Cu_2S Ve CdS Nanoparçacık Katkılı Organik Hibrid Güneş Pillerinin Üretilmesi Ve Güç Dönüşüm Veriminin Araştırılması

Program Kodu: 3001

Proje No: 114F517

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. H.Yüksel Güney

Araştırmacı(lar):
Doç. Dr. Ümit Kadiroğlu
...

Bursiyer(ler):
Zeynep Avdan
...

HAZİRAN 2017

ÖZET

Bu projede Cu_2S ve CdS nanoparçacık katkılanmış hibrid güneş pillerinin üretildi ve güç dönüşüm verimi araştırıldı. p tip foto aktif yarı iletken Cu_2S ve n tip foto aktif yarıiletken CdS nanoparçacıklar (NP) ıslak kimyasal teknik kullanılarak sentezlendi. Üretilen hibrid güneş pillerinin (ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM:NP/Al) fotovoltaik parametreleri refreans güneş pilleri (ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al) ile kıyslandı. Referans güneş pilleri için en yüksek verim veren üretim koşulları öncelikli olarak araştırıldı. Referans güneş pillerinde 3 saniyelik tavlama süresi için en iyi verimi veren tavlama sıcaklığının 120°C olduğu belirlenmiştir. Cu_2S nanoparçacıkların ekseriyetle orthorhombik (Chalcosite) fazda kristallendiler. Ancak, yapı içinde Tetragonal (Chalcosite) kübik (Digenite) ve Monoclinic (Djurlite) fazlarının da var olduğu belirlendi. CdS nanoparçacıkların ise Kübik (Zinc Blend) yapısında kristallendiler. Nanoparçacıkların band aralığı üretim koşullarndan etkilenmiştir. Cu_2S in band aralığı 2,35 Ev ile 2,7 eV arasında iken CdS nanoparçacıkların ise 2,9 eV ile 3,2 eV arasında olmuştur. Hibrid güneş pilleri üretmek için, bu nanopartiküller foto aktif maddeye (P3HT:PCBM), farklı ağırlık oranlarında katkılandılar. Üretilen hibrid cihazlar bir güneş pili olarak çalıştılar, fakat referans güneş pillerine kıyasla daha küçük güç dönüşüm verimi verdiler. Cu_2S ve CdS nanoparçacıkların bu hibrid güneş pillerinin kuantum verimine katkı verdikleri IPCE ölçümleri ile gösterildi. Bulk yapı içinde nanoparçacıkların topaklanması nedeni ile P3HT ninin morfolojisi olumsuz etkilenmiştir. Nanoparçacıkların güç dönüştürme verimliliğine olumlu katkısı, morfolojinin bozulmasının neden olduğu verimin aşrı azalması ile etkisiz hale gelmiştir. Tavlamadan önce, CdS nanopartiküllerle katkılanmış bazı hibrid güneş pillerinin verimleri referans güneş pillerinden daha yüksek olmuştur. Ancak bu hibrid güneş pilleri tavlandığında referans güneş pillerinden daha küçük güç dönüşüm verimli gösterdiler. Çünkü topklanmış nanoparçacıklar, tavlamadan sonra P3HT'nin daha düzenli bir morfolojiye sahip olmasını engelledi. Topaklanmayı azaltmak için yapılan tüm çalışmaların sonrasında normalleştirilmiş güç dönüştürme verimliliğinde iyileşme görüldü.

ABSTRACT

In this Project, hybrid solar sells which have doped by Cu_2S and CdS nanoparticles has been produced and their power conversion efficiency has been investigated. p type foto active semiconductor Cu_2S and n type foto active semiconductor CdS nanoparticles (NP) have been synthesized by a wet chemical method. The photovoltaic parameters of produced hybrid solar cells (ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM:NP/Al) compared with reference solar cells (ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al).The production conditions which give the highest power conversion efficiency primarily investigated. It has been obtained that annealing temperature which gives the highest power conversion efficiency is °C120. Cu_2S nanoparticles crystallized in orthorhombic (Chalcosite) phase mostly. However, it has been identified that Tetragonal (Chalcosite), Cubic (Digenite) and Monoclinic (Djurlite) crystal phases also exist in the structure. CdS nanoparticles were crystallized in cubic (Zinc Blend) phase. Band gaps of nanoparticles have affected from producing conditions. The band gap range of Cu2S is between 2.35 eV and 2.7 eV while the band gap range of CdS nanoparticles is between 2.9 eV and 3.2 eV. To produce hybrid solar cells, these nanoparticles were doped into foto active medium (P3HT:PCBM) at the different weight ratios. The produced hybrid devices were run as a solar battery. But, most of these hybrid solar sells gave smaller power conversion efficiency compared to reference solar batteries. It has been demonstrated that Cu_2S and CdS nanoparticles contributed to quantum efficiency of this hybrid solar cell according to IPCE measurements. Because of aggregating of nanoparticles, morphology of P3HT in the bulk structure was negatively influenced. The positive contribution of nanoparticles to the power conversion efficiency has become ineffective with reduced efficiency of the yield caused by morphology degradation. Before annealing, the yields of some hybrid solar cells doped with CdS nanoparticles were higher than the reference solar cells. However, when these hybrid solar batteries annealed, they showed smaller power conversion efficiency yields than reference solar batteries. Because the agglomerated nanoparticles prevented P3HT to have a more regular morphology after annealing. After all the work to reduce the aggregation, it was observed that normalized power conversion efficiency improved.

ÖNSÖZ

TÜBİTAK tarafından 3001 programında desteklenen 114F517 Nolu projede ; p tip foto aktif yarı iletken materyal olan Cu_2S ve n tip foto aktif yarıiletken materyal olan CdS nanoparçacık katkılandırılmış güneş pillerininin (ITO/PEDOT-SS/P3HT:/PCBM:Cu_2S/Al,ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:CdS/Al,ITO/PEDOT/P3HT/PCBM:CdS:Cu_2S/Al) üretilmesi ve güç dönüşüm veriminin araştırılması amaçlanmıştır. Proje iş planı sırası ile hazırlık, nanoparçacıkların üretilmesi ve karakterizasyonu, güneş pillerinin üretilmesi ve parametrelerinin belirlenmesi şeklinde planlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, pil üretim tecrübesi ve bilgi birikimi bundan sonra da devam edilecek olan inorganik katkılı hibrid bulk güneş pillerinin ve hibrid ince film yapılı güneş pillerinin üretilmesinde ve karakterizasyonunda önemli katkılar sağlayacaktır. Planlanan ve projede görev alacağı öngörülen araştırmacıların görev sürelerinin uzatılmaması, doktora ve yüksek lisans bursiyerlerin de önceden projeye katılıp daha sonra farklı gerekçelerle projeden ayrılması projenin iş planın öngördüğü şekilde yürütülmesini zorlaştırmıştır. Buna rağmen proje çalışması bir araştırmacı ve bir bursiyerin yoğun çalışması ile öngörülen sürede başarı ile tamamlanmıştır.

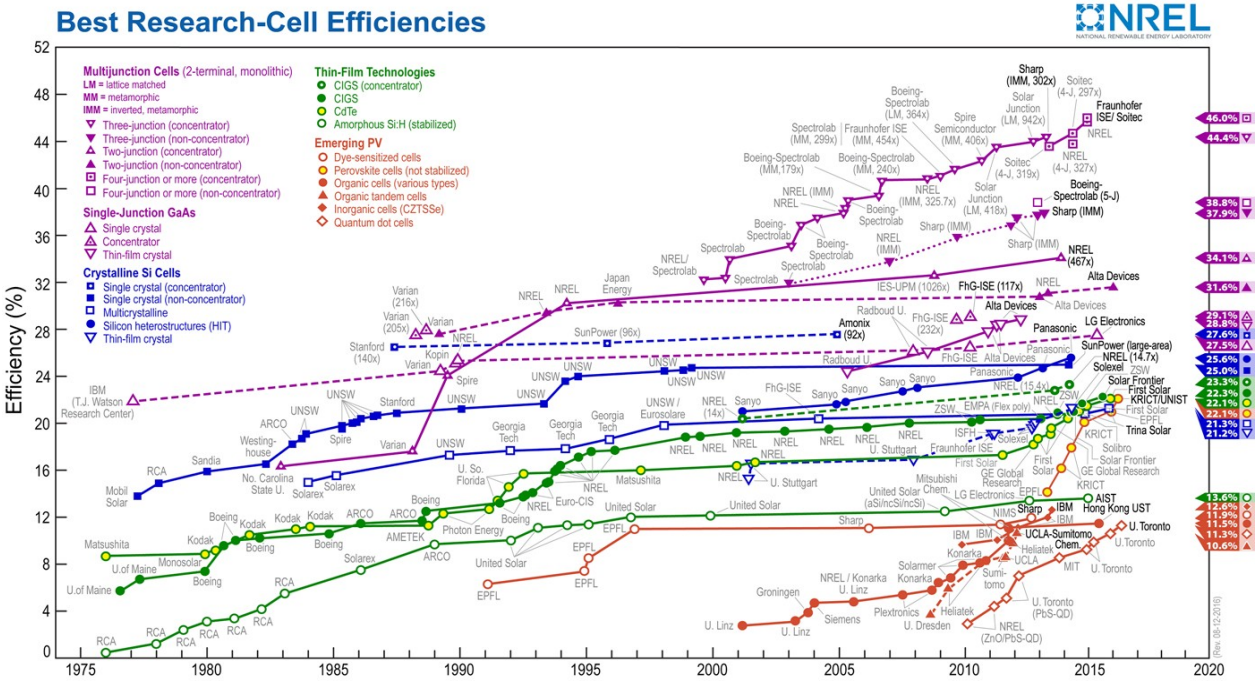
1. GİRİŞ

İlk fotovoltaik (PV) p-n ekleminin 1954 teki keşfinden sonra fotovoltaik hücrelerin üretiminde, mimarisinde üretim teknolojisinde büyük gelişmelere paralelel olarak, güç dönüşüm veriminde de önemli düzeyde artışlar elde edildi. Si Güneş pillerinde verim için 2000 yılında % 24.7 ler de iken günümüzde Alman Fraunhofer Enstitüsü araştırmacılarının Güneş pillerinin verimini %44.7 ye ulaştırmayı başarmışlardır.(1) 2002 yılında dünya çapındaki Güneş piline dayalı 500 MW lik kurulu gücün %40 nı tek kristal Si, yaklaşık %51 ini multi kristal Si ve %8i ni ise thin film amorf Si esaslı solar cell oluşturuyordu.(2) Silisyum esaslı Güneş pillerinin üretimindeki yüksek maliyet problemi araştırmacıları farklı matrtyallere ve farklı üretim teknolojilerini geliştirme yönünde önemli bir yarışı ve de araştırma motivasyonu sağladı. (2-12). Verimlilik ve kararlılık esas alındığında Si esaslı Güneş pillerinin hala ekonomik değerini uzun süre daha koruyacağı görülmektedir. Silisyum esaslı güneş pilleri genelde birinci nesil güneş pilleridir. Daha kolay ve daha ucuz üretim tekniği arayışı ve foto aktif organik yarı iletkenlerin keşfi ilinci nesil olarak bilinen gruba giren organik güneş pillerinin geliştirilmesine yol açmış ve bu alanda pek çok araştırmacı farklı fotoaktif polimerler geliştirmenin yanı sıra pek güç dönüşüm verimini artıran pek çok üretim süreci geliştirmişlerdir. Organik esaslı güneş pillerinde güç dönüşüm veriminin inorganik güneş pillerine göre daha düşük düzeylerde olması araştırmacıların ilgisi hybrid güneş pilleri (ınorganik-Organik) üzerine kaymıştır. Pek çok hybrid yapılı güneş pilleri tasarlanmış geliştirilmiş ve üretilmiştir. Üçüncü nesil güneş piller grubuna giren hybrid yapılı güneş pillerinin en önemlileri ise inorganik nanoparçacık katkılı güneş pilleridir. Özellikle inorganik kuantum dotlar , hibrid güneş pillerinin güç verimini artırılmasında çok kullanılmıştır. Bu proje çalışmasında da foto aktif özelliğe sahip Cu_2S ve CdS inorganik yarıiletken nanoparçacık katkılanmış bulk yapılı hibrid güneş pillerinin üretilmesi ve güç dönüşüm veriminin artırılması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

