeyecek şekilde karıştırılmaya bırakıldı. Bir gece karışan çözeltiler kaplama işlemi için glove box içerisine alındı ve ITO/TiO_2 yüzeyi üzerine 1500 rpm'de 20 saniye 2000 rpm devir hızında 40 saniyede kaplandı. Ardından aktif tabaka P3HT:PCBM 800 rpm devir hızında 60 saniyede kaplandı ve üst elektrot olarak Au kullanıldı. Hazırlanan piller ölçüm işlemleri için tekrar glove box içerisine konuldu.

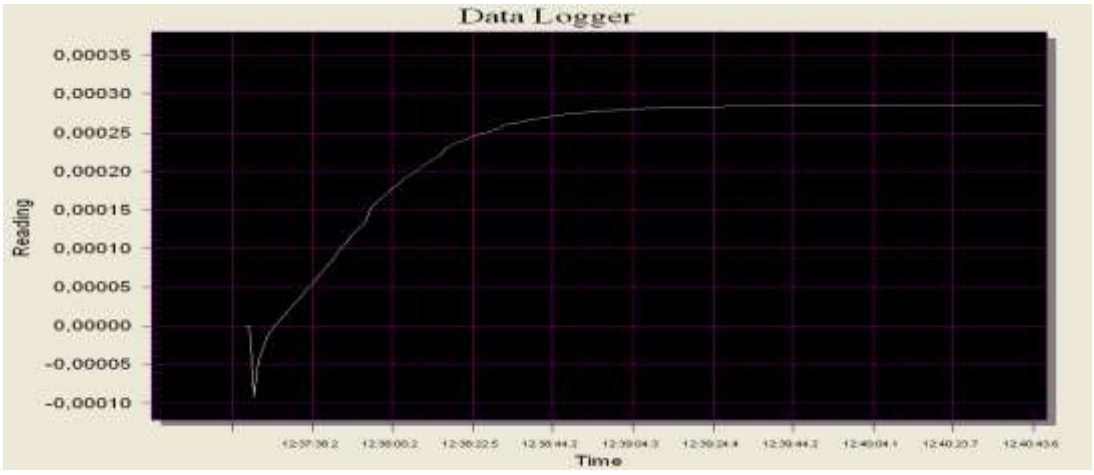
Üretilen invert yapıdaki güneş pillerinin akım-gerilim karakteristik ölçümleri alındı ve akımın zamana bağlı değişimi incelendi. Hem BCP katılarak hem de BCP olmadan hazırlanan örnekler için fotovoltaik parametre sonuçları Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. BCP'li ve Bcp'siz güneş pilleri için elde edilen fotovoltaik parametreler

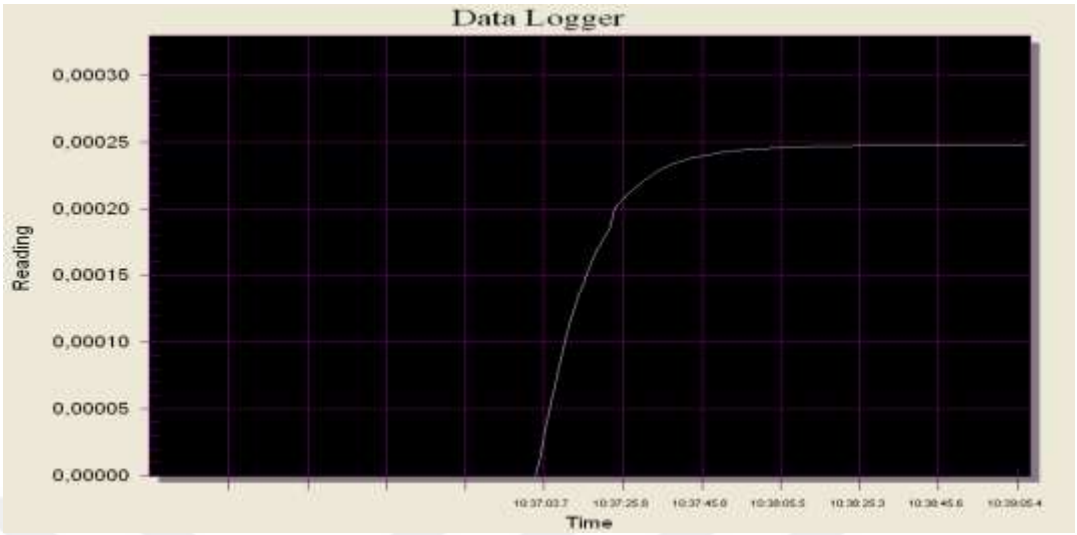
Pil No:	I_{SC} (mA) ısıl işlem görmemiş	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA) ısıl işlem görmüş	V_{OC} (V)	Verim (η)	FF
C55(BCP'li)	0,30	0,19	0,39	0,11	0,15	0,33
C57(BCP'siz)	0,46	0,31	0,87	0,29	0,97	0,37

ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au mimarisinde hazırlanan güneş pillerinde, BCP materyali hole engelleyici tabaka olarak görev almaktadır. Buradaki amaç TiO_2'in değerlik bandına hareket edecek hollerin engellenmesidir. Normal ve invert yapılı organik pil geometrilerinde BCP'nin yapıya eklenmesi ile ITO elektrota hollerin geçişini engelleyerek elektrot ile aktif tabaka arasındaki rekombinasyonu

engellediğinden elektrota ulaşan yük taşıyıcıların artmasını sağlar. Bu nedenle öncelikle fotovoltaik parametrelerin artması beklenebilir. Ancak üretilen pilde bu gözlenememekle ve BCP'li invert güneş pilleri BCP'siz invert güneş pillerine göre daha düşük pil verimliliği sergilemiştir. Buna neden olarak kaplanan BCP filminin kalın olması gösterilebilir. Çalışmada pilin fotovoltaik özelliklerin araştırılmasından çok BCP'nin gözlenen negatif akımın ve kararsızlığın araştırılmasına odaklanıldığından bu konuya ağırlık verilmiştir. Şeki1 3.27 ve Şekil 3.28'de BCP'li ve BCP'siz invert güneş pillerinin akım zaman değişimini vermektedir. Görüldüğü gibi BCP'siz invert güneş pili foto akımı büyük negatif değerlerden başlamakta ve yaklaşık üç dakikada kararlı hale gelmiştir. Oysa BCP'li güneş pili negatif akım değeri göstermemiş ve bir dakika gibi süre içinde kararlı hale gelmiştir. TiO_2 filmi ile aktif tabaka arasına BCP'nin yerleştirilmesi ile negatif akımın yok olması bulk yapı içinde bulunan ve normal pil yapısında çalışan ITO/P3HT:PCBM/Au şeklindeki yerel bölgelerin BCP tarafından engelenmiş olduğunu gösterir. Bu engelleme iki şekilde olmaktadır. Birincisi aktif tabakanın ITO'ya teması BCP tarafından engellenmekte, ikincisi ve en önemlisi negatif akımı oluşturan holleri BCP tarafından engellenmesidir. Çünkü BCP hole engelleyici materyal olarak bilinmektedir [60]. Böylece bu yöntemle I-V karakteristiğinde gözlenen negatif akımın normal pil yapısındaki yerel bölgelerden kaynaklandığı öngörüsü doğrulanmış olmaktadır. Ancak kararsızlığın azalmakla birlikte hala devam etmesi hala araştırmanın devamını gerektirmektedir.