İlk kez 1954 de literatüre geçen Si fotovoltaik (PV) p-n ekleminin keşfinden bu yana Si esaslı fotovoltaik hücrelerin hem üretim teknolojisinde hem de güç dönüşüm veriminde büyük gelişmelere sahne oldu. Bu gelişmeler sonucu 2002 yılında yapılan bir istatistik dünya çapındaki güneş piline dayalı 500 MW lik kurulu gücün %40 nı tek kristal Si, yaklaşık %51 ini multi kristal Si ve %8i ni ise thin film amorf Si esaslı solar cell oluşturduğunu göstermişti (2). Güneş pili endüstrisine dünya çapında her yıl milyarlarca dolar harcanmaktadır. Silisyum esaslı solar hücrelerin üretiminin tüm aşamasındaki dev gelişmelere ve üretim yatırım maliyetlerinin azalmasına karşın istenilen düşük düzeyi maliyetler elde edilememiştir(watt başına maliyet 1992 de 4.2 dolar iken 2002 de ancak 1.7 dolara düşürülebilmiştir (2) Bu nedenle günümüze değin pek çok araştırmacı farklı materyaller (inorganik,organik) ve farklı üretim koşulları ile pek çok fotovoltaik hücreler gelişitirmişlerdir(2-12). Verim ve kararlılık esas alındığında Si esaslı Güneş pillerinin ekonomik değerini uzun süre koruyacaktır. Silisyum dışında farklı bir inorganik güneş pili denemesi Cu_2S-CdS thin film Güneş pili ile yapılmıştır. Thin/thick film yapısındaki Cu_2S-CdS güneş pili Clevite prosesi olarak bilinen oldukça basit ve ucuz teknolojiye dayalı idi. Bu prosesle Cu2S-CdS Güneş pilinde %10 a varan güç dönüşüm verimi elde edildi.(2) Cu_2S in Güneş pillerine ilk uygulamaları aslında Güneş pilinin ilk gündeme geldiği yıllara kadar dayanır. CdS de fotovoltaik etki keşfedildiğinden beri (1954 Reynold ve ark.) pek çok araştırıcılar CdS içeren Güneş pillerin özelliklerini açıklamaya koyuldular, özellikle onun dış fotovoltaik tepkisi araştırmacıların oldukça dikkatini çekti. 1960 da Wood Champion n tip CdS üzerine bakırı buharlaştırarak p-n homoeklemi elde ettiler ve CdS üzerinde p tip katman olarak bakırın difüzyonu ile oluşturdular. İlk en etkili CdS celler kimyasal bariyer biçimlendime (Chemical barier formation process) işlemi Shirland ve Hietanen (1965) tarafından elde edildi. Bu proseste CdS filmin yüzeyi bakır cloride (cuprous chloride) çözücüsüne tabi tutuldu. n tip CdS in yüzeyi üzerinde ince p tip Cu_2S bariyer tabakası biçimlenmesi ile sonuçlanan bir yerdeğiştirme reaksiyonu oluştu. Böyle bir cihazın verimi karasal gün ışığında %8 i aşmıştı (13) **Cu_2S-CdS** Güneş pillerinde kuramsal verim %16 larda olmasına karşın pratik erişilebilir verimin %10 düzeylerinde olduğu gösterildi. Cu_2S-CdS thin film fotovoltaik hücre yüksek güç dönüşüm verimi , maliyet ve kolay üretimden dolayı daha umut verici özelliğini günümüze değin sürdürdü (8-10,14,15).

Özellikle CdS içren inorganik güneş pilleri üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. (11,16-22). İnce film yapısına sahip ZnS/CdS bi-layer güneş pilinde tavlama sonrası 10.3 lük verime elde edilmiştir (21). Ayrıca CdTe/CdS ince film güneş pillerinde elektrot ile CdTe arasına /Te/MoO_3 Buffer katmanı konularak verim için 11.3 ellde edildi (23). T.L.Chu ve diğ. CdS/CdTe thin film güneş pilinde %14.6 varan yüksek düzeyde verim elde ettiler(24,25). Cu_2S ve CdS nanaoparçacıklarından olşturulmuş CdS/Cu_2S thin bilayer güneş pilinde %10.9 verime ulaşıldığı belirtilmiştir (10). Şekil 1. Güneş pilleri üzerinde yapılan araştırmalardan en yüksek verimle sonuçlanan araştırmaları 1975 den günümüze değin sınıflandırarak verilmektedir.



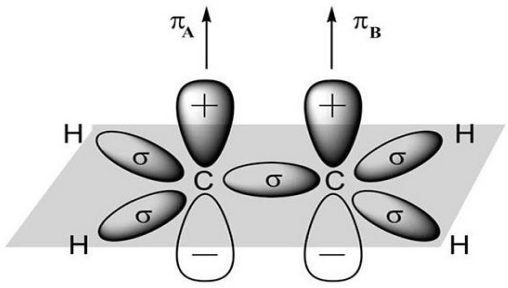
Şekil 1. Güneş pilleri üzerinde yapılan araştırmalardan elde edilmiş en yüksek verimler.

Şekilden de görüldüğü gibi günümüzde tek kristal silisyumda güç dönüşüm verimi %25, silisyum heteroeklem yapılarda %25.6 Çok eklemli hücrelerde ise %46 düzeylerdeki güç dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Organik esaslı güneş pillerinde ise en iyi elde edilen verim %11.5 düzeylerindedir. Bu verim organik güneş pillerinin çok kolay ve ucuz üretilebiliyor olması nedeni ile oldukça önemli ve ilgi çekicidir.

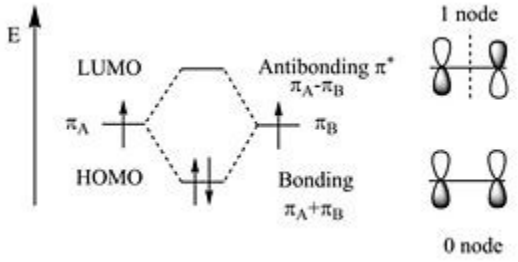
Bu nedenledir ki pek çok araştırmacı bu konuda heyecanla araştırmalarına devam etmektedir. Özellikle kuantum parçacıklarının (quantum dot) kullanıldığı hibrid güneş pillerinde verimin 11,3 lere ulaşması bu alanda pek çok gelişme alanlarının olduğunu göstermesi bakımından önemlidir. Özellikle Halitek organic güneş pilleri için %13.2 düzeyinde güç dönüşüm verimi elde ettiklerini Şubat 2016 da ilan ettiler (26).

3. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

İnorganik tek kristal, ince film kristal ve çok eklemli kristal esaslı güneş pillerinin üretimindeki yüksek maliyetler araştırmacıları farklı materyal tiplerine ve farklı mimari tekniklerine yönlendirmiştir. İlk organik yari iletkenlerin keşfi 1862 yıllarına değin dayanır. Sülfirik asit içinde anilinin anodik oksidasyonu ile kısmen iletkenlik gösteren materyalin polyaniline olduğu sonradan anlaşıldı. 1954 te perylene-iyodin komplexlerin yüksek düzeyde iletkenlik gösterdiği görülmesi ile organik bileşiklerin de elektriksel yük taşınımını yapabildiği belirlendi. Organik yarıiletkenler için en önemli gelişme 1977 de Alan J.Heeger Alan G.MacDiarmid ve H.Shirakawa tarafından kimyasal doping işlemi ile polyasetilende yüksek düzeyde iletkenliği keşfettiler. Bu çalışmaları ile bu araştırmacılar 2000 yılında Nobel Kimya ödülü aldılar. 1979 da ise polypropilende yüksek düzeyde iletkenliği keşfettiler. Organik yarıiletken genelde düşük molekül ağırlıklı materyaller (küçük moleküller) ve büyük molekül ağırlıklı materyaller (polimerler) iki grupta toplanabilir. Esasen Π konjugasyonlu organik materyallerin yarıiletken özellği alternatif olarak sıralanmış tek ve çift bağ şekilleniminden kaynaklanmaktadır. Karbonun dördüncü değerlik elektronu diğer üçünün belirlediği düzleme dik olacak şekilde 2 p_z orbitaline sahiptir. p_z orbitalindeki molekül üzerinde delokalize olurlar ve Π bağını oluşturur ve orbitallerinin dalga fonksiyonunun örtüşmesi sonucu Π orbitalinin bağlı düşük enerjili Π orbitali ve yüksek enerjili bağlanmamış Π^* orbitali oluşur. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbitale HOMO (Highest occupied Molecular Orbital) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) denir. Şekil 2. etilende sp^2 hibridizasyonu ve enerji düzeylerini göstermektedir.



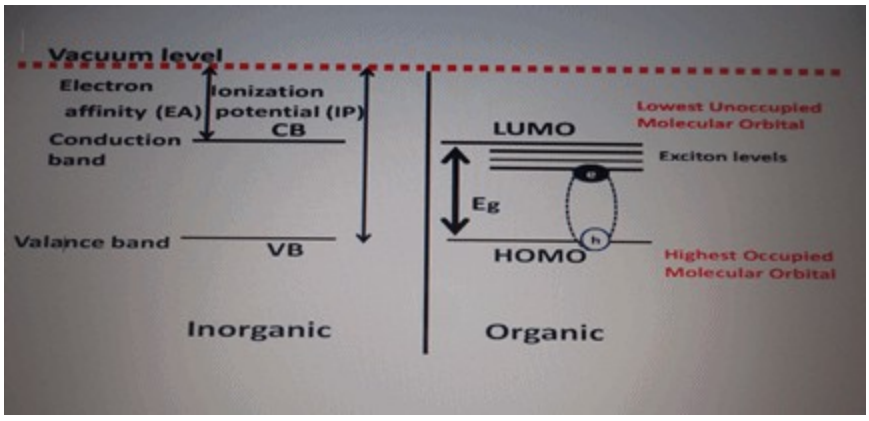
a)



b)

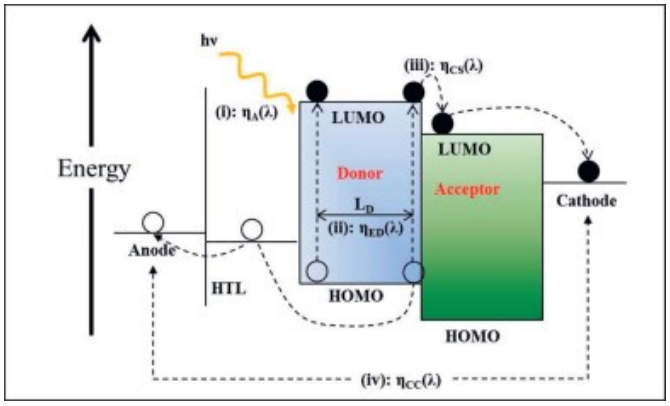
Şekil 2. a) Etilende sp^2 hibridizasyonu ve enerji düzeyleri, b) Enerji düzeyleri (27)

Şekil 3. inorganik bir yarıiletken ile organik bir yarı iletkenin enerji düzeylerini karşılaştırmaktadır.



Şekil 3. İnorganik ve organik yarıiletkende enerji diyagramlarının kıyası (28)

Şekil 4. organik bir güneş pilininde fotonun elektrona çevriminie ait temsili bir diyagramı göstermektedir.



Şekil 4. Organik bir güneş pilininde fotonun elektrona çevriminie ait temsili bir diyagramı (29)

1) Birinci aşamada donorun ışığı soğurması sonucu coulumb etkileşmesi ile birbirine bağlı olan elektronu LUMO seviyesinde holu ise HOMO seviyesinde olan Frenkel excitonu oluşur. Gelen tüm fotonların Frenkel excitonu dönüştürme oranı foton soğurum verimine bağlıdır. Soğrumun en yüksek düzeyde olması için band aralığının güneş emisyon spektrumu ile örtüşmesi gerekir.Diğer taraftan absorbsiyonu yeterli düzeyde olması için aktif tabakanın kalınlığı da yeterli düzeyde olması gerekmektedr.Organik katılarda 100 nm düzeylerindeki aktif tabaka kalınlığı yeterlidir. **2)** Ekzitonlar aktif ortamın dielektrik sabitine bağlı olarak 0,5-1 eV düzeylerinde bağlanma enerjilere sahiptir. Ekzitonlar birlikte donor akseptor ara yüzeyine kadar difüze olurlar. Güç dönüşümü verimini yüksek olması için difüzyon verimininde yüksek olması gerekir. Bu difüzyon sırasında bazı ekzitonlar ışınımsal veya ışınımsal olmayan rekombinasyonla yok olabilirler. Ekzitonların rekombine olmadan gidebildikleri difüzyon uzunlukları 10 nm cıvarındadır. Donor akseptor ara yüzeyine ulaşan ekzitonların foto uyarımla oluşmuş ekzitonların toplam sayısına oranı difüzyon verimi (μ_{ED}) olarak adlandırılır. **3)** Ekzitonlar donor akseptor ara yüzeyinde 100 fs gibi hızlı bir şekilde yük transfer sürecine maruz kalır. Bu süreçte

hol donor fazında elektron ise akseptor fazında kalır. Bu halde bile elektron ve hol colulomb çekiçi etkileşmesi ile birlikte tutunmuşlardır. Donördaki hol ile akseptördeki elektron geminate türünde rekombinasyon olabimektedir.

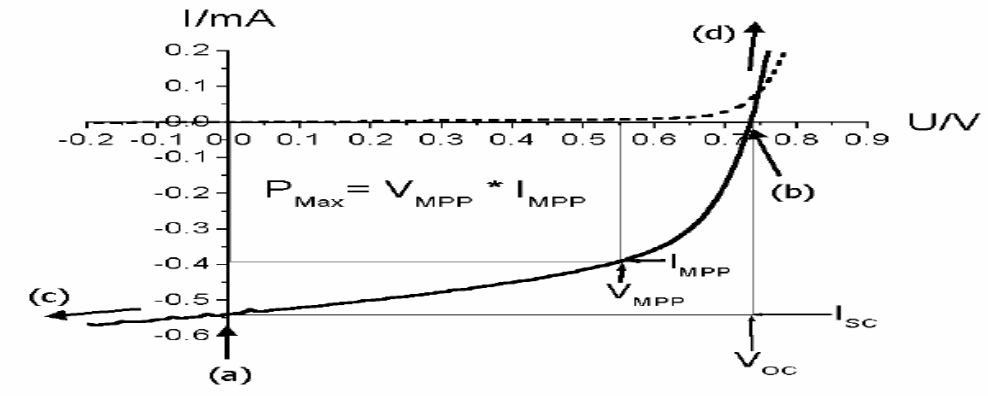
Yük ayırma verimi (μ_{cs}) yük transfer işlemine uğramış ekzitonların donor akseptör ara yzeyine gelen elektronların sayısına oranı olarak tanımlanır. **4)** yük transferine uğramış ekziton donor akseptör arasındaki eklem elektrik alanı sonucu serbest elektron ve holler biçiminde ayrılırlar ve holler donor boyunca ve elektronlar ise akseptor boyunca hareket ederek taşınırlar. Elekrotlara yüklerin bu taşınımı nano dan mikro arasındaki geniş bir zaman periyodunda olur. Bu toplanım sırasında bimoleküler rekombinasyon ile elektronun akseptor içinde taşınım sırasında donor akseptor arasındaki bir hol ile birleşebilir. Elektrotlarda toplanmış serbest yüklerin sayısının yük tansfer sürecine katılmış ekzitonların sayısına oranı yük toplanım verimi (μ_{cc}) olarak adlandırılır. Yukarıda anlatılan süreçler donor akseptörü bilayer formundaki (Şekil 4) bir oraganik güneş pili içindir.Genelde akseptör olarak fullerene (PCBM) ve türevleri kullanılırken fotoaktif donor olarak ise genelde P3HT kullanılmakla birlikte PBDTT,F-PBDTTT,PBnDT-DTBT,F-BnDT-DTBT,PBTTPD gibi diğer p tipli polimerler de kullanılmaktadır. Gelen ışığın tamamının absorplanması için absorplayan malzemenin kalınlığının yaklaşık 100 nm civarında olması gerektiği yukarıda söylenmişti. Bu kalınlık eksitonların rekombine olmadan gidebileceği difüzyon uzunluğundan çok fazla olduğundan ekzitonların rekombine olmadan donor akseptor ara yüzeyine ulaşma olasılıkları azalmaktadır. Organik güneş pillerinde bilayer yapıdan bulk heteroeklem yapıya geçilerek, hem yüksek düzeyde soğurum elde edilebilmekte hemde difuzyon uzunluğuna yakın boyutlarda donor sağlanarak ekzitonlar daha kısa mesafeyi kat ederek donor akseptor ara yüzeyine ulaşabimektedirler. Bunun yanı sıra daha yüksek düzeyde donor akseptor ara yüzeyi oluşması ile çok sayıda bilayer yapıda küçük donor akseptor çifti oluşmakta ve daha çok sayıda eksitondan serbest yük elde edilebilmektedir. Böyelece fotonun serbest elktronlara dönüşüm verimi artmaktadır. Bir organik güneş pilinin belli bir dalga boyu için dış kuantum verimi (EQE) elektrotlara ulaştırılmış serbest yüklerin sayısının gelen fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır. EQE yukarıda anlatılan verimlere doğrudan bağlıdır.

$$EQE(\lambda) = \eta_A(\lambda) x \eta_{ED}(\lambda) x \eta_{cS}(\lambda) x \eta_{cc}(\lambda)$$

Dış kuantum verimi gelen fotonun akıma dönüşüm verimi olarak da tanımlanır ve

$$IPCE = \frac{N_{yük}}{N_{foton}} = \frac{I_{sc}}{J_0} \cdot \frac{hc}{\lambda_q}$$ İle verilir.

Burada N_{foton} gelen foton sayısı ve $N_{yük}$ güneş pilinin dışından alınabilen foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının sayısıdır. IPCE yansıma, saçılma ve rekombinasyon kayıplarını hesaba katar. İç kuantum verimliliği hemen hemen %100'e kadar değerlere ulaşabildiği halde dış kuantum verimi (EQE) mutlaka%100 ün altındadır. Burada q bir elektronun yükü, c ışık hızı, λ gelen ışığın dalga boyu ve h Planck sabitidir.



Şekil 5. Işık altında bir güneş pilinin I-V karakteristik eğrisi

Güç dönüşüm verimi ışık altında güneş pili için elde edilen I-V karakteristiğindeki (şekil 5) fotovoltaik parametreler kullanılarak

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{MPP} * V_{MPP}}{P_{in}} = \frac{FF * I_{sc} * V_{oc}}{P_{in}}$$

Eşitliğinden elde edilir. Burada I_{sc} kısa devre akımı, V_{oc} açık devre gerilimini, FF dolgu faktörünü göstermektedir. Dolgu faktörü ve buna bağlı olarak güç dönüşüm verimi ışık soğurum ,ekziton difüzyon,yük transfer ve yük toplanım veriminden

doğrudan etkilenir.

Diğer taraftan $I_{sc\ aktif}$ tabakanın işik soğurma genişliğinden (ki bu aktif tabakanın band aralığı ile belirlenir,aktif tabakanın kalınlığından, ve aktif tabakanın morfolojisinden doğrudan etkilenir. Bu nedenle organik güneş pilleri inorganik güneş pillerine göre çok daha karmaşık yapıdadır. Güç dönüşüm mekanizması günümüze değin tartışılmaya devam edilmektedir. Organik güneş pilleri inorganik yarıiletken p-n eklemine dayalı güneş pilleri ve ile kıyaslandığında daha ucuz ve kolay teknoloji ile üretilebiliyor olması karmaşıklığına rağmen daha yüksek verim elde etme çabaları araştırmalarca devam ettirilmektedir. Bu araştırmalar polymer esaslı yarıiletken akseptör ve donorlar, organik esaslı küçük moleküllü fotoaktif malzemeler ve boyalar kullanılarak verimini artırmaya yönelik sürekli çabalar şeklindedir. Özellikle organik katmanların kolay ve ucuz sentezlenebilir olmaları, spin coating, vakum buharlaştırma, sublimasyon ve drop cast, boyama gibi pek çok teknikle ince filmlerinin kolaylıkla elde edilebilmesi organik Güneş pillerine ilgiyi artıran diğer bir etmendir (30-32). Özellikle bazı bulkheteroeklem ve tabakalı yapılarla organik Güneş pillerinde elde verim 2.5 den %11 lere kadar çıkarıkmıştır. Organik güneş pillerindeki bu hızlı ilerleme özellikle dört faktöre bağlanablir. Bunlar, donor materyalinde fotonun elektrona dönüşüm mekanizmasının ve rekombinasyon süreçlerinin daha iyi analiz edilmesi, enerji seviyeleri ayarlanabilen yeni materyallerin üretilmesi, aktif tabaka içinde optimal mikro yapının elde edilmesi için yeni işlem mekanizmaları band aralığı kuantum sınırlandırma etkisi nedeni ayarlanabilen nanoparçacıklarla hibrid yapıların üretilmesi,ve yeni ara tabakalı yeni mimari üretimlerdir (33-50).

4. HİBRİD GÜNEŞ PİLLERİ

Organik güneş pillerinin kuramsal verimi (%10-20), silisyum esaslı güneş pilinin kuramsal verimi (%30) ile kıyaslandığında daha düşük olması nedeniyle ileri teknoloji gerektirse bile inorganik güneş pillerine ilgi uzun süre daha devam edecektir(40,41). Organik tabanlı Güneş pillerinin üretim maliyetindeki kolaylık daha esnek ve şekil verilebilir olmalarına karşın daha düşük dielektrik ortam oluşturmaları ve foto uyarımla oluşan exitonların pek çoğunun serbest yük oluşturmadan yeniden rekombine olmaları nedeni ile düşük düşük kuantum verimine sahiplerdir.

Organik yapıların kolay sentezi ve kaplanma yöntemleri, inorganik materyallerin güneş spektrumunun daha en geniş soğurum bandı sağlayacak şekilde boyutlandırılabilmesi nedeni ile bu iki organik ve inorganik materyalin kompozitelerinin birlikte kullanılabileceği görüşü hibrid güneş pillerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Amaç güç dönüşüm verimini artıracak tüm verim faktörlerinin biri veya birkaçının $\eta_A(\lambda), \eta_{ED}(\lambda), \eta_{cS}(\lambda), \eta_{cc}(\lambda)$ bu hibrid yapı ile artırılması temel amaçtır. Özellikle inorganik ince filmlerinin veya nanopartekülllerinin ve kuantum dotlarının organik yapılarla birlikte kullanıldığı hybrid ve kompozit Güneş pilleri geliştirilmeye ve üretilmeye başlanmıştır (42-57). Hybrid Güneş pillerinin araştırılmasının çoğundaki en önemli yöntem yarıiletken polimerlerle nanokristallerin heteroeklem yapısında bir fotovoltaik tabaka olarak kullanılmasıdır. İnorganik yarıiletken materyaller organiklere göre daha yüksek soğuruma sahip ve organik materyallerden daha yüksek serbest yük sağlayabilmektedir. Bunun yanı sıra inorganik nanokristal yarı iletkenlerin n veya p doping seviyeleri kolaylıkla sentez sırasında kolaylıkla değiştirilebilmektedir. İnorganik nanaoparçacıkların band aralıklarının ayarlanması farklı fotovoltaik alet mimarisinin gerçekleştirilmesinde bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca kimyasal bileşimi modifiye edilerek farklı band aralıklı tandem Güneş pilleri de elde edilebilmektedir. Nanoparçacıkların enerji seviyeleri parçacık büyüklüklerine bağlı olarak kuantum confinement (sınırlama) etkisi gereği nanoparçacıkların band aralığı ayarlanabilmesi diğer bir avantajı teşkil etmektedir (57). Bir güneş pilinde foto aktif materyal ile nanoparçacıkların karışımı ile optimal koşullarının sağlanması mümkündür. Nanokristallerinin band aralığı C60 türevlerinin aksine görünür bölge aralığında bulunur. Bunun yanı sıra sadece p tip polimerden n tip nanoparçacığa elektron transferi değil, nanaopaeçacık içindeki uyarımdan sonra nanoparçacıktan polimere hole transferi de olabilmektedir (52). İnorganik nanoparçacıkların doğrudan inorganik esaslı fotovoltaik uygulamalarıda mevcuttur. Kullanılan inorganik nanoparçacıklara örnek olarak ($CdS, Cu_2S, TiO_{2,,}$ CdTe,CdSe……verilebilir. Wu ve arkadaşları Cu_2S kristallerinin CdS nanoçubuklarla bir çözücü içinde sentezleme sonucu elde edilen aktif foto tabakanın kullanıldığı Güneş pilinde %1.6 lık bir güç dönüşüm verimi elde etmişlerdi (12). İTO üzerinde dikey yönlendirilmiş CdS nanoçubukların ITO/CdS/MEH:PPV/Au

Güneş pilinde heteroeklem ara yüzeyinde yük taşıyıcı rekombinasyonunu azaltmaya yönelik minimal elektron transportu sağladığı gösterilmiştir (58).

İnorganik nanaoparçacıklar kullanılarak, güç dönüşüm veriminin ve performansının araştırıldığı pek çok inorganik esaslı ve organik esaslı Güneş pili uygulamaları vardır (59-67). YueYunzhang Lu ve arkadaşları farklı ağırlık oranlarında Cu_2S nanodiskler içeren ITO/PEDOT/PSS:P3HT:PCBM/Cu_2S/Al yapısındaki bulk hybrid Güneş pili elde etmişler ve referans organik esaslı Güneş pilinin verimini %1.1 iken %1.35 ' e yükselterek %22,7 oraınında artırmışlardı. Cu_2S nanodiskerin hidrofobik olmasından ötürü polimer matrisi içinde iyice dağıldıkları gözlenmiş ve Cu_2S katlılamanın polimer ve Cu_2S nanodiskler arasındaki ara yüzeyde yük taşıyıcıların rekombinasyonunu ve nano parçacıkların yüzey defektlerindeki yük taşıyıcıların tuzaklanmasını azatlığı gösterilmiştir . Cu_2S yüksek düzeyde yarı iletken olduğundan güneş pili içinde Cu_2S katkılanması ile her iki yük taşıyıcısının taşınımını kolaylaştırmaktadır (52). Proje çalışması temel olarak Cu_2S ve CdS nanaparçacık katkılı hibrid güneş pillerini esas aldığında bu inorganik yapıların genel özelliği hakkında kısa bilgi vermek yararlı olacaktır. Ağırlıklı olarak bakır sülfit mineralleri Cu_2S (calcosite) ve CuS (covelite) içerir. Madencilik endrüstrisinde bakır demir sulfit karışımını içeren bronite veya chalcopyrite bakır sülfit olarak bilinir. Kimyada bakır ve sülfür elementlerin ikili kimyasal bileşiği olarak bilinir. Bakır sülfid arasında değişen kompozisyonlarda ve farklı kristal yapıda çok sayıda stokiyometrik olamayan bileşikleri vardır (68-70). Bunlar arasında oda sıcaklığında kararlı olduğu bilinen dört fazı vardır. Bunlar sulfürce zengin bölgede covellite (CuS), bakırca zengin bölgede chalcocite (Cu_2S) djurlite ($Cu_{1.95}S$) ve anilite ($Cu_{1.75}S$) (71,72). Bakır oksit filmi membran preparatı, fotototermal çevrim uygulamaları fotovoltaik uygulamaları, güneş kontrol kaplamaları gibi çok geniş kullanım alanına sahiptir (2,7-15,72). Özellikle Bakır sülfid (Cu_xS x=1.8-2) ince filmleri ve ağırlıklı olarak Cu_2S güneş enerjisi çevrim sistemleri için elektrio-optik ve yapısal özelliğinden dolayı p tip yarıiletken veya görünür bölgede soğurucu olarak özellikle aranan ve tercih edilen materyaldir. Fiziksel özellikleri tümüyle Cu_xS nin kompozisyonu ile değişir. Kompozisyon yanı sıra deposition (biriktirme) parametreleri de fiziksel özellikleri etkileyen diğer parametredir. Bakır eksikliğinin akseptör seviyelerinden serbest hollere neden olduğu ve bakır eksikliğinin yoğunluğu x değeri (ki bu değer 1.8 den 2 ye kadar değişir) artarken artar ve filmin tabaka direnci de Rsh de artar ve böylece elektriksel iletkenlik azaldığı gösterilmiştir. Cu_2S filmlerinin band aralığı 1.2 ile 2.35

ev aralığında değişmesi nedeniyle günışığı altında aydınlatılması halinde yüksek soğurum katsayısı sağlarlar.