Şekil 3.27. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au (C57) güneş piline ait akım–zaman grafiği



Şekil 3.28. ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au (C55) güneş piline ait akım–zaman grafiği

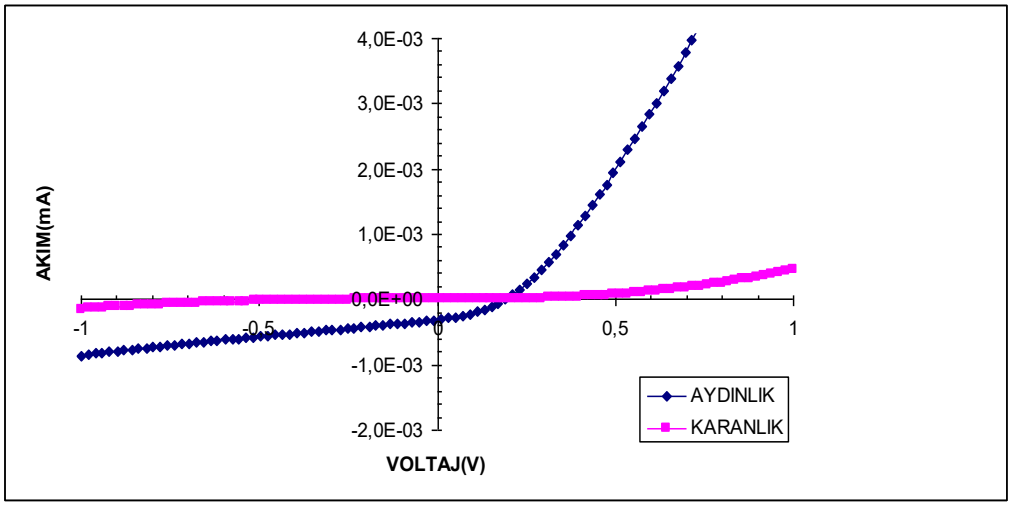
Bu nedenle, BCP'nin kararlığı ne ölçüde etkilediğini anlamak adına farklı BCP konsantrasyonlu piller üzerine çalışmalar yapılmıştır.

ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au geometrisinde güneş pilleri üretildi. Üretim aşaması yukarıda bahsedilen ile aynı olup BCP konsantrasyonu farklı olan örnekler hazırlanmıştır. Daha önce kullanılan 3 mg BCP, 1000 µl konsantrasyon miktarı sabit tutuldu. Bu çözelti miktarı yarıya düşürülerek 1,5 mg BCP 1000 µl klorobenzen ile seyreltildi. Her iki çözeltide bir gece karanlık ortamda manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakıldı. Bu iki konsantrasyon sonucunda elde edilen güneş pillerine ait fotovoltaik parametre sonuçları Tablo 3.7'de veilmektedir.

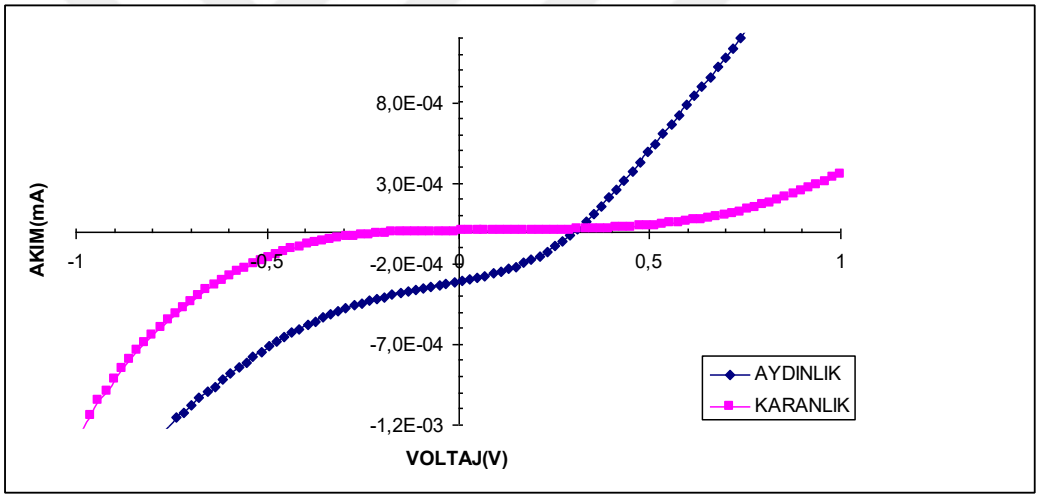
Tablo 3.7. 1,5 mg BCP miktarı 1000 µL klorobenzen ile çözünmüş karışımdan üretilen A6 numaralı ve 3 mg BCP miktarı ile 1000 µL klorobenzen ile çözünmüş karışımdan üretilen C55 numaralı güneş piline ait fotovoltaik parametre değerleri

Pil No:	ISC (mA) ısıl işlem görmemiş	VOC (V)	ISC (mA) ısıl işlem görmüş	VOC (V)	Verim (η)	FF
A6 (1,5mg)	0,31	0,35	0,43	0,27	0,48	0,33
C55(3mg)	0,30	0,19	0,39	0,11	0,15	0,33

Her iki güneş pilline de ait akım zaman eğrileri Şekil 3.29.a ve Şekil 3.29.b'de verilmiştir.



Şekil 3.29.a C55 numaralı güneş piline ait akım-zaman karakteristik eğrisi



Şekil 3.29.b A6 numaralı güneş piline ait akım-zaman karakteristik eğrisi

BCP miktarının artması ile ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au yapılı invert güneş pilinde normal pil davranışı neredeyse hiç gözlenmedi. İnvert yapıda hem normal pil gibi çalışmayı engellemek hem de fotovoltaik parametrelerin iyileşmesi istenirse en uygun konsantrasyonun 1000 µl klorobenzende 1,5 mg BCP olduğu söylenebilir. Ancak bu parametrelerin tümü için gerçek bir optimizasyon çalışması yapmak gerekir. Bu çalışmada amaç kararsızlık ve negatif akımın olası nedenleri araştırıldığından, optimizasyon işlemlerine girilmedi ve optimizasyon çalışmaları daha ileri ve ayrıntılı çalışmalara bırakıldı.

Hem BCP'li hem de BCP'siz yapıdaki güneş pilleri için üretimden sonra uygulanan tavlama işlemi ile örneklerinin tümünde başlangıç akım değerlerinin pozitiften başladığı görülmüştür. Yani invert yapı baskın durumdadır. Tavlama işleminden önce pillerdeki normal pil gibi çalışma şekli ITO/P3HT:PCBM/Au oluşumlarından kaynaklanmaktadır. Tavlama etkisiyle bu oluşumlar azalmış olmalı ki negatif akım değeri gözlenmemiştir. Bu da ITO/P3HT:PCBM temas yüzeylerinin azaldığını göstermektedir. En önemlisi BCP HBL (hole engelleyici materyal) olarak görev aldığından normal pil gibi çalışırken ITO'ya yönelmiş holleri büyük ölçüde bloke etmiştir. Bu da BCP li invert pillerde daha az negatif akım oluşmasına veya hiç negatif akım oluşmamasına atfedilen ikinci bir önemli nedendir.

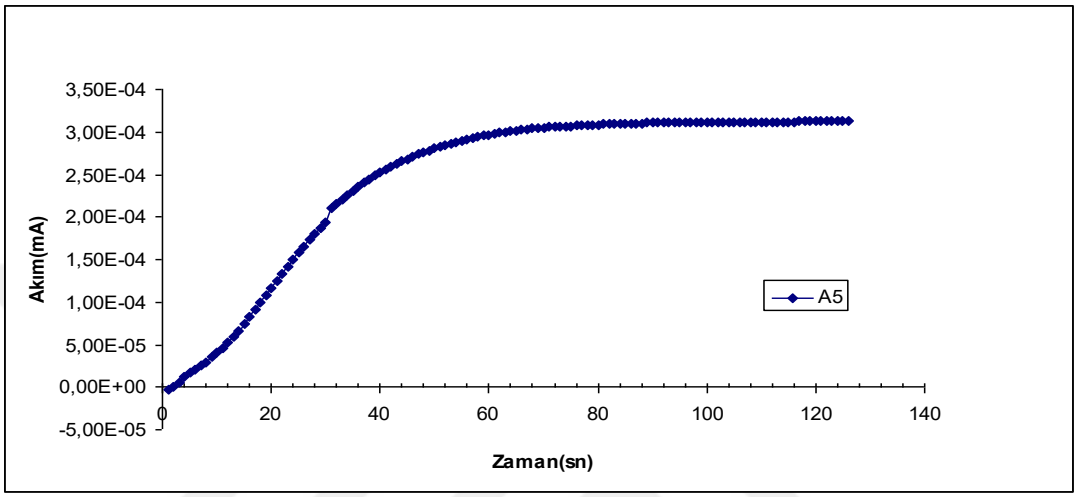
3.4.2.6. ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au invert yapısına PEDOT:PSS tampon (buffer) tabakasının eklenmesinin kararsızlığa etkisi

ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au tüm konsantrasyonlar ve kaplama prosedürleri aynı kalıp sadece yapıya PEDOT:PSS tabakasının eklenmesi ile kararsızlığın değişimini gözlemlemek adına yapılan ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au yapısındaki invert güneş pili için fotovoltaik parametre sonuçları Tablo 3.8'de verilmiştir. Diğer tüm katmanlar gibi PEDOT:PSS tabakası da glove box içerisinde spin kaplama tekniği ile kaplanmıştır. PEDOT:PSS 2000 rpm devir hızında 60 s'de kaplanmıştır. Bu tampon tabaka kaplandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra glovebox içerisindeki hot plate üzerinde 20-30 dk boyunca 140ºC sıcaklıkta tavlanmıştır. Au elektrodu da kaplandıktan sonra glove box içerisinde karakteristik ölçümler alınmıştır.

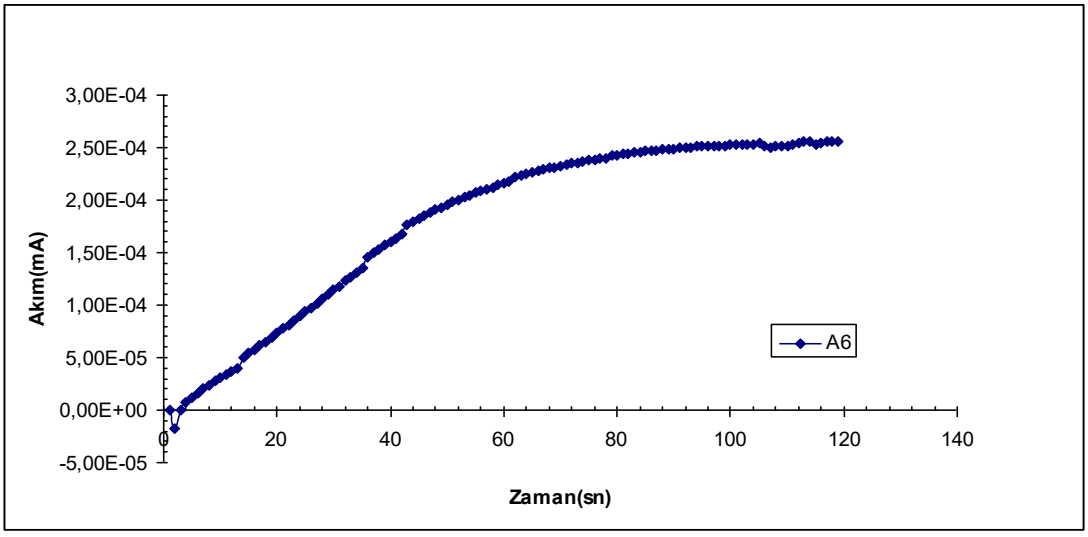
PEDOT:PSS, ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au pil geometrisine sahip yapı içerisinde hole iletim-elektron engelleme tabakası olarak görev almaktadır.

Her iki pil için de yapılan zamana bağlı ölçümde kararsızlığın önlenemediği görülmektedir. (Şekil 3.30, Şekil 3.31) BCP'in yapıda olması daha önce de tartışıldığı gibi normal pil gibi çalışma durumunu ortadan kaldırmıştır ancak PEDOT:PSS'in yapıda bulunması kararsızlığı değiştirmemiştir. Bu etkilenme elektron ve hol transfer ortamlarını elektrotlara daha fazla sayıda serbest yük taşınımından kaynaklanmaktadır. Sadece BCP içeren invert pilde akımın kararlılık

süresi yaklaşık 2 dakika iken BCP ve PEDOT:PSS katmanı içeren örnekte akım yaklaşık bir dakikalık sürede kararlı hale gelmiştir. Ancak kısa devre akımında gözlenen kararsızlık hala devam etmektedir. Fotovoltaik parametrelerin iyileşme eğiliminde olması PEDOT:PSS'in hole iletim tabakası olarak görevini yerine getirdiğini açıkça göstermektedir (Tablo 3.8).



Şekil 3.30. ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au yapılı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği

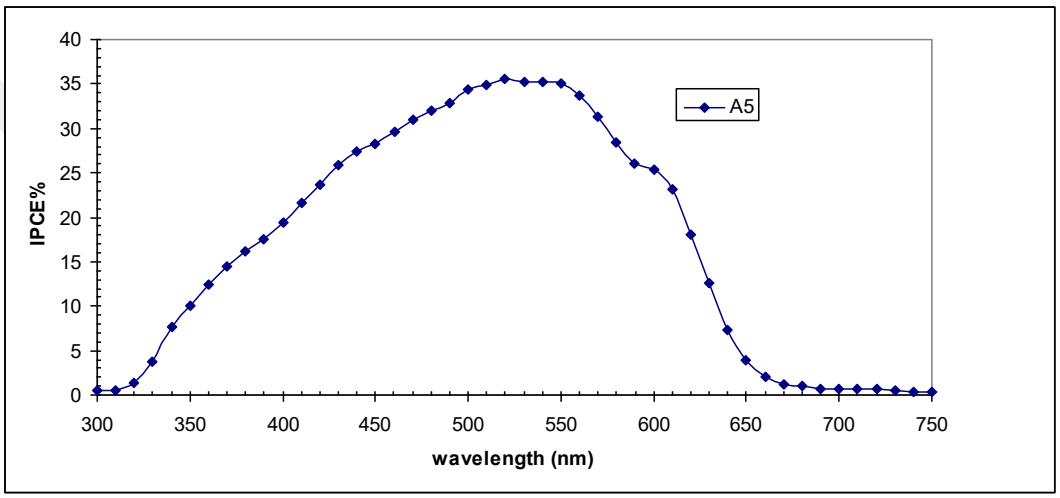


Şekil 3.31. ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au yapılı invert güneş piline ait akım-zaman grafiği

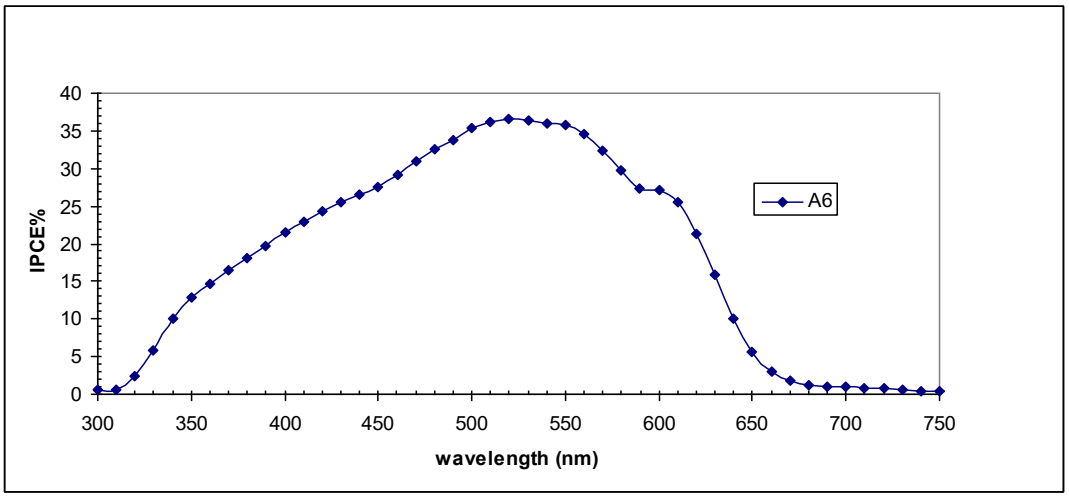
Tablo 3.8. A5 numaralı ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au, A6 numaralı ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au yapısında üretilen invert güneş piline ait fotovoltaik parametreler

Pil No:	I_{SC} (mA) ısıl işlem görmemiş	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA) ısıl işlem görmüş	V_{OC} (V)	Verim (η)	FF
A5	0,36	0,41	0,48	0,35	0,64	0,35
A6	0,31	0,35	0,43	0,27	0,48	0,33

A5 ve A6 numaralı güneş pillerine ait IPCE ölçüm sonuçları Şekil 3.32.a ve Şekil 3.32.b'deki grafiklerle verilmektedir.



Şekil 3.32.a. ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au yapısının IPCE grafiği



Şekil 3.32.b. ITO/TiO_2/BCP/P3HT:PCBM/Au yapısının IPCE grafiği

Her iki IPCE spektrumuna bakılacak olursa iki güneş pilinin de hemen hemen aynı kuantum verimine sahip oldukları görülmektedir.