Örneğin Cu_2S için 750 nm de soğurum katsayısı $\alpha = 10^5 cm^{-1}$ dir. Bu nedenle Cu_xS ince filmleri düşük maliyeti nedeniyle güneş pillerinin dizaynında uygun bir materyal özelliği gösterir (73) Özellikle, inorganik nanaopartekül ve hibrid nanaokristal gibi yarı iletken nanoyapıların ve hibrid fotovoltaik aletlerin üretilmesinde gelecekte önemli bir yapı elemanı olacağı beklenmelidir. Bu yapılar üstelik bilinen tek kristal ve ince film yapılı solar hücreler ile kıyaslandığında işlem ve maliyet avantajları sağlamaktadır Cu_2S in CdS ile kombinasyonu ile inorganik solar hücre materyali olarak 1960 - 1980 yılları arasında çok çalışılmıştır.

CdS ise doğada çinko sülfit hekzagonal wurtzite yapıda Greenockite ve kübik çinko blend yapısına benzer kübik yapıda Hawleyit minerali olarak bulunur (68). CdS ince filmler güneş pili uygulamaları için uygun özelliklere sahiptir. İyi optik geçirgenliği, geniş band aralığına sahip olması, yüksek absorbsiyon özelliği yüksek düzeyde elektron affinitesine sahip olması ve kolayca ohmik kontak yapabilmesi bakımından inorganic güneş pili uygulamalarında çok tercih edilen materyaller arasındadır (13,74-76). Bulk yapılı CdS direct band geçişine sahiptir, band aralığı 2.42 ev tur ve görünür bölgede karakteristik absorbsiyona sahiptir. CdS nanoparteküllerin band aralığı ise kuantum sınırlama etkisi nedeniyle değişiklik göstrermektedir (57,77-79). 2-3nm den daha ince filmleri için band aralığı için 3.2 eV olarak ölçülmüştür (61,62). CdS filmi ve nanoparçacıkları güneş pili uygulamalarında n tip materyal olarak kullanılır (75).

İnce film çalışmalarında Cu_2S-CdS solar hücreler önemli umutlar vermiştir. Fakat CdS katmanı içine bakırın difüzyonu performasyonun azalmasına neden olduğu ve bu sistemin sonunda çökmesine neden olduğu rapor edilmiştir. Difüzyon ve doping kavramları da içinde olan daha uygun üretim koşullarının kullanıldığı nanokristal temelli üretim yaklaşımların gelişmesi ile bu materyallerin yeniden ele alınmasına neden oldu(12,54). Yue Wu Cyrus Wada ve arkadaşları Cu_2S nano kristalleri ve CdS nanorods solisyon faz sentezlemesi ile sentezleyerek fotovoltaik hücre elde ettiler ve Cu_2S nano kristalleri ile bütünleştirilmiş fotovoltaik hücrede %1.6 yi aşan verim elde edildi (12). Bunun dışında Cu_2S nano parçacık esaslı inorganik fotovoltaik çalışmaya literatürde rastlanamamaktadır.

Cu_2S e dayalı güneş pillerin tümü ince film bilayer yapıda olduğu görülmektedir (7-10,13-15,71-73,64-83) CdS is pek çok güneş pilinde ince film olarak kullanılırken (7-11,13,15-25,55,67) ve nano kristal veya parçacık halinde diğer inorganik materyallerle bulk yapıda bulınduğu pek çok güneş pili uygulaması çalışmasına da rastlamaktayız (57,59,,77,79,80). Hibrid güneş pili uygulamalarında Cu_2S nanoparçacıklarkla yapılan tek bir çalışma vardır (54) .Oysa CdS nanaparçacık,nanoçubuk (nanorode) ,nanotel (nanowire) içeren hibrid güneş pilleri ile ilgili daha çok çalışma yapılmıştır (58,60-67). Ancak bu çalışmaların çoğunda elde edilen verim 0.035 ile 1.06 arasında kalmıştır. Bu çalışmalardan sadce Chang ve arkadaşları CdS kuantum dot lar içeren İTO/ni-T_iO_2/CdS/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag yapısında verim için 1.57 ve Yan li ve arkadaşları Au/P3HT/CdS-TNA/FTO coaksiyel hetereoeklem yapısı için 3.26 verim elde edildi (64,67)

CuxS filmleri Copper sulfide filmleri kaplamak için literatürde çok farklı teknikler kullanılıştır. Bu tekniklerin en önemlileri kimyasal banyo (CBD), vakum buharlaştırma (CVD) ve kimyasal püskürtme teknikleridir. Ivan Grozdanov ve Metodija Najdoski Bakır thiosulfate banyosu ile Cu_2S,Cu1.8S,$Cu_{1.4}$ S ve CuS kompozisyonlu bakır sülfit filmleri cam üzerine kimyasal biriktirme yöntemi ile elde ettiler. Filmlerin p tip yarı iletken olmalarının yanı sıra CuS in fazla iletken olduğu ve iletkenlik bakırca zengin fazla (Copper rich phase) Cu_2S e doğru azaldığı görülmüştür (71). Kimyasal banyo ile biriktirme bakır sulfate pentahydrate sulu çözeltisi (CuSO4.5 H2O) . thiourea (CH_4N_2S) ve triethanolamine ($N(CH_2CH_2OH)_3$ kullanarak da yapılabilmektedir (82). Buharlaşma tekniği farklı koşul ve materyalin altlık üzerine buharlaştırılarak biriktirme ile yapılmaktadır. (82-85) . A.Ashour CuS filmini dry (kuru) metod yöntemi ile elde etti. Bu yöntemde CdS üzerine CuCl katmanın buharlaştırdı. Daha sonra örnek 170 C ısıtılarak katıhal reaksiyonu ile CdS üzerine Cu_2S filmi oluşturuldu (7). Spray pyrolysis tekniğinde bakır kaynağı olarak $CuCl_2$ veya $Cu(NO_3)_2$, sülfür kaynağı olarak thiourea $CS(NH_2)_2$ kullanılır (73,85,86). Bu kimyasalların belli sulu çözeltileri belli sıcaklıktaki bir altlık üzerine belli mesafeden ve hızda püskürtülür. Bu sıcaklıkta oluşan bir dizi kimyasal reaksiyon sonrası altlık üzerinde CuxS filmi oluşur. Oluşan filmin kompozisyonu X-ray kırınımı veya geçirmeli elektron kırınımı (transmision electron diffraction, (TED)) tekniği kullanılarak tayin edilebilir (73,82,85,86). Son zamanlarda Cu_2S/CdS güneş pillerinde ve hybrid güneş pillerinde

nanoparçacıklarının ve bu nano parçacıkların filmlerinin kullanıldığı çalışmalar da yapılmıştır (10,54).

Yunzhang Lu ve arkadaşları . ITO/PEDOT-PSS/P3HT-PCBM/Al organik bulk yapılı güneş pilinin aktif tabakasına Cu_2S nanodiskleri katkılayarak, Cu_2S nanokristallerin her iki yük için taşınımı kolaylaştırdığı vurgulamıştı (54) Burada Cu_2S nanokristaller Cuprous acetate (CuOAc) tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) ve 1-Octadecene (ODE) sıcak karışımı içine dodecanethiol injekte edilerek sentezlendi (87). Rohit Saraf Cu_2S/CdS thin film güneş pili elde ederken, Cu_2S ve CdS nanaoparçacıkları ıslak kimyasal yöntem kullanarak sentezlemişlerdi. Bu nanoparçacık ince filmleri ile oluşturulan inorganik güneş pili ile %10.9 düzeyinde yüksek verim elde etmişlerdi (10).

5. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu proje çalışmasında nanaoparçacıklarının ıslak kimyasal yöntemle kolay senteazlenebilen CdS ve Cu2S nanaoparçacıklar özellikle seçilmiştir. Bu nanoparçacıkların (CdS n tipli Cu2S p tipli) inorganik yarı iletken olmaları serbest hole ve elektron iletiminde bir ara ortam sağlayacağı ve band aralıklarının görünür bölge spektrumu içinde olmaları nedeni ile aktif ortamın soğurumuna katkı sağlayarak daha fazla fotonla uyarılmış serbest yükleri sağlayacağı düşünülmüştür. Literatürde farklı yöntemlerle elde edilmiş CdS ve Cu2S nanaodiskler ve nanoçubuklar şekilde üretilmiş inorganik nanoparçacık katkılı hibrid güneş pilleri çalışmaları yapılmıştı (2-11,42-50,54,88,89). Bu çalışmalardan hareketle daha kolay sentezlenebilir yöntemle elde edilebilecek CdS ve Cu_2S nanoparçacıkların kullanılması ile farklı geometri ve katkı konsantrasyonlarında üretilen hibrid güneş pillerinin verimlerinin araştırılması ve verimlerinin artırılmasına yönelik optimum katkı oranlarının belirlenmesi amaçlandı. Cu_2S de pek fazla olmasa bile CdS nanaoparçacık ve kuantum parçacıklarının sentezlenmesindepek çok teknikler kullanılmıştır (54,42-50, 90-100). Çalışmada kolay elde edilebilir olması nedeni ile CdS ve Cu2S nanoparçacık sentezlenmesi için ıslak kimyasal yöntem kullanılmıştır(10).

5.1 Nanoparçacıkların sentezi

5.1.1 Cu_2S nanoparçacıkların sentezi

1.97 gr CuCl üzerine 100 ml ye kadar saf su ile tamamlanarak 0,2 mol CuCl çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti 30 dk karıştırıldı. 30 dk sonra bu çözeltiye 500 mikrolitre

Thiglicerol damlatılarak eklendi. Ayrıca 1.56 gr Na_2S üzerine 100 ml ye kadar saf su ile tamamlanarak 0,2 mol Na_2S çözeltisi ayrıca hazırlandı.

Bu çözeltide iki saat karıştırıldı. 2 saat sonra hazırlanan Na_2S çözeltisi CuCl çözeltisi üzerine damlatılarak ilave edildi ve bu karışım çözeltisi 4 saat karıştırıldı.

$$2CuCl + Na_2S \rightarrow Cu_2S + 2NaCl$$

reaksiyonu sonucunda elde edilen ürün süzüldü. Elde edilen nanoparçacıklar etanol ile yıkandı ve $50^{\circ}C$ deki etüv fırın içinde ve azot ortamında 12 saat kurutuldu.

5.1.2 CdS nanoparçacıkların sentezi

5.33 gr Cd(acetate) $[(CH_3COO)_2Cd.2H_2O]$ üzerine 100 ml ye kadar saf su ile tamamlanarak 0,2 mol $[(CH_3COO)_2Cd.2H_2O]$ çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti 30 dk karıştırıldı. 30 dk sonra bu çözeltiye 500 mikrolitre Thiglicerol damlatılarak eklendi. Ayrıca 1.56 gr Na_2S üzerine 100 ml ye kadar saf su ile tamamlanarak 0,2 mol Na_2S çözeltisi ayrıca hazırlandı. Bu çözeltide de 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonra hazırlanan Na_2S çözeltisi $[(CH_3COO)_2Cd.2H_2O]$ çözeltisi üzerine damlatılarak ilave edildi ve bu karışım çözelti 4 saat karıştırıldı.

$$Cd(CH_3COO)_2.2H_2O + Na_2S \rightarrow CdS + 2Na(OOCH_3)_2$$

reaksiyonu sonucunda elde edilen elde edilen ürün süzüldü. Elde edilen nanoparçacıklar etanol ile yıkandı ve $50^{\circ}C$ deki etüv fırın içinde ve azot ortamında 12 saat kurutuldu.

5.1.3 Nanoparçacıkların yapısal ve optiksel karakterizasyonu

Üretilen Cu_2S ve CdS nanopartekküllerin XRD spektrumu alınarak, elde edilen kırınım çizgileri literatürle kıyaslandı. XRD ölçümleri ODTÜ merkez laboratuarında (XRDL) Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile gerçekleştirildi. Kırınım piklerinin konumlarından Bragg Kırınım yasası kullanılarak nanokrisstallerin kristal yapıları belirlendi. Cu_xS nano kristallerinde x stokiyometrik olmayan çok farklı değerler ($0.5 \leq Cu/S \leq 2$) alabildiğinden öncelikle yapılacak ve içindeki farklı fazların belirlenmesi sağlandı.

Nanao parçacıkların ortalama boyutları ise XRD çigilerinin genişlikleri ve kırınım açıları kullanılarak,

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Debye Scherrer eşitliğinden hesaplandı. Burada θ kırınım açısı, β pik yarı yüksekliğindeki pik genişliği, λ kullanılan X işininin dalga boyu, k ise biçim faktörüdür.

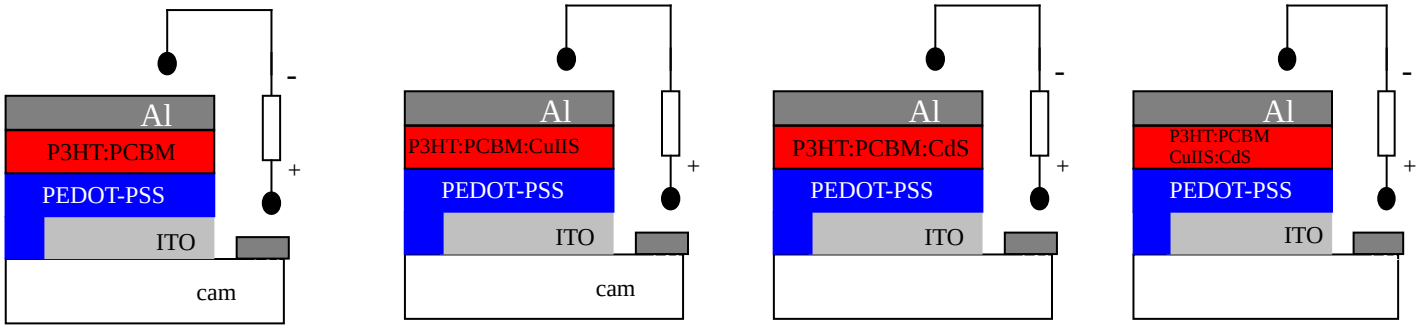
Nanaoparteküllerin band aralıkları optik soğurum ölçümlerinden elde edildi. Soğurum ölçümleri Agilent 8453 UV–visible spectrometer ile yapıldı. Nanoparçacıkların sulu çözeltilerinin UV-Visible bölgede soğurum spektrumu alınarak band aralığı (değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji aralığı)

$$\alpha h\upsilon = A(h\upsilon - E_g)^n$$

bağıntısından elde edildi (10,77,81,101,102). Burada, α soğurum katsayısı, $h\upsilon$ soğrulan foton enerjisi , A ve n bir sabit ve E_g band aralığıdır. Direct geçişli bad aralığı için $n = \frac{1}{2}$, indirekt geçişli band aralığı için $n = 2$ dir. Optik soğurum spektrumundan $(\alpha h\upsilon)^{\frac{1}{n}}$ nün $h\upsilon$ 'e göre değişimi çizilerek, band aralığı belirlenidi. Güneş piline esas olacak filmlerinin yüzey morfolojisi XEI 70 (Park sistem) AFM kullanılarak incelendi. Nanoparçacıkların STEM görüntüleri ve filmlerin SEM görüntüleri Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma merkezi'nde (Nabiltem) QUANTA FEG 250 cihazı ve STEM detektörü kullanılarak yapıldı.

5.1.4 Üretilen güneş pillerinin yapıları, üretilmesi ve karakteriazsyonu

5.1.4.1 Üretilen güneş pillerinin yapıları



Şekil 6. Proje kapsamında üretimi yapılan güneş pillerinin genel yapıları

5.1.4.1 Güneş pillerinin üretilmesi

Nanoparçacık katkılmanın referans güneş piline göre değişimini incelemek esas amaç olduğunan özellikle referans güneş pilleri (ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al) üretildi ve optimum üretim koşulları belirlendi. Hem yüksek verim veren hem de tekrarlı bir şekilde aynı düzeylerde verimin elde edilebildiği üretim koşulları oluşturulmaya çalışıldı.

5.1.4.1.2 Referanas güneş pilerinin üretilmesi

Referans güneş filminin üretilmesi aşmaları birinci raporda detayları ile verilmişti. ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al yapısındaki referans güneş pilinin bulk yapıdaki aktif tabakasınında P3HT/ PCBM ağırlık oranı 1.5 olarak sabit tutuldu. P3HT (Regioregular poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) Rieke Metal den temin edildi. PCBM ((6,6)- phenyl-C61-butyric acid methyl ester ,Purity>99%) Solenbv dan, PEDOT:PSS (Clevios PH, poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonic acid) ise HC Starck tan temin edildi. Altlık olarak kare başına direnci 13-15 Ω ve kalınlığı 100 nm olan ITO (Indium coated glass) kalplı cam kullanıldı. Klorobenzen (M =112.56 g/mol) Merck ten temin edildi. ITO kaplı camların kısa devre olmaması için yaklaşık olarak 1/3 lik kısmı asit çözeltisi ile kaldırıldı.. Bu amaçla ITO kaplı camların iletken tarafı üstte kalacak şekilde 0.5 cm lik kısım açıkta bırakılarak 2/3 kısım scotch bant ile boşluklar oluşmayacak biçimde kaplandı. Açıkta kalan 0.5 lik kısmın kaldırılması için 250 ml saf su, 230 ml hidroklorik asit, 20 ml nitrik asit ten oluşan asit çözeltisi içinde 25 dk bekletilerek ITO kaplı yüzeyin kaldırılması sağlandı. Sonrasında İTO kaplı camlar asit çözeltisinden çıkarılarak saf su ile arındırıldı. Yapıştırılan bantlar sökülerek kalıntılarını gidermek amacıyla tolüen ile silinerek temizlendi. Camlar 1,5 x 1,5 cm boyutlarında kesilerek, yüzey temizleme işlemi için numune tutucuya yerleştirilip 500 ml lik beher içerisine kondu. Önce saf suda %2 lik olarak hazırlanmış olan helmanex karışımı içerisinde 25 dk ultrasonik banyoda temizlendi. Daha sonra sırasıyla 2 defa saf su, aseton, izopropil alkol ve yine saf su ile her biri 25 dk olmak üzere ultrasonik banyoda titreştirildi. Temizlenen ITO kaplı camlar en son temizleme sıvısından çıkarılarak yüksek saflıktaki kuru hava ile kurutuldu. 12 mg P3HT ve 8 mg PCBM hassas terazide tartılarak koyu renkli viral şişeye kondu. 1000 µL klorobenzen çözücüsü şişeye eklendi ve manyetik balık konularak yaklaşık 20 saat glove box içerisinde azot ortamında manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklık uygulanmaksızın karışmaya bırakıldı. Temizlenmiş olan İTO kaplı camlara PEDOT: PSS Wattman 40µm filtre ile 1500 devirde 10 sn 2000 devirde 60 sn spin kaplama yöntemi ile kaplandı. PEDOT:PSS kaplı yüzeyden asit çözeltisi ile kaldırılmış olan

kısmın karşıt ucundan 1/3 lik kısım saf su emdirilmiş pamuk ile silindi. PEDOT:PSS kaplı camlar hot plate üzerinde 150°C de 25 dk tutuldu ve sonrasında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. PEDOT:PSS kaplanan camlar ardından glove box içerisine aktif tabaka kaplanmak üzere konuldu.Klorobenzenli P3HT:PCBM (12:8) çözeltiden 65µL mikropipetle çekilerek, PEDOT:PSS kaplı İTO üzerine damlatılarak 1000 devirde 60 sn spin kaplama yöntemi ile kaplandı. Bu işlem glove box içinde yapıldı. PEDOT kaplı kısımdan silinmiş olan 1/3 lik kısım aynı şekilde bu katkılı tabakadan da tolüen ile silindi. Hücreler 2 saat boyunca glove box içerisinde azot ortamında kurutuldu. Kurutulan hücreler alüminyum kontak kaplama için metal maske üzerine kaplama yönüne göre yerleştirildi ve sabitlenerek termal buharlaştırıcıya konuldu. 10^{-5} mbar lık vakum altında 28-30 Amperde 100 nm kalınlığında Al kontaklar termal buharlaştırma yöntemi ile kaplandı. Elektrot kaplama işlemi için Leybold Ünivex 300 cihazı kullanıldı. Elektrot kalınlığı İnficon XTM/2 cihazı monitöründen takip edildi ve ölçüldü. Güneş pilleri üretildikten sonra karakterizasyon ve ölçümler için glove box içine alındı. Üretilen güneş pillerinin glove box içinde bulunan solar simulatorün (Solar Light XPS 150) ışığı altında I-V ölçümleri ile belirlendi. I-V ölçümleri Keithley 2612B Sourcemeter kullanılarak gerçekleştirildi. Güneş pillerinin kuantum verimi ise Oriel Quantum Efficiency (IPCE) cihazında gerçekleştirildi.

5.1.4.1.3 Nanoparçacık katklı güneş pillerinin üretimi

P3HT/PCBM oranı 1,5 olan referans çözeltisine sentezlenen ve karakteristik özellikleri belirlenen Cu_2S ve CdS nanoparçacıklar n önceden belirlenen konsantrasyonlarındaki çözeltileri karıştırılarak karışım bulk çözeltisi elde edildi. Bu bulk çözeltisi (PHT:PCBM:Cu_2S) ve (PHT:PCBM:CdS) referans güneş pilindeki gibi önceden belirtilen yöntemle 5.1.4.1.2 de anlatılan ITO üzerine PEDOT:PSS kaplandı. Bu PEDOT:PSS filmin üzerine nanaopraçacık katkılı referans çözeltisi 1000 devirde 60 sn spin kaplama yöntemi ile kaplandı. Alüminyum elektrot kaplamaları ve diğer tüm üretim aşamaları bazı özel işlemler hariç referans örneklerininkini aynıdır. Bu ayrıntılar her bir tip hibrid pil için ayrı arı verilecektir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Referans güneş pillerinin karakterizasyonu

Üretilen güneş pillerinin glove box içinde bulunan solar simulatorün (Solar Light XPS 150) 150 mW/cm^2 şiddetinde ile ışık altında I-V ölçümleri belirlendi. Birinci çalışma

raporunda belirtildiği gibi solar simulatorun ışık şiddeti 100mW/cm^2 (1.5 AM) olarak ayarlanmıştır. İşık şiddetinin kalibrasyu için kullanılan powermetre (HD 2302.0 DELTA OHM nin kalibrasyonunun cihazının kalibrasyonunun sürekli glove box içinde bulundurulmasından ötürü değiştiği belirlendi.

İkinci altı aylık çalışma periyodunda belirlenen bu durum referans güneş pillerinin oldukça yüksek düzeyli verimlerinin literatür değerleri ile kıyaslanması ve ihtiyacı duyulduğunda ortaya çıktı. Farklı araştırma birimlerinden temin edilen iki farklı silisyum powermetre ile kullanılan powermetre kıyaslanması sonucu kalibrasyondaki sapma miktarı belirlendi. Deneylerimize esas olacak şekilde önceden ayarlanmış olan ve sürekli sabit bırakılan simülatörün ışık şiddetinin (Solar referance Cell SRC-1000-RTD-QZ,VLSI Standarts S/N:10510-0196) kalibrasyon sertifikalı 4864 cihazı ile ölçüldüğünde 150 mW/cm^2 olduğu bulundu . Projenin esas amacı aynı koşullar altında referans güneş pili ile nanoparçacık katkılı güneş pilinin göreceli olarak kıyaslanmasında ışık şiddetinin sabit olmasının önemli olduğunun ancak büyüklüğünün değerinin önemli olmadığından ilk etap örneklerimizin kıyaslama işlemi tamamlanıncaya kadar deneylerde 150 mW/cm^2 lik ışık şiddeti kullanıldı. Proje çalışmasının son aşamasındaki deneylerde 100mW/cm^2 (1.5 AM) standardında ışık şiddeti kullanıldı**.** I-V ölçümleri Keithley 2612B Sourcemeter kullanılarak gerçekleştirildi. Güneş pillerinin kıyaslanması aynı koşullarda elde edilen en yüksek referans güneş pillerine göre normalize edilerek kıyaslandı. Üç referans ve altı adet katkılı güneş pili tümü ile aynı koşullarda olmak üzere toplam dokuz adet güneş pili üretildi. Nanoparçacık katkılı örnekler üretilmeden önce referans örneklerin en iyi üretim koşuları belirlendi. Bu bağlamda referans güneş pilleri üretilerek, en iyi bulk morfolojisini veren tavlama sıcaklığı belirlendi. Güneş pillerinin kıyaslanması birlikte üretilen refrans pilleri ile yapıldı ve normalize verim olarak tablolarda belirtildi.