3.4.2.7. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapısındaki üst elektrodun değişikliği

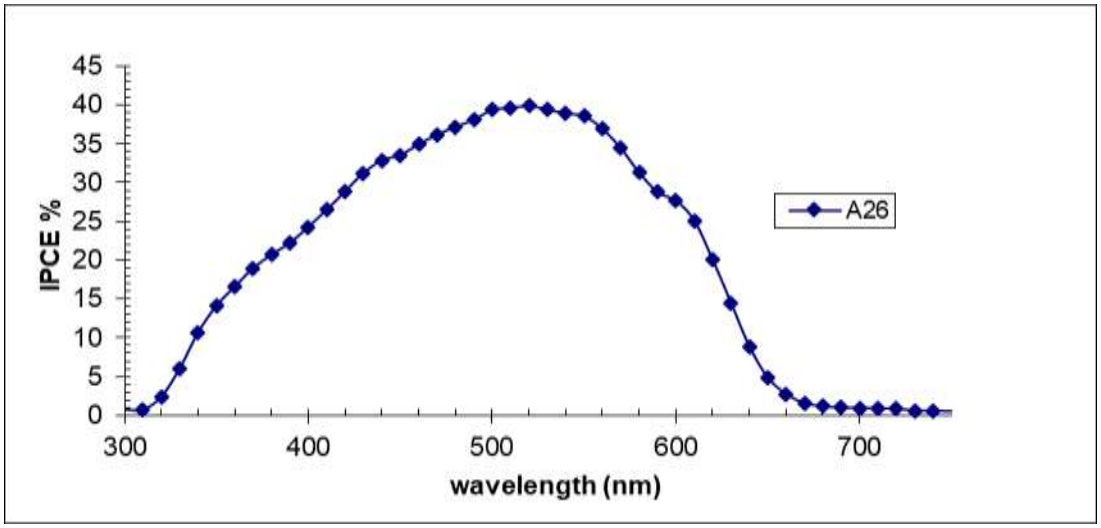
Çalışmanın bu kısmnında ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au mimarisinde üretilen invert güneş pillerinde fotovoltaik parametreleri iyileştirmeyeceği iş fonksiyonlarından bilinmekle birlikte kararsızlığın üst elektrotun cinsi ile ne derece ilgili olduğunu görmek için üst elektrot için farklı metaller kullanılmıştır. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Al ve ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Ag mimarisindeki pillerin üretimi gerçekleştirildi. Üç farklı yapıdaki pillerin tüm hazırlık aşamaları ve konsantrasyon miktarları sabit tutulup sadece üst elektrot değiştirilmiştir. AM 1.5 standart koşulları ile 100 mW/cm^2 şiddetindeki ışık altında akım-gerilim karakteristik ölçümleri alınmıştır. (Tablo 3.9)

Üst elektrodun değiştirilmesi akımın zamanla değişen kararsızlığı hiçbir şekilde etkilememiştir. Aksine referans ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au pil mimarisindeki ölçüm sonuçlarına göre daha düşüktür. Bu geometride hazırlanan invert güneş pilleri için beklendiği gibi en uygun üst elektrodun Au olduğu görülmüştür.

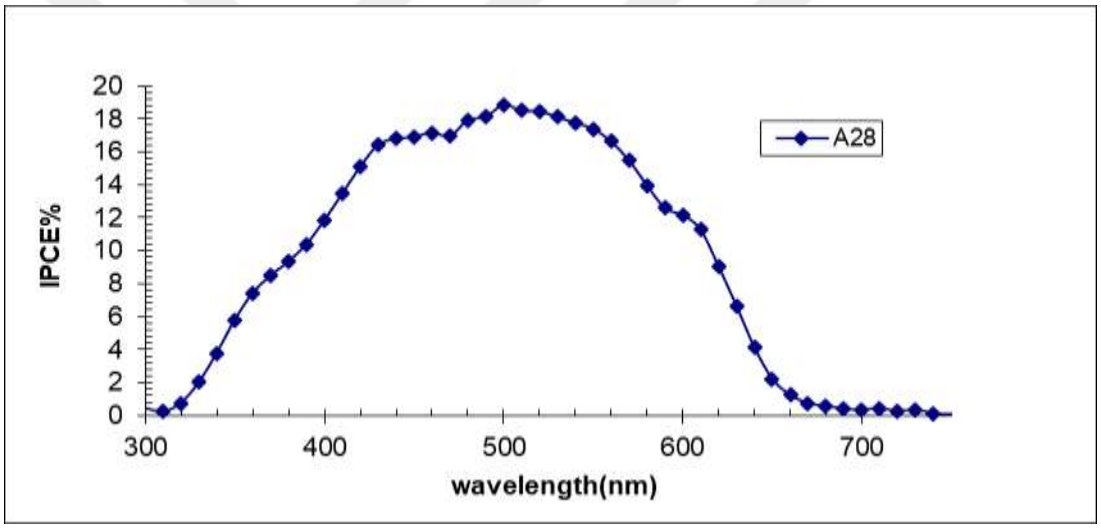
Tablo 3.9. Üç farklı elektrodun varlığında üretilen invert güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri

Pil No:	V_{OC} (V)	I_{SC} (μA)	Verim (η)	FF	Elektrot
L4	0,23	136	0,1	0,26	Al
A28	0,23	290	0,21	0,26	Ag
A26	0,53	470	1,11	0,37	Au

Bütün pillerde Voc'nin düşük olması dikkat çekicidir. Bu Voc'nin düşüklüğü elektrotların iş fonksiyonları arasındaki farkın düşük olmasına atfedilmektedir. Yine de Tablo 3.9'da görülen Au elektrodun iş fonksiyonu ve ITO elektrodun iş fonksiyonu arasındaki fark diğerlerine göre fazla olduğundan bu mimaride çalışılan güneş pili uygulaması için en verimli elektrodun Au olduğu UV karakterizasyonu bölümündeki Şekil 3.12'de verilmiştir. Elektronların ve hollerin en verimli şekilde elektrotlarda toplanması için elektrot seçiminin iyi olması gerekmektedir. Şekil 3.33.a ve Şekil 3.33.b'deki IPCE grafiklerine bakılırsa Au elektrodun kullanıldığı ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert yapılı güneş pili için verim %40, ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Ag pili için verim %18 düzeylerindedir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında Au elektrodu kullanılmaya devam edilecektir.



Şekil 3.33.a. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au invert güneş piline ait IPCE grafiği



Şekil 3.33.b.ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Ag invert güneş piline ait IPCE grafiği

3.4.2.8. Dielektrik ölçüm çalışmaları ve light soaking etkisi

ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert güneş pilinde ilk ışık uygulandığında gözlenen negatif akım ve daha sonra pozitif yönde zamanla değişen akımın olası nedenleri çok yönlü olarak ele alındı. Negatif akımın nedeni ve başlangıçtaki invert akımın çok küçük değerlerden başlaması, bu akımın TiO_2 filmin yüzeyinde var olan bozukluklar nedeniyle aktif tabakanın ITO'ya temas sonucu oluşan yerel ITO/P3HT:PCBM/Au normal pil yapılarından kaynaklandığı gösterilmiştir.