Üretilen referans güneş pillerinin 150 mW/cm^2 lik ışık şiddeti altında ölçülen parametrik değerleri Tablo 1. verilmiştir.

Tablo1. Üretilen referans güneş pillerinin 150 mW/cm^2 lik ışık şiddeti altındaki fotovoltaik parametreleri

Örnek	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc}(Volt)	FF	η(%)	R_s (Ohm.cm^2)	Rsh (Ohm.cm^2)
8-D5 1K	15,83	0,51	0,42	3,28	16,6	70,9
8-D3 2K	14,69	0,51	0,42	3,05	15,8	75,8
8-G6 1K	14,27	0,35	0,34	1,59	22	36,3
8-H1 2K	15,50	0,39	0,39	2,14	18	51,7
8-H2 2K	14,64	0,35	0,34	1,,71	22,5	41,1
8-K6 2K	13,12	0,56	0,44	2,79	26	90,3
9-B1 2K	15,39	0,39	0,38	2,10	16,2	47,3
9-B2 2K	14,66	0,46	0,38	2,58	18,3	81,3
10-A5 2K	13,30	0,39	0,34	1,63	20	60,7
10-B1 2K	11,16	0,42	0,43	1,78	27,5	61,1
11-A3 2K	15,44	0,37	0,33	1,86	18,5	36,4

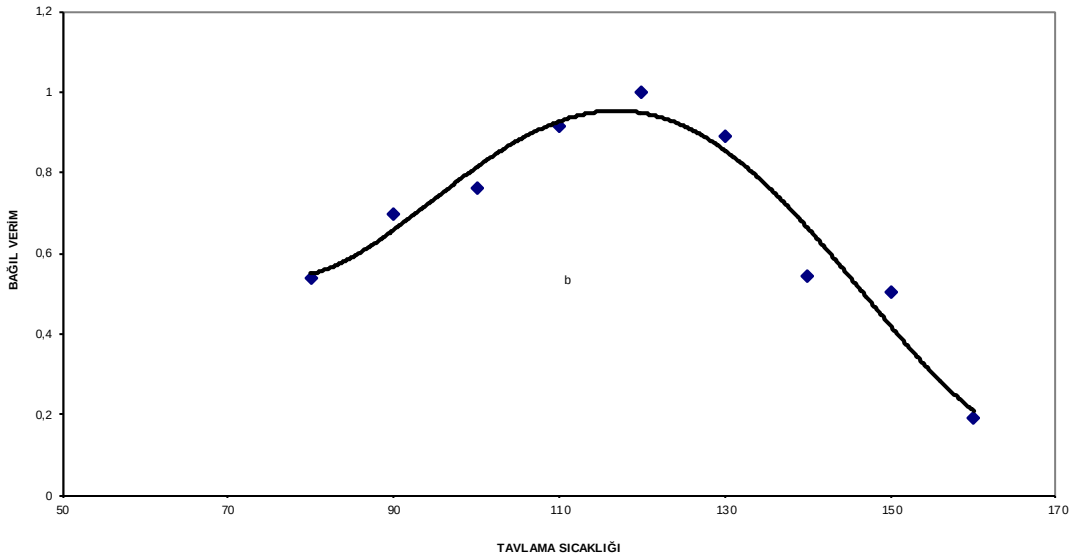
Tablo 1. den de görüldüğü gibi referans aynı koşullarda üretilen tüm referans güneş pillerinin hemen hemen tüm fotovoltaik parametrelerinde farklılıklar gözlendi. Referans güneş pillerinde gözlenen bu denli farklı fotovoltaik parametrelerin olası nedenlerinin literatür araştırmaları yapıldı. Literatürde referans güneş pilleri için çok farklı P3HT:PCBM ağırlık konsantrasyonu ve farklı çözücüler kullanılması nedeni ile referans güneş pilleri için elde edilen değerlerin kıyaslanmasında zorluklar oluştu. Ancak literatürde aynı konsantrasyon ve aynı çevre koşullarında üretilmiş güneş pillerinin farklı parametrelere sahip olabildiğine dair bilgilere literatürde de rastlanmıştır. Farklı zamanlarda ancak aynı koşullarda üretilmesine karşın güneş pillerinin farklı fotovoltaik parametrelere sahip olmalarına üç ana neden söz kunusudur. a) Bulk yapıdaki P3HT:PCBM içinde PCBM in dağılımının tüm güneş pillerinde tamamen aynı olmaması, b) Her güneş pilinin P3HT morfolojisinde farklılıkların varlığı, c) elektrot P3HT:PCBM ara yüzeyi arasında arayüz durumlarının farklılık göstermesi. b ve c deki etkilerin çoğu kez güneş pillerinin üretim sonrası tavlama işlemi ile en aza indirilebileceği bilinmektedir (103-113) . Ancak literatürde tavlama işlemlerinde çok farklı sıcaklıklar ve çok farklı tavlama süreleri kullanılmıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlarda birbirlerinden çok farklılıklar göstermektedir.

Proje çalışmasının ilk aşamasında en yüksek verimi veren ve en kararlı referans pilinin elde edilmesi ve Cu_2S ve CdS nanoparçacık katkısının en yüksek verim veren güneş pillerine etkisinin belirlenmesi amaçlandığından öncelikle en yüksek verim veren güneş pillerinin elde edilmesi için pek çok deney yapıldı ve üretilen güneş pilleri üretim sonrası elektrotları ile birlikte tavlandı. Optimum tavlama sıcaklığının belirlenmesinde 3 dakikalık sabit tavlama süresi için farklı sıcaklıklarda tavlamalar yapıldı ve elde edilen fotovoltaik parametreler kıyaslandı. Tablo 2 de 80° C ile 160 °C arasında ki sıcaklıklarda farklı sıcaklıklarda üretim sonrasında 3 dk süre ile tavlanmış olan güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri verilmektedir.

Tablo 2. Üretim sonrası farklı sıcaklıklarda tavlanmış güneş pillerinin 150 mW/cm^2 ışık altında fotovoltaik parametreleri

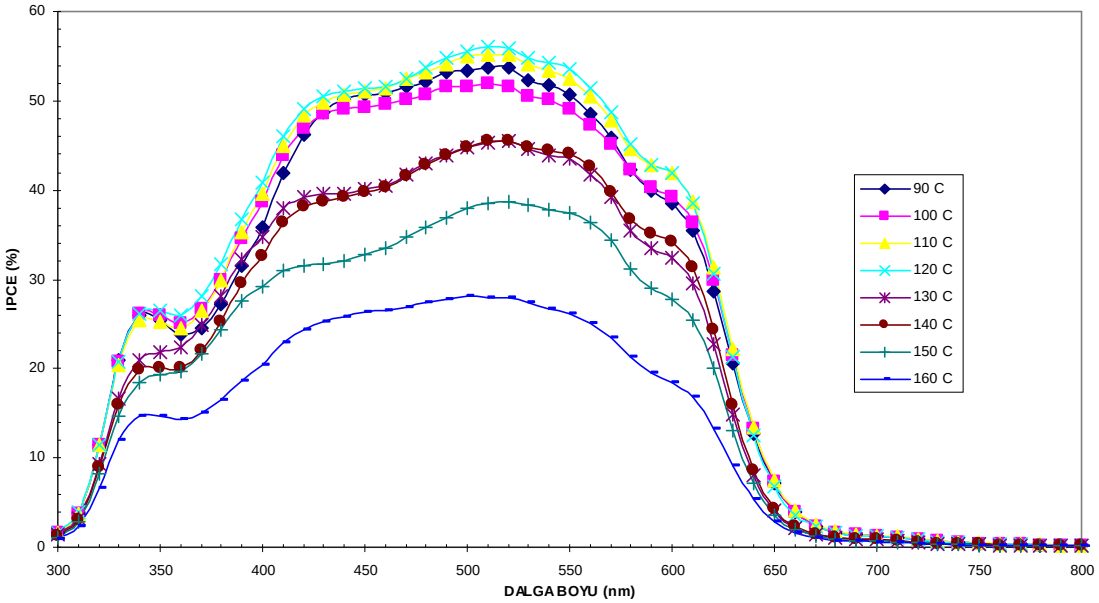
Tavlama Sıcaklığı (°C)	**J_{sc}(mA/cm^2)**	**Voc (Volt)**	**FF**	**Verim η(%)**	Bağıl Verim **η(%)/ η_{max}(%)**	**IPCE**
80	20,45	0,56	0,46	5,12	0,54	47
90	22,71	0,66	0,45	6,61	0,70	53,8
100	22,07	0,66	0,51	7,24	0,76	51,9
110	23,92	0,66	0,55	8,68	0,92	55,2
120	26,30	0,67	0,58	9,48	1	56,1
130	23,90	0,66	0,54	8,46	0,89	45,5
140	18,27	0,66	0,45	5,15	0,54	45,5
150	17,11	0,66	0,44	4,8	0,51	38,7
160	10,08	0,56	0,34	1,8	0,19	28,1

Şekil 7. de ve Tablo 2. de belirtilmiş örneklerin verimlerinin tavlama sıcaklık değişimi.



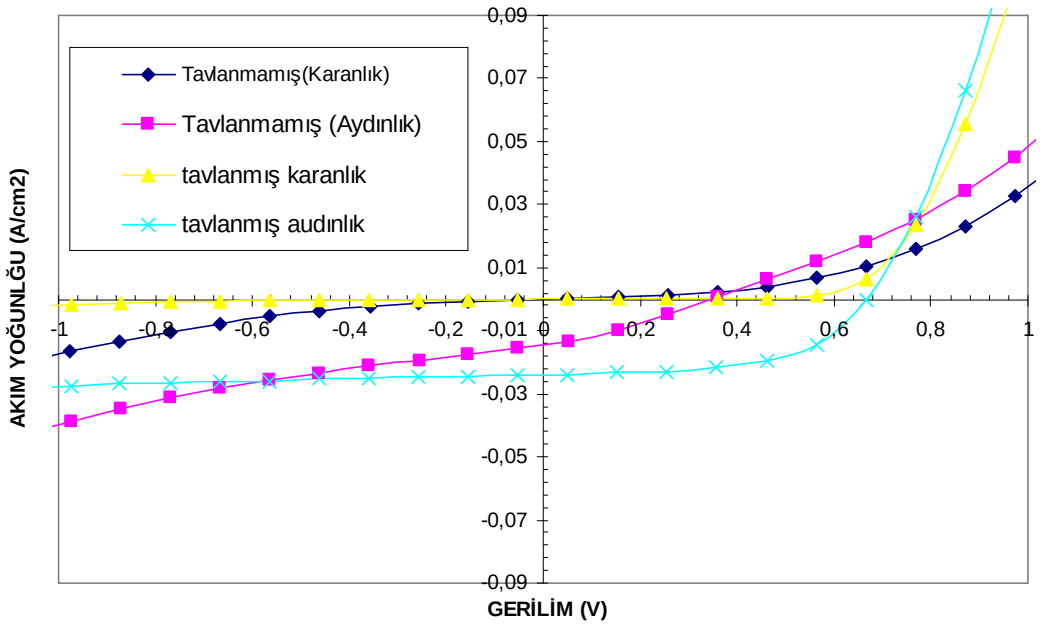
Şekil 7. Üretim sonrası farklı sıcaklıklarda tavlanmış güneş pillerinin normalize verimlerinin tavlama sıcaklığına göre değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi 120 °C tavlama sıcaklığı 3 dakikalık tavlama süresi en optimum tavlama sıcaklığıdır. Bu sıcaklıkta tavlanan güneş pilleri en yüksek kısa devre akımına ve açık devre voltajına sahip olmuşlardır. Şekil 8. de Tablo 2 de belirtilen güneş pillerinin dış kuantum veriminin tavlama sıcaklıklarına göre değişimini göstermektedir. Güneş pillerinin kuantum verimi Oriel Quantum Efficiency cihazında gerçekleştirildi. 120 °C de tavlanan örnek en yüksek güç dönüşüm verimini verdiği gibi en yüksek kuantum verimine de sahip olmuştur.



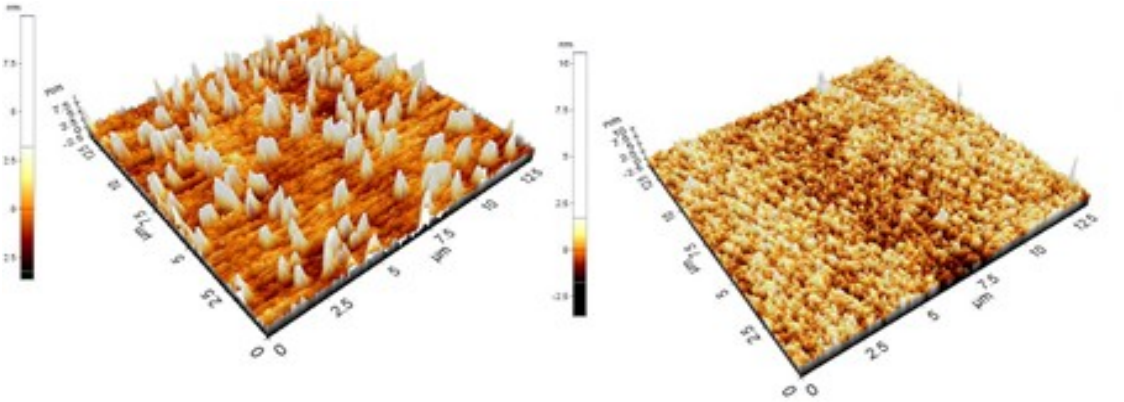
Şekil 8.Farklı sıcaklıklarda üretim sonrası tavlanmış güneş pillerinin dış kuantum veriminin(IPCE) tavlama sıcaklıklarına göre değişimi.

Şekil 9. da 120 de tavlanmış ve tavlanmamış güneş pillerine ait IV eğrisi gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tavlama işlemi hem V_{oc} yi artırmakta hem de FF yi artırmaktadır.



Şekil 9. 120 °C de tavlanmış ve tavlanmamış güneş pillerine ait IV eğrisi.

Şekil 10. 120 °C tavlanmış aktif ortamın yüzeyine ait AFM görüntüsünü tavlamadan önce ve tavlamadan sonra göstermektedir.



Şekil 10. 120°C tavlanmış örneğin tavlanmadan önce ve sonra aktif AFM profili. Tavlama öncesi (Root Mean Square roughness Rq =1,638 nm) , b) tavlama sonrası (Rq =0,872 nm)

Görüldüğü gibi tavlama sonrası aktif tbakanın yüzeyindeki pürüzlülük yüzde 46 düzeyinde azalmıştır. Çalışmanın bundan sonraki kısmında üretilen tüm referans güneş pilleri katkılılarla kıyaslamak için 120 °C de tavlandı. Karakterizasyonlar hem tavlamadan önce hem tavlandıkta sonra yapıldı.

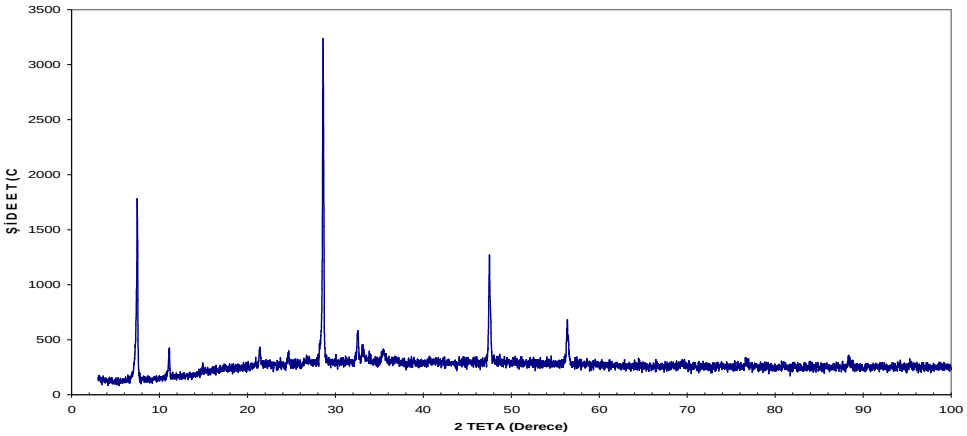
6.2 Nanoparçacık katkılı Güneş Pillerinin karakterizasyonu

Projenin amacı Cu_2S ve CdS nanaoparçacık katkılı bulk yapılı hibrid organik güneş pilinin üretilmesi ve güç dönüşüm verimlerinin araştırılması idi. Bu amaçla öncelikle nanoparçacıklar sentezlendi, bu nanoparçcıkların yapısal ve optik özellikleri karakterize edildi. Karakterize edilen bu nanoparçacıkların öncelikle Bulk yapısı P3HT:PCBM:Cu_2S/CdS olan hibrid güneş pilleri üretildi aynı koşulda üretilen referans güneş pilleri ile kıyaslandı. Araştırma sonuçlarına göre geriye dönülerek, nanoparçacıkların güneş pillerin üretim koşullarında değişiklikler yapılarak, araştırmalara devam edildi. Çalışmada bazen zorunlu olarak geriye dönülse de iş planı ekseninde proje tamamlandı.

6.2.1 Cu_2S katkılı güneş pilleri

6.2.1.1 İlk sentezlenen Cu_2S (1) nanoparçacıkların karakterizasyonu.

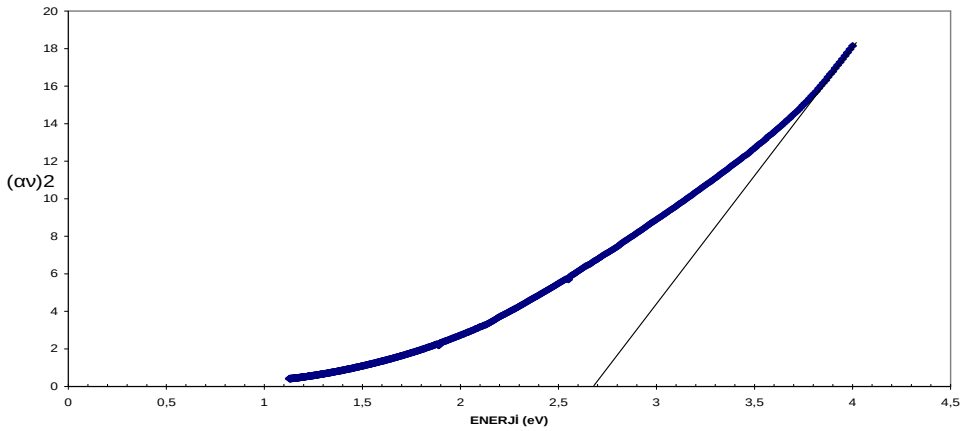
İlk üretilen Cu_2S (1) nanoparçacıklarının XRD kırınımını Şekil 11 de verilmektedir.Veriler litertür veri tabloları ile kıyaslandığında Cu_2S nanoparçacıkların ağırlıklı olarak orthorhombic yapılı Chalcosite (Cu_2S) fazında olduğu görülmüştür. Ancak, bu kristal fazının yanı sıra tetragonal yapıda chalcosite ve az oranda da olsa Digenite ve Djurlite fazlarına ait pikler de vardır. Bu kırınım çizgilerinin oluşum açıları ve şiddetleri dikkate alarak Debye Scherrer eşitliğinden Cu_2S nanoparçacık boyutlarının 20 nm ile 77 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. (Tablo3) .



Şkil11. Cu_2S (1) nanoparçacıklarının XRD kırınım deseni.

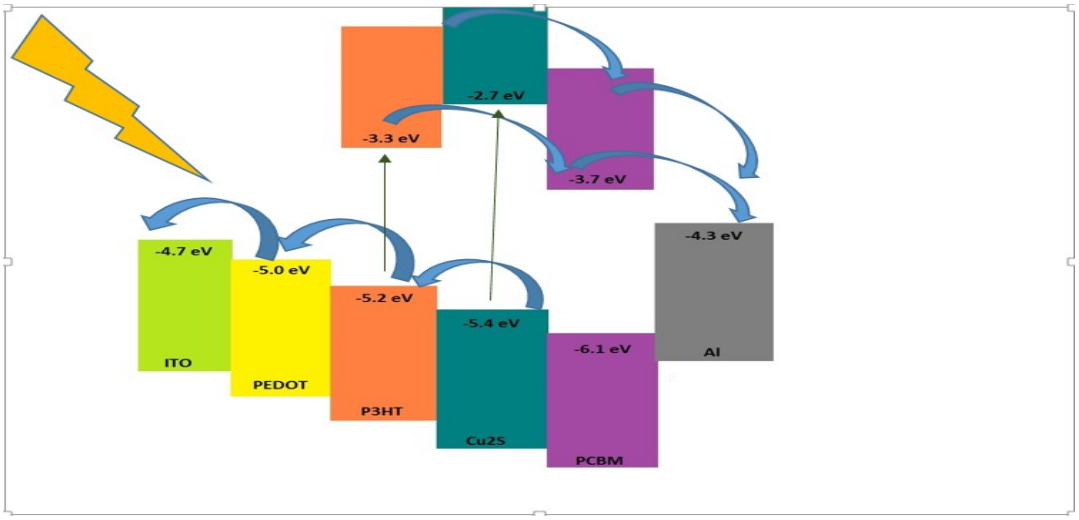
Tablo3. Cu_2S (1) nanoparçacıklarının kırınım çizgilerin PDF kartları ile kıyası

	PDF-0961	PDF-1071	PDF-2980	PDF-0564	
Faz	Chalcosite (Cu_2S)	Chalcosite (Cu_2S)	Digenite ($Cu_{1,8}$ S)	Djurlite ($Cu_{1,96}$ S)	Parçacık
Yapı	Orthorhombic	Tetragonal	Cubic	Monoclinic	Boyutu
Örgü Sabitleri	a=13.50A, b=27.32A,c=11.85 A	a=3.99A, b=3.99A,c=11.28A	a=5.60 A	a=26.28A,b=15.74A,c=13.46 A	(nm)
2-theta(deg)	(hkl)	(hkl)	(hkl)	(hkl)	
7.472	110	-----	-----	-----	53,3
11.11	121	-----	-----	-301	60,0
21.37	222	-----	-----	521	19,6
28.57	421	-----	-----	-314	76,5
32.47	134	111	200	-----	59,5
33.02	044	------	-----	-----	23,9
47.49	662	------	-----	------	64,1
56.36	605	204	222	------	57,4
88.37	--------	320	-----	------	44,7
					O



Şekil 12. Cu_2S(1) nano parçacıkların band aralığı

Direkt bant geçişi yaklaşımı ile Cu_2S bant aralığının 2.7 ev (459 nm) olduğu belirlenmiştir. Bant aralığı güneş spektrumunun görünür bölgesi aralığındadır. Öngörülen hibrid yapılı güneş pilinde gelen fotonlar bulk yapı içinde P3HT kuvvetli bağlı ekzitonlar üretirken yarıiletken Cu_2S nanoparteküller 2,7 ev ve bunun üzerinde enerjiye sahip fotonların soğrulması ile yarı iletkenin değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak iletkenlik bandıma çıkacaktır. Dielektrik sabitinin organik yapılara göre yüksek oluşu nedeniyle inorganik bir yarıiletkende çok kısa ömürlü olan ekzitonun bağlanma enerjisi çok düşük ve ekziton yarıcapı büyük olduğundan iletim bandında çok kısa süre içinde elektron ve değerlik bandında hol oluşur. Bu nedenle referans güneş pilinde oluşan yük taşıyıcılar ek olarak yapıya fazladan elektron ve hol kazandırması beklenmektedir. Böylece her iki foto aktif material (P3HT ve Cu_2S) güç dönüşüm verimine katkı verecektir. Şekil 13. Üretilen Cu_2S (1) katkılı hibrid güneş pillerinin enerji band diyagramını göstermektedir.



Şekil 13. Cu_2S (1) katkılı hibrid güneş pillerinin enerji band diyagramı

Tablo 4. Tablo 5. ve Tablo 6. da klorobenzende P3HT.PCBM:Cu_2S(1) çözeltisinde de farklı kütle oranında Cu_2S(1) nanoparçacık içeren güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerini göstermektedir.

Tabo 4. 150 mW/cm² lik ışık kaynağı altında Cu_2S (1) katkılı güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri (210 μL (P3HT.PCBM:Cu_2S(1) çözeltisinde de kütle oranı 20:0,5 Cu_2S(1))

ÖRNEK No	T.Önce Voc(Volt)	T.Sonra Voc(Volt)	T.Önce Isc(mA)	T. Sonra Isc(mA)	T.Önce FF	T.Sonra FF	T.önce verim	T.önce Normalize Verim	T.Sonra verim	Tavlama öncesi Normalize Verim	T.Önce Ref Verimi	T.S V
7-L2	0,43	0,64	1,49	1,82	0,36	0,37	2,13	0,93	3,69	0,52	2,29	7,
7-A5	0,58	0,64	1,44	1,66	0,46	0,46	3,22	0,84	3,81	0,62	3,81	6,
7-D4	0,53	0,63	1,09	0,9	0,48	0,27	3,15	0,96	1,76	0,53	3,28	5,

Tablo 5. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altındaki fotovoltaik parametreleri ve verimlerinin referansla kıyası (220 μL (P3HT.PCBM:Cu_2S(1) çözeltisinde de kütle oranı 20:1 Cu_2S(1)

ÖRNEK No	T.Önce Voc(Volt)	T.Sonra Voc(Volt)	T.Önce Isc(mA)	T. Sonra Isc(mA)	T.Önce FF	T.Sonra FF	T.önce verim	T.önce Normalize Verim	T.Sonra verim	Tavlama öncesi Normalize Verim	T.Önce Ref Verimi	T.sonra Ref Verimi
7-B1	0,43	0,59	1,41	1,54	0,40	0,43	1,77	0,46	2,65	0,42	3,81	6,12
7-D6	0,38	0,64	1,30	0,82	0,37	0,27	1,63	0,50	1,26	0,21	3,28	5,92
8-E2	0,43	0,64	1,60	1,79	0,41	0,41	2,62	0,85	4,39	0,56	3,05	7,85
8-F5*	0,33	0,58	1,88	1,70	0,41	0,38	2,34	0,52	3,46	0,45	4,47	7,62
8-F6*	0,33	0,58	1,93	1,75	0,34	0,33	3,08	0,69	3,16	0,41	4,47	7,62

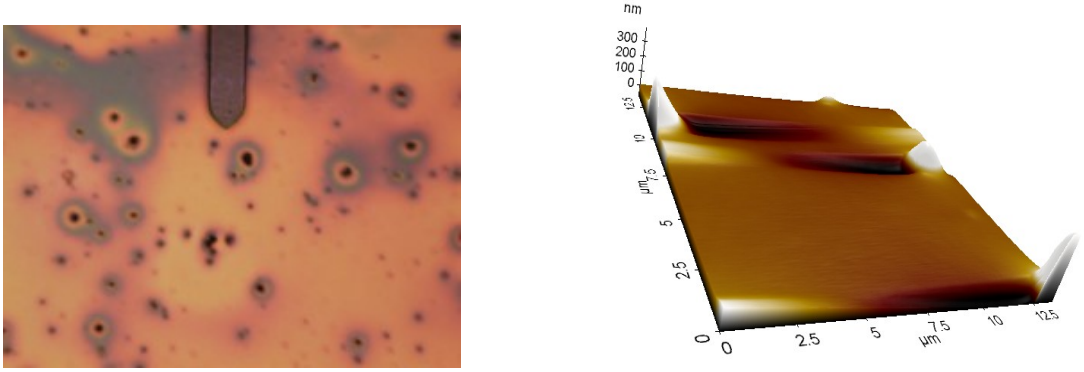
* Bu güneş pilleri aktif Tabakaları 120 C de önceden tavlanarak hazırlandı.