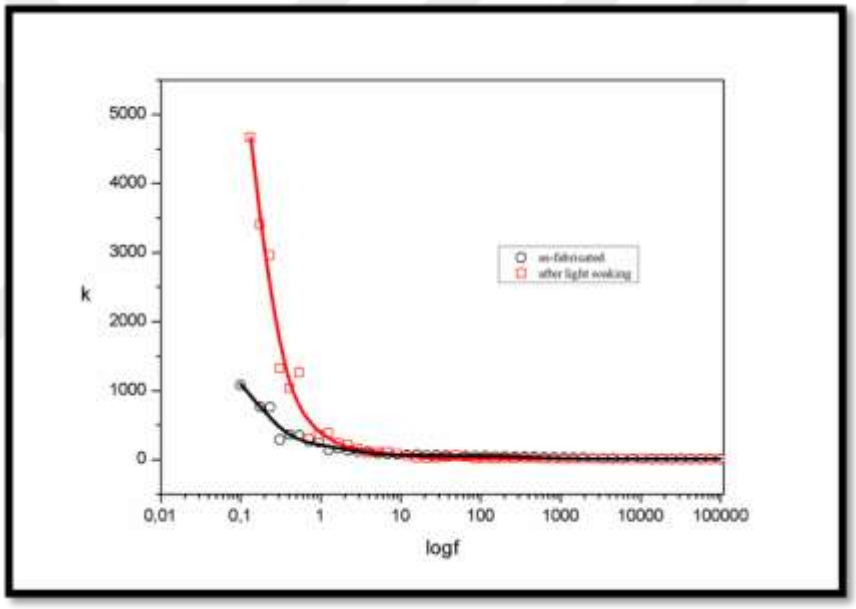
Ancak, akımın kararlı hale gelinceye kadar gözlenen zamanla değişimi invert yapı katmanlarına ait pek çok parametre değiştirilmesine karşı önlenememiştir. Hibrid yapılı güneş pillerinde ve perovskite güneş pillerinde ilk ışık aydınlatılmasındaki light soaking olayı olarak bilinen fotovoltaik parametrelerin kararsizlığı, literatürde bilinen bir davranış biçimidir. Bu davranış biçiminin nedenleri literatürde incelenmiş ve çok farklı fiziksel olaylarla açıklanmaya çalışılmıştır. Sara, Trost ve arkadaşları invert organik güneş pilinde Al:ZnO tabakası kullanarak light soaking olayının ortadan kaldırdıklarını belirtmişlerdir [61-66]. Dazheng ve arkadaşları ITO yerine AZO (Aliminyum dopped Zinc Oxide) kullanmışlardır. Aktif tabaka ile AZO arasına 5 nm'lik Ca tabakası yerleştirerek light soking olayını önlediklerini ifade etmişlerdir [66]. Xiaofan ve arkadaşları perovksit yapılı güneş pillerinde light soaking olayının tuzak esaslı rekombinasyonundan kaynaklandığını ve aydınlatma ile bu tuzakların doldurulduğunu öne sürmüşlerdir [64]. Wedio Xu ve arkadaşları invert organik güneş pillerinin üretimi sırasında ITO'da soğurulmuş oksijenin light soaking olayına neden olduğunu öne sürmüşlerdir [63]. J.symonewitz ve arkadaşları invert yapılı organik güneş pillerinde light soaking olayının ışığın dielektrik etkisi olduğunu belirtmişler ve bu olayın aktif tabaka ile metal oksit ara yüzeyinde dipollerin ışıkla arttığını öne sürmüşlerdi [62]. Çalışmalarında elektron transfer ortamı olarak ZnO (Zinc Oxide) kullanmışlardı. Dielektrik relaksasyon deneyleriyle ETL ile PCBM arasındaki dipollerin Light soaking etkisi ile arttığını böylece PCBM ile ZnO arasındaki ara yüzeydeki elektronların enerji bariyerinin azaldığı ve daha fazla elektronun metal oksit tabakasına transfer olduğunu göstermişlerdir.

Literatürde yapılan bu çalışmanın ışığında ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Al invert pilinde ilk ışık uygulandığında oluşan foto akımın zamana bağlılığı Light soaking etkisinden kaynaklanabileceği düşünülürek, üretilen güneş pillerinin ışık altında tekrarlı IV leri alınmıştır. Bu I-V ölçümlerinden her bir tekrarda güneş pilinin ışık altında kalmasının pilin daha kararlı hale getirdiği gözlendi.

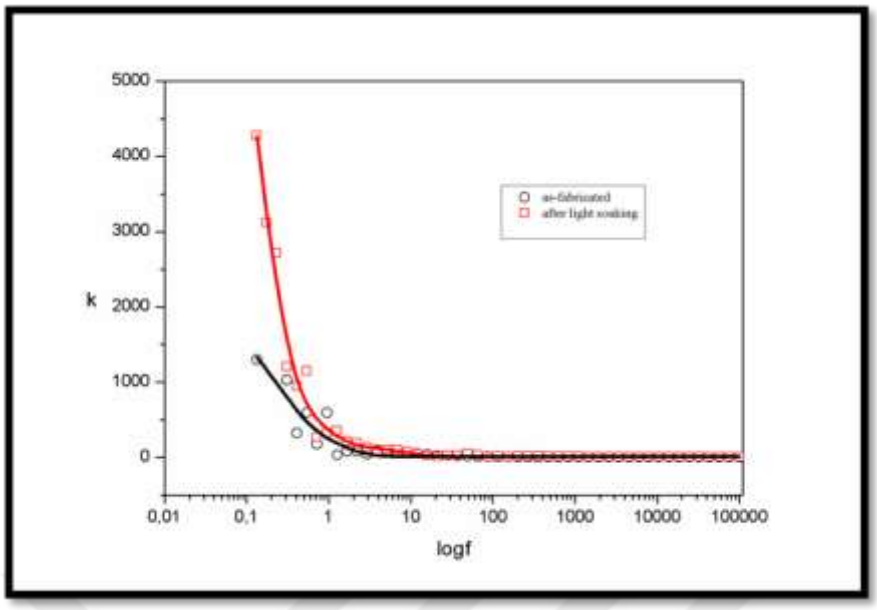
Bu gözlemden ve liteatürden hareketle kararsızlığın Light soaking etkisi ile oluştuğu öngörülmüştür [62]. Bu öngörünün doğrulanması için üretilen invert güneş pillerinin ışık görmeden önce ve ışık gördükten sonra, iki metal arasındaki etkin paralel sığaları (Cp) frekansa bağlı olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerden iki metal arasındaki etkin reel dielektrik sabiti hesaplandı. Sığa ölçümleri için ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au

güneş pilleri ayrıca üretilmiştir. Daha önce anlatılan kaplama prosedürleri ve tüm üretim aşamaları C49, L9 ve L10 numaralı piller için aynıdır.

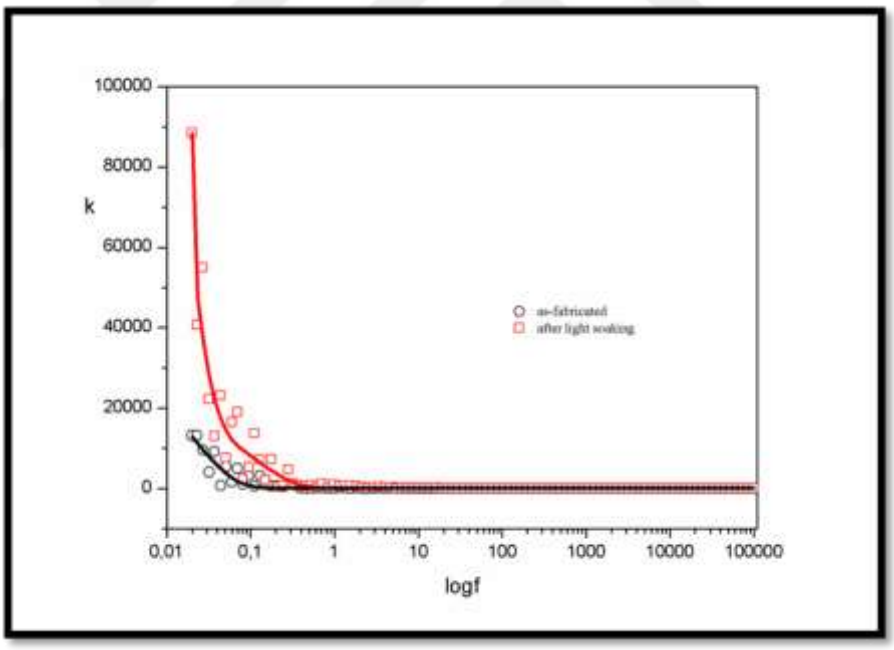
Light soaking çalışması için üretilen C49, L9 ve L10 pilleri üretimden hemen sonra elektrotlar arası etkin Cp değerleri frekansa bağlı olarak ölçülmüştür. Daha sonra bu piller glove box içerisinde 5 dakika süre ile AM 1.5 standart koşullarındaki (100 mW/cm^2) ışık altında tutuldu. Işık altında tutulan bu pillerin tekrar Cp'leri ölçüldü. Bu ölçümlerden elde edilen etkin reel dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimleri Şekil 3.35, Şekil 3.36 ve Şekil 3.37'de verilmiştir.



Şekil 3.35. C49 numaralı pil için dielektrik ölçüm grafiği



Şekil 3.36. L10 numaralı pil için dielektrik ölçüm grafiği



Şekil 3.37. L9 numaralı pil için dielektrik ölçüm grafiği

Bu üç pile ait etkin dielektrik sabitinin frekansa bağlı değişimlerinde görüleceği gibi statik bölgeye yakın düşük frekansalarda yüksek etkin dielektrik sabiti, yüksek frekansalara gittikçe düşük frekansa göre hemen hemen değişmeyen bir davranış sergilemektedir. Frekans artıkça dielektrik sabitinin düşmesi dipolar yapının

beklenen davranışıdır. Işık görsün ya da görmesin çok düşük frekanslarda dielektrik sabitinin birden artması bu frekanslarda harekete geçip dış alanla yönlendirilen dipollerin sayısının çok daha fazla olduğunu göstermektedir. İki elektrot arasındaki yapıda, bilayer (iki katmanlı) formunda TiO_2 ve P3HT:PCBM filmi bulunduğundan, dielektrik sabitine her iki ortamdaki dipoller ayrı ayrı katkı getirmektedirler. Güneş pilleri 5 dakikalık sürede ışık altında tutulduktan sonra bu düşük frekans bölgesindeki dielektrik sabitinin 5 kat birden arttığı görülmektedir. Yani ışık etkisi ile dielektrik polarizasyon önemli ölçüde artmaktadır. Bu artış güneş pillerinin ışık altında I-V ölçümü sırasında kısa devere akımının zamanla değişimin nedeni olarak ortaya çıkmıştır. Işık etkisi ile dipollerin artması ile foto-akımını artırması bu dipollerin elektron transfer ortamına daha çok elektronun transferine yol açtığı anlamına gelmektedir.

J. Symoneowitz ve arkadaşları ITO/MoO_3/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapısında elektron transfer ortamı olarak ZnO kullanmışlardı. Gözlenen light soaking etkisini ZnO/PCBM arayüzeyinde ışık etkisi ile oluşan dipollerin arayüzeydeki elektrik alanı güçlendirmesi ve ZnO ve PCBM arasındaki iş fonksiyon farkını azaltması olarak öne sürmüşlerdir [62]. ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Al yapısında ışık etkisi ile statik bölge sınırında etkin dielektrik sabitinin artması bu öngörüyü doğrulamaktadır. Böylece, ışık altında iken belli bir süre için foto akımın artarak kararlı hale gelmesi zamanla artan bu ara yüzey dipollerinden ötürü TiO_2/PCBM temas yüzeyinde elektron bariyerini değiştirmekte ve azalmaktadır. Böylece foto akım zamanla artarak kararlı hale gelmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fotovoltaik etkinin ilk keşfedildiği 1839 dan bu yana güneş pillerinin kullanılan ışığa duyarlı aktif tabakanın seçiminde, pil mimarisinde ve üretim teknolojisinde çok önemli gelişmeler gözlenmiştir. Organik güneş pilleri inorganik güneş pillerine göre daha düşük verimlere sahip olmalarına karşın üretilmeleri kolay ve ucuz olmaları nedeni ile gelecekte ticarileşmesinde büyük şansının olduğu açıktır. Organik güneş pillerinin çevre etkilerine karşın duyarlı olmaları nedeni ile özel kapsülleme teknikleri ile çevre koşullarından izole edilmeleri gereklidir. Pratik kapsülleme tekniklerinin geliştirilmesi organik güneş pillerinin kullanılım olanaklarını genişletecektir. Özellikle Al katodlu organik güneş pillerinde, Al katodun oksidasyonu, cihazın havaya karşı olan duyarlılığını artırmakta ve ITO yüzeyine kaplanan PEDOT:PSS'in asidik doğası gereği elektrot yüzeyini aşındırmaktadır. Bu sorunu çözmek adına araştırmacılar, araştırmalarını daha yüksek iş fonksiyonlu ve çevre koşullarına daha dayanıklı bir metal olan Au ve Ag gibi elektrota sahip invert (ters yapılı) cihazlara yönlendirmektedirler.

Bu çalışmada, ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert hibrid güneş pilleri üretilmiştir. Bu güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerinin iyileştirilmesi konusunda çalışmalar yapılmıştır. Özellikle bu güneş pilinin ilk ışık uygulandığında foto akımda gözlenen negatiflik ve tepkideki gecikme şeklinde ortaya çıkan kararsızlık ve fotovoltaik parametrelerin iyileştirilmesi bu çalışmanın ana konusunu oluşturmuştur.

Bu bağlamda, ITO/TiO_2/P3HT:PCBM/Au yapılı invert güneş pili üretilerek fotovoltaik parametreleri ölçülmüştür. En yüksek parametreli güneş pilinde 1,11 düzeyinde güç dönüşüm verimi ve %40 düzeyinde dış kuantum verimi elde edilmiştir. Pillerde ilk ışık uygulama sırasıda gözlenen negatif akım ve akımın zamana bağlı değişim için hazırlanan farklı güneş pilleri üzerinde bir dizi deney yapılarak, negatif akım ve pozitif yönde zamanla değişen akımın olası nedenleri çok yönlü olarak ele alınmıştır.

TiO_2 filminin yüzey morfolojisinin AFM ile yapılan incelemede yüzey üzerinde yüksek sıcaklıkta (450 ºC) tavlama etkisi ile oluşan çatlaklar ve çukurların olduğu gösterilmiştir. Bu çukur ve çatlaklar boyunca aktif tabaka doğrudan ITO ya temas ettiğinden bu temas noktalarında ITO/P3HT:PCBM/Au normal güneş pilcikleri oluşmaktadır. Bu negatif akımın TiO_2 filminin kalınlığının artırılması, TTIP konsantrasyonunun artırılması, aktif tabaka ile TiO_2 filmi arasına elektron transfer tabakası olarak BCP'nin yerleştirilmesi ile değişimleri gözlenmiştir. TTIP konsantrasyonunun artırılması ve BCP'nin kullanılması ile negatif akımın azaldığı ve hatta önlendiği gözlenmiştir. Bu gözlemler negatif akımın yapı içindeki normal yapıdaki ITO/P3HT:PCBM/Au pilciklerinden kaynaklandığı öngörümüzü doğrulamıştır.

Ancak bütün bu etkenler ilk ışık uygulanmasında oluşan foto akımın zamanla değişim gösterip sonradan kararlı hale gelmesi özelliğini değiştirmemiştir. Bu etkenlere ek olarak aktif tabaka ile Au elektrot arasına hol transfer ortamı olarak PEDOT:PSS yerleştirilmiştir. Hem BCP hemde PEDOT:PSS'nin kullanılması kararlılık süresini azaltmakla birlikte kararsızlık devam etmiştir. Ancak bu transfer tabakaların eklenmesi fotovoltaik parametrelerin iyileşmesini sağlamıştır. Bu transfer tabakaların en uygun kalınlığı için ayrıca bir optimizasyon çalışmasının yapılması gereklidir. Bu çalışmalar daha ileri araştırma olarak sonraya bırakılmıştır.

Karasızlığın aktif tabaka ile metal elektrot arasındaki geriye dönük bir rekombinasyondan kaynaklanmış olabileceği öngörülerek farklı elektrotların kararsızlığa etkisi araştırılmıştır. Bunun için Au elektrot yerine farklı iş fonksiyonlu metaller (Al ve Ag) kullanılmıştır. Al ve Ag elektrotlu invert piller de kararsızlığı göstermişlerdir.

Tüm bu çalışmalar sonucunda foto akımda ışığın ilk uygulandığında gözlenen kararsızlığın nedeni ile ilgili olarak, TiO_2 ve aktif tabakada ışık etkisi ile değişen fiziksel özellikler üzerine yoğunlaşılmıştır. P3HT:PCBM'e dayalı normal yapılı organik güneş pillerinde ışık altında foto akımda bir kararsızlığın gözlenmiyor olmasının bilinmesinden dolayı kararsızlığın TiO_2'in ışık etkisi ile değişen bir fiziksel özelliğinden kaynaklanabileceği ön görülerek öncelikle dielektrik özeliklerin ışık duyarlılığı test edilmiştir. Bu bağlamda öncelikle ITO/TiO_2/Al

yapısının dielektrik sabitinin ışık duyarlılığı ölçülmek istendi ancak TiO_2 filmi üzerinde oluşan kılcal çatlaklar ITO ve Al arasında kısa devre yaptığından istenen kondansatör yapısı oluşturulamamıştır. Bu nedenle TiO_2/P3HT:PCBM yapısının elektrotlar arası etkin C_p'leri frekansa bağlı olarak ölçülerek iki eklektrot arasındaki etkin reel dieletrik sabiti hesaplanmıştır. Bunun için güneş pilleri Glove box içinde güneş simülatörüne maruz bırakılmadan önce C_p'leri ölçülmüştür. Daha sonra 5 dak süre ile solar simülatörde AM 1.5 standardındaki ışık altında tutuldu ve tekrar C_p leri ölçüldü. Bu ölçümlerden pilin geometrisi kullanılarak, etkin dielektrik sabitinin frekans bağımlılıkları ve bu bağımlılık üzerine ışığın etkisi belirlenmiştir.

Güneş pilinin etkin dielektrik sabitinin düşük ferkanslarda yüksek düzeyde frekans bağlılığı ve dipolar polarizasyon varlığı belirlenmiştir. Bu dipolar polarizasyona esas katkı, güneş pili içindeki yüksek düzeyde dipolar yapıya sahip TiO_2'den gelmektedir. Düşük frekanslardaki yüksek düzeydeki dilektrik sabiti bu dipollere statik frekans bölgesinde uygulanan alan doğrultusunda yönelmeleri için daha uzun zaman sağlanmasından kaynaklanmaktadır. 5 dakika standart ışığa maruz bırakılan güneş pillerinde bu frekans bölgesinde ölçülen dielektrik sabitinin ışık görmemiş olana göre çok arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış güneş piline bağlı olarak, 0,1 Hz frekanslarda yaklaşık 4-5 kat düzeylerde olduğu görülmüştür. Bu gözlemlerde güneş pilinin etkin polarizasyonunun ışık etkisi ile artmış olması yapıda dipollerin daha kolay yönlenebilir formunun oluştuğunu ve bir kısım dipollerin aktif hale geldiğini göstermektedir. Foto akımın ışık etksi ile iyileşmesi olayı literatürde bilinen bir fiziksel davranış biçimidir. Özellikle hibrit, invert ve perovskit güneş pillerinde gözlenen ve light soaking olarak adlandırılan bu fiziksel olayı araştırmacılar farklı yapılarda ışığın farklı etkisi ile açıklamaya çalışmışlardır. İlk ışık uygulandığında foto akımın zamanla değişerek artması sonrasında kararlı hale gelmesi güneş pilinin elektron transfer tabakası olarak kullanılan TiO_2 içindeki ve dipollerin zamanla artmasına atfedilmiştir. Işık etkisi ile aktif olan dipollerden TiO_2 ile PCBM ara yüzündeki dipoller, arayüzeydeki elektrik alanı kuvvetlendirmekte ve elektron tarnsferini kolaylaştırmaktadır. Işığın güneş pilinin etkin reel dielektrik sabitini bu denli artırmasının I-V ölçüm sonuçlarına ve tüm fotovoltaik parametrelere etkisinin daha ileri araştırması yapılarak light soaking etkisinin derinlemesine araştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu bağlamda ışık uygulamadan önce ve sonra belli zanman

periyotlarında I-V ölçümleri yapılmalıdır. Ayrıca bu ölçümleri farklı sürelerde ışık uygulama durumları için tekrarlanmalıdır. Bununla beraber farklı dalga boylarındaki ışıkla güneş pilleri ışığa maruz bırakılarak da deneylerin tekrarı yapılmalıdır. TiO_2 yapısının yüksek dipolar yapıya sahip olması güneş pilinin elektrotlar arasına DC alanı uygulayarak, bu alanın yönlendirilmesi sonucu fotovoltaik parametrelerin değişeceği açıktır. Bu değişimin light soaking etkisine benzer bir etkiyi gösterip göstermeyeceği de test edilmelidir.

KAYNAKLAR

[1] Dincer I.Renewable Energy and Sustainable Development: a Crucial Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, **4**, 157-175.

[2] Kaushik S.C., Kothari S., Panwar N. L.,Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: a Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 1513-1524

[3] URL-1: https://www.iea.org/topics/renewables/solar/, (Ziyaret Tarihi: 8 Mayıs 2019)

[4] Bruder I., Organic Solar Cells: Correlation Between Molecular Structure, Morphology and Device Performance, Doctoral Thesis, Max-Planck-Institut fur Festkorper forschung.

[5] Williams R., Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds, *The Journal of Chemical Physics*. 1960, **32**(5), 1505–1514.

[6] Nelson J., The Physics of Solar Cells, 5, The Imperial College Press, England, 2003.

[7] Kumar P., Organic Solar Cells, 1, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca, Raton, London, New York, 2017.

[8] De Boisblanc J., Synthesis and characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells, Senior Thesis ,May **4**, 2010.

[9] URL-2: http://www.gunessistemleri.com/guneshucreleri.php , (Ziyaret tarihi: 9 Mayıs 2018).

[10] Arbouch I.,Karzazi Y., Inorganic Photovoltaic Cells:Operating Principles, Technologies and Efficiencies–Review, *Journal of Materials and Environmental Science*, **5** (5), 2014, 1505-1515.

[11] Bagher A.M.Comparison of Organic Solar Cells and Inorganic SolarCells, International Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2014, **3** (3), 53-58.

[12] Akın S.,Akman E.,Karanfil G.,Sönmezoğlu S.,Organik Güneş Pilleri, *Trakya University Journal of Engineering Sciences*, 2013, 14.

[13] Hamam T. J. K., Organic Solar Cells Based on High Dielectric Constant Materials: An Approach to Increase Efficiency, Western Michigan University, **6**, 2013.

[14] Slaoui A., Inorganic Materials for Photovoltaics Status and Futures Challenges, *E P.J Web of Conferences*, 2017, **148** 00007.

[15] Gratzel M., Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Photo chemistry and Photo biology C: Photochemistry Reviews*, 2003, **4**, 145-153.

[16] URL-3: https://www.nrel.gov/, (Ziyaret tarihi:30 Nisan 2019)

[17] Gratzel M., Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, *Inorganic Chemistry Article*, 2005, **44**, 6841-6851.

[18] Raj V. D., Dye Sensitized Solar Cells, *Mtec Renewable Energy Technologies*.

[19] Agrawal G. D., Vivek K. A., Organic Solar Cells: Principles, Mechanism and Recent Developments, *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 2014, **03-09**, 338-341.

[20] Cheng Y. J., Hsu C. S., Yang S. H., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 5868-5923.

[21] A. Damitha T. Adikaari., D. M. Nanditha M. Dissanayake.,Ravi P. Silva,Organic Inorganic Solar Cells: *Recent Developments and Outlook*, 2014, **16** (6), 1595-1606.

[22] Gregg B. A.,Phys. *Chem. B*, 2003, **107**, 4688–4698.

[23] Frechet J. M. C., Thompson B. C., Polymer/Fullerene Composite Solar Cells, *Angewandte Chemie*, 2008, **47**, 58-77.

[24] Arkhipov V. I., Bassler H., Phys. Status Solidi A, 2004, **201**,1152–1187.

[25] Adikaari A. A. D. T., Dissanayake D. M. N. M., Silva S. R . P., Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells: Recent Developments and Outlook, *International Research Initiative*, 2019.

[26] Güneş S., Neugebauer H.,Sarıçiftçi N.Y.,Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chemical Review*, 2007, **107**, 1324-1338.

[27] Barazzouk S.,Bekale L.,Hotchandani S.,Miyasaka T.,Miyoshi K.,Murakami T.,Sakai N., Solution-Processed tBu4-ZnPc:C61 Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, **55**, 032301-1-032301-6.

[28] Akiyama T., Maruhashi H., Oku T., Suzuki A., Yamasaki Y., Fabrication and Characterization of PCBM: P3HT-based Thin-film Organic Solar Cells with Zinc Phthalocyanine and 1,8-Diiodooctane, *Chemical and Materials Engineering*, 2017, **5**(1), 1-7.

[29] Benten H., Honda S., Nogami T., Ohkita H., Ito S., Improvement of the Light-Harvesting Efficiency in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar

Cells by Interfacial Dye Modification, *Applied Materials and Interfaces*, 219, **1**, 804-810.

[30] Cao G., Li C., Liang Z., Park K., Zhang Q., Wiranwetchayan O.,Xi J., Yang Z., Effects of the Morphology of a ZnO Buffer Layer on the Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells, *Advanced Functional Materials*,2012, **22**, 2194-2201.

[31] Dimitrev O. P., Fedoryak O. M., Grynko D. O., Noskov Y. V., Ogurtskov N. A., Pud A. A., Smertenko P. S., Application of a CdS Nanostructured Layer in Inverted Solar Cells, Journal of Physics D: *Applied Physics*, 2013, **46**, 1- 9.

[32] Cao G., Jiang L., Liang Z., Zhang Q., ZnO Cathode Buffer Layers for Inverted Polymer Solar Cells, *Energy and Environmental Science*, 2015, **8**, 3442-3476.

[33] Canımkubey B., Erkovan M., Fındık Ş., Köseman A., Kösemen Z.A., Örnek O., Öztürk S., Performance Enhancement of Inverted Type Organic Solar Cells by Using Eu Doped TiO2 Thin Film, *Surfaces and Interfaces*, 2017, 9, 64-69.

[34] Chen C., Li F., Improving the Efficiency of ITO/nc-TiO_2/CdS/ P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag Inverted Solar Cells by Sensitizing TiO_2 Nanocrystalline Film With Chemical Bath-Deposited CdS Quantum Dots, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8-453, 1-8.

[35] Duan C., Gong X., Hu X., Huang F., Huang L., Peng J.,Yang T., Wang M., Inverted Polymer Solar Cells with %8.4 Efficiency by Conjugated Polyelectrolyte, *Energy and Environmental Science*, 2012, **5**, 8208-8214.

[36] Gaiser D., Lubianez R.P., Kirchmeyer S., Advances in PEDOT:PSS Conductive Polymer Dispersions.

[37] Cheng C., Tian Y., Xu B., Zhang L., Zhou X., Zhong X., Hole-Transporting Layer Based on a Conjugated Polyelectrolyte With Organic Cations Enables Efficient Inverted Perovskite Solar Cells, *Nano Energy*, 2019, **57**, 248- 255.

[38] Chiang C. K., Fincher C. R., Gau S. C., Heeger A. J., Louis E. J., Mac. Diarmid A. G., Park Y. W., Shirakawa H., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098–1101.

[39] Heeger A. J., Namdas E.B., Sarıçiftci N. S., Semiconducting and Metallic Polymers.

[40] Petritsch K., Organic Solar Cells Architectures, PhD Thesis, der Technischen Universit¨at Graz, Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultat, Graz, 2000.

[41] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 2001,**11**, 374 – 380.

[42] A. Gadisa, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganas, *Appl.Phys. Lett.*, 2004, **84**, 1609-1611.

[43] URL-4: https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_efficiency, (Ziyaret tarihi :12 Haziran 2019).

[44] URL-5: https://www.pveducation.org/pvcdrom, (Ziyaret tarihi:12 Haziran 2019).

[45] Petritsch K., Organic Solar Cells Architectures, PhD Thesis, der Technischen Universit¨at Graz, Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultat, Graz, Chapter, **2**, 2000.

[46] Türküz S., Indiyum Kalay Oksit İnce Filmlerin Optoelektronik Özelliklerinin İyileştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 315370.

[47] Avdan Z., Guney H. Y., Yetkin H., Optimization of Annealing Temperature and the Annealing Effect on Life Time and Stability of P3HT:PCBM-Based Organic Solar Cells, *Materials Research Express*, **6**, 2019.

[48] Chen S., Feng K., Hao Y., Li Y., Lv H., Pei J., Sun B.,Zhao X., Wei Y., ZnO-Based Inverted Hybrid Solar Cells Using P3HT and Spiro-OMeTAD With Hole Transporting Property: Layered or Blended, *Chemical Physics Letters*, 2019, **729**, 79-83.

[49] C. Stenta, M. P. Montero-Rama, A. Viterisi, W. Cambarau, E. Palomares, and L. F. Marsal, Solution Processed Bathocuproine for Organic Solar Cells, Senior Member, *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2017,Vol. 17, No. 1

[50] Brabec C. J., Erb T., Gobsch G., Raleva S., Stühn B., Schilinsky P., Waldauf C., Zhokhavets U., Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 2005, **15**, 1193-1196.

[51] Heinzel T., Hugger S., Thomann R., Thurn-Albrecht T., Semicrystalline Morphology in Thin Films of poly(3-hexylthiophene), *Colloid Polym Sci*, 2004, **282**, 932-938.

[52] Akimoto K., Hao X., Sakurai T., Wang S.,Effect of Bathocuproine Buffer Layer in Small Molecule Organic Solar Cells With Inverted Structure, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, **54**, 1-5.

[53] Gommans H., Muller R., Rand B. P.Verreet B., Poortmans J., On the Role of Bathocuproine in Organic Photovoltaic Cells, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 3686-3691.

[54] He Y., Li Y., Su H., Wang H., Photo physical and Electronic Properties of Five PCBM-like C60 Derivatives: Spectral and Quantum Chemical View, *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, **116**, 255-262.

[55] Bertho S.,Bolsee J. C., Gadisa A.Lutsen L., Manca J. V., Oostrebaan W. D.Vandewal K., D'Haen J., Vanderzande D., Effect of Alkyl Side-Chain Length on Photovoltaic Properties of Poly(3-alkylthiophene)/PCBM Bulk Heterojunctions, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 3300-3306.

[56] Chelikowski J. R., Glassford K. M., Structural and Electronic Properties of Titanium Dioxide, *Physical Review* B, 1992, **46**, 1284-1298.

[57] Ching W.Y., Mo S. D., Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite, *Physical Review B*, 1995, **51**, 13023-13032.

[58] Ali K., Jafri M. Z. M., Khan S.,Structural and Optical Properties of ITO/TiO_2 Anti-reflective Films For Solar Cell Applications, *Nanoscale Research Letters*, 2014, **9**:175.

[59] Cao Y., Huang F., Lap Yip H., Polymer Photovoltaics Materials,Physics, and Device Engineering, 17, The Royal Society of Chemistry, British Library, 2016.

[60] Yoshida H., Electron Transport in Bathocuproine Interlayer in Organic Semiconductor Devices, *The Journal of Physical Chemistry*, 2015, **119**, 24459-24464.

[61] Cai F., Qin F., Lidzey D.G.G., Yan Y., Yang L., Li J., Zhang Y., Xiong C., Zhou Y., Wang T., Light Soaking Free Inverted Polymer Solar Cells with an Efficiency of 10.5% by Compositional and Surface Modifications to a Low-Temperature Processed TiO_2 Electron Transport Layer, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1-8.

[62] Dusza M., Granek F.,Morawski M., Peksa P., Symonowicz J., Sieradzki A., Investigation of the light-soaking effect in organic solar cells using dielectricpermittivity and electric modulus approaches, *Organic Electronics*, 2018, **52**, 32-41.

[63] Dunn L., Gostein M., Light Soaking Effects On Photovoltaic Modules: Overview And Literature Review,.

[64] Deng X., Green M., Huang S., Ho-Baillie A.,Lau C.F.J., Wen X., Young T., Zheng J., Kim J., Dynamic Study of The Light Soaking Effect on Perovskite Solar Cells by in-situphotoluminescence Microscopy, *Nano Energy*, 2018, **46**, 356-364.

[65] Huang W., Keivanidis E. P., Kan Z., Lai W. Y., Mei Y., Yan C., Xu W., Xia R., Ye T., Zhao L., Zhang X. W., Understanding the Light Soaking Effects in Inverted Organic Solar Cells Functionalized with Conjugated Macroelectrolyte Electron-Collecting Interlayers, *Advanced Science*, 2016, 3, 1-7.

[66] Chen D., Hao Y.,Sun L., Zhang J., Zhang C., Tang S., Wei W., Wang Z., High Efficient Free Inverted Organic Solar Cells Based on Ultrathin Ca

Modified AZO Cathode and Their Light Soaking Issue, *Organic Electronics*, 2014, 15, 3006-3015.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Güney Y.H.,Avdan Z., **Yetkin H**., Optimization of annealing temperature and the annealing effect onlife time and stability of P3HT:PCBM-based organic solar cells, *Mater. Res. Express* **6**, 2019, 045103.

[2] Ömeroğlu İ., Şenocak A., **Yetkin H**., Güney Y.H., Demirbaş E., Durmuş M., BODIPY substituted zinc(II) phthalocyanine and its bulk heterojunction application in solar cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2019; **23**: 1132–1143

[3] **Yetkin H**., Eserci H., Şenkuytu E., Okutan E., Yüksel Y.H.,Application of a PCBM: CP-PDI as active layer in organic solar cells, *Turkish Physical Society 34. International Physics Congress*, Bodrum, Turkey, 6-9 September 2016.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli / Gölcük'te tamamladı. 2011 yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden Fizik Mühendisliği bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2017'de Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Tezli Yüksek Lisans öğrenimine başladı.