Tablo 6.150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altındaki fotovoltaik parametreleri ve verimlerinin referansla kıyası (230 μL (P3HT.PCBM:Cu_2S(1) çözeltisinde de kütle oranı 20 :1,5 Cu_2S(1))

ÖRNEK No	T.Önce Voc(Volt)	T.Sonra Voc(Volt)	T.Önce Isc(mA)	T. Sonra Isc(mA)	T.Önce FF	T.Sonra FF	T.önce verim	T.önce Normalize Verim	T.Sonra verim	Tavlama öncesi Normalize Verim	T.Önce Ref Verimi	T.s V
7-L5	0,22	0,64	1,18	1,04	0,33	0,24	0,8	0,34	1,46	0,20	2,29	7,
7-B3	0,33	0,64	1,38	1,60	0,31	0,45	1,24	0,33	3,55	0,58	3,81	6,
8-A2	0,43	0,64	1,15	0,82	0,41	0,23	1,91	0,58	1,12	0,19	3,28	5,
8-E5	0,28	0,53	1,35	1,37	0,31	0,31	1,04	0,51	2,01	0,26	3,05	7,

Cu_2S katkılı güneş pilleri çalışmış olmalarına karşın hem tavlanmadan önce hem de tavlandıktan sonra elde edilen verimleri aynı koşullarda üretilen referans güneş

pillerine göre daha düşük düzeylerde verim vermiştir. Katkı oranının artırılması da bu durumu değiştirmemiştir. Beklenilenin aksine nanoparçacık katkılama işlemi verimi azaltmıştır. Nanoparçacık katkısı ile yapıda oluşan diğer olumsuz mekanizmalar, foto uyarımla daha fazla elde edilen yüklerin verime katkı getirmesini engellemiştir. Nanoparçacık katkısı ile daha yüksek düzeyde soğurum sağlayarak, bu soğurumu serbest yüklere dönüştürmeyi engelleyen mekanizmalar için şunlar olabilir. **a)** Cu_2S parçacıkları her ne kadar X ray kırınımında nanometrik boyutlarda ise de bulk yapı içinde topaklanmışlardır (şekil14). Şekil 14 te 780 büyütmede nanoparçacık katkılı bulk filminin yüzeyini göstermektedir. Yüzeydeki nokta şeklindeki görüntüler Cu_2S nanparçacıkları göstermektedir. Bu film yüzeyinin AFM görüntüsü de Şekil14 te verilmiştir. Film yüzeyinde yaklaşık 10 μm arlıklarda 200 nm yükseklikte ve 1-2 μm genişliğinde topaklanmaların oluştuğu görülmektedir. Bu boyutlardaki topaklanma P3HT zincirlerinin krsitalin bölgelerini oluşturması için gerekli zincir hareketlerini ve de PCBM clusterlerinin biraya gelmesini engellemektedir. Böylece bulk yapı içinde nanoparçacık dışında kalan fotaktif yapının yük üretme ve ayırma yeteneği azalmaktadır.



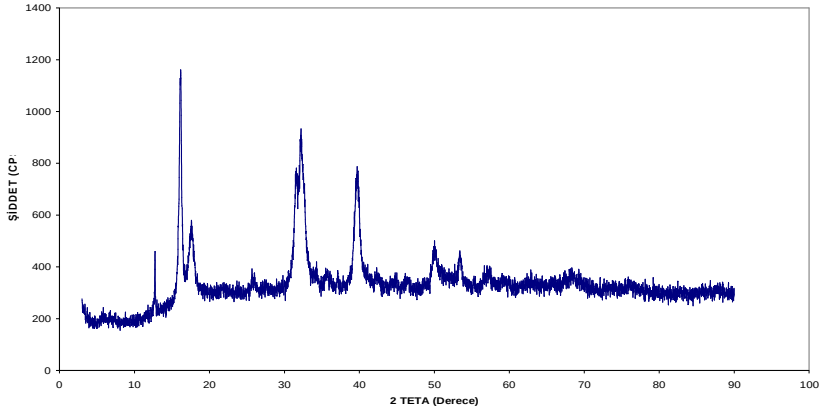
Şekil 14. (1:20) konsantarsyonunda Cu_2S katkısı için bulk film yüzeyi 780 kat büyütmeli fotografı ve nonkontak modda yüzey topografı.

b) P3HT içinde dağılmış agregat haldeki mikrometrik boyutlardadki Cu_2S partekül yüzeylerinin gereğinden fazla büyük olması hem bulk yapıdaki aktif P3HT nin yüzeyini azaltmaktadır. c) Cu_2S nanoparteküllerin topaklanması ile oluşan mikrometrik parçacıklar çok kalın olduklarından bu kalın mikroparçacıklar üzerinde oluşan serbest yükler akseptor ara yüzeyine ulaşamadan rekombine olmaktadırlar. Bu nedenle bu yapılar foto akıma katkı getirmedikleri gibi P3HT nin aktif yüzeylerini

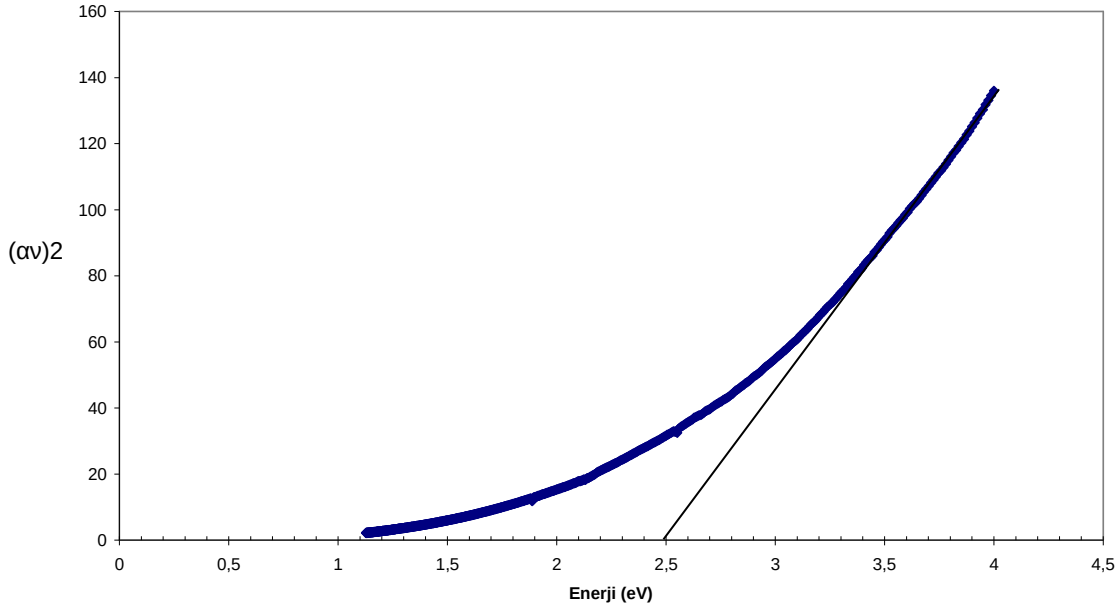
azaltmaktadırlar. Topaklanmayan diğer aktif haldeki Cu_2S nanoparteküllerin foto akıma katkıları da P3HT nin aktif tabakasının etkisizliğini karşılayamaktadır. Tablo 4. Tablo 5. Tablo 6. da görüldüğü gibi Cu_2S katkılı güneş pilinde hem tavlanmamış hemde tavlanmış güneş pillerinde en yüksek normalize verimlerin en düşük katkı konsantrasyonunda (**20:0,5)** gözlenmiş olması bu üç olguyu doğrulamaktadır.

6.2.1.2 Thiglicerol oranının artırılarak Cu_2S (2) nanoparçacıkların sentezi

Bu ongörülen üç olumsuz nedeni ortadan kaldırmak ve Cu_2S nanoparçacıkların topaklanmanın önüne geçilebilmesi için bir çözüm olarak, Thiglicerol oranı artırılarak Cu_2S in yeniden üretilmesine karar verildi. Thiglicerol oranı 500 µL düzeyinden, 1500 µL düzeylerine getirilerek nanoparçacık lar yeniden sentezlendiler. Elde edilen yeni nanoparçacıklar analiz edilmiştir. 1500 µL Thiglicerol kullanıldığında elde edilen Cu_2S(2) nanoparçacıkların Monoclinic kristal yapısında Djurleite fazının etkin olmakla birlikte ortorombik Chalcocite, tetragonal Chalcocite fazlarına ait piklerin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 15). 1500 Thiglicerol kullanılarak elde edilen Cu2S nanoparçacıklarında etkin olan Monoclinic ve Djurleite fazının parçacık boyutları ise 6 ile-109 nm arasında değişen boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Cu_2S (1500 Thig.) için band aralığı ise 2.5 ev (496 nm) olarak elde edildi (Şekil 16) .



Şekil 15. Cu_2S(2) 1500 Thig. için nanoparçacıklara ait XRD kırınım desenleri



Şekil 16. Cu_2S (2) 1500 Thig. için nanoparçacıklara ait band aralığı.

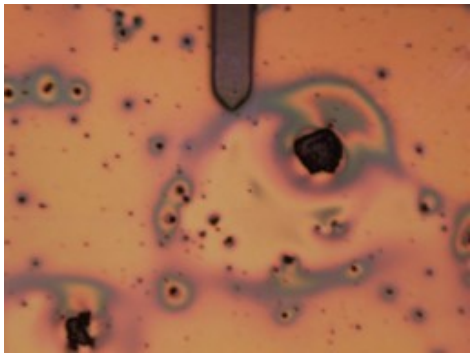
Tabo 7. 150 mW/cm² lik ışık kaynağı altında farklı kütle ağırlığındaki hibrid güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri (210 μL (P3HT.PCBM:Cu_2S(2) çözeltisinde kütle oranı 20:0.5 Cu_2S(2))

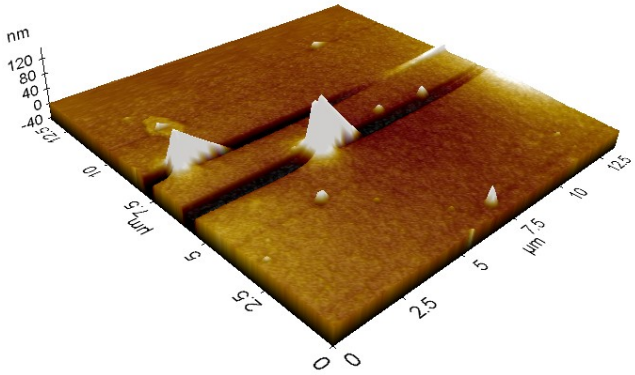
ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi	T.sonra Ref Verimi
11-E4	0,65	0,63	1,28	1,93	0,52	0,50	3,18	0,79	4,51	0,55	4,03	8,21

11-E5	0,43	0,63	1,41	2,15	0,31	0,46	1,55	0,38	5,02	0,61	4,03	8,21

Tabo 8. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altında farklı kütle ağırlığındaki hibrid güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri. (220 μL (P3HT.PCBM:Cu_2S(2) çözeltisinde kütle oranı 20:1 Cu_2S(2))

ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi	T
11-B2	0,61	0,65	1,45	1,82	0,48	0,47	3,77	2,02	4,94	0,68	1,86	7
11-C4	0,55	0,63	1,46	1,73	0,42	0,42	2,63	0,85	3,82	0,56	3,08	6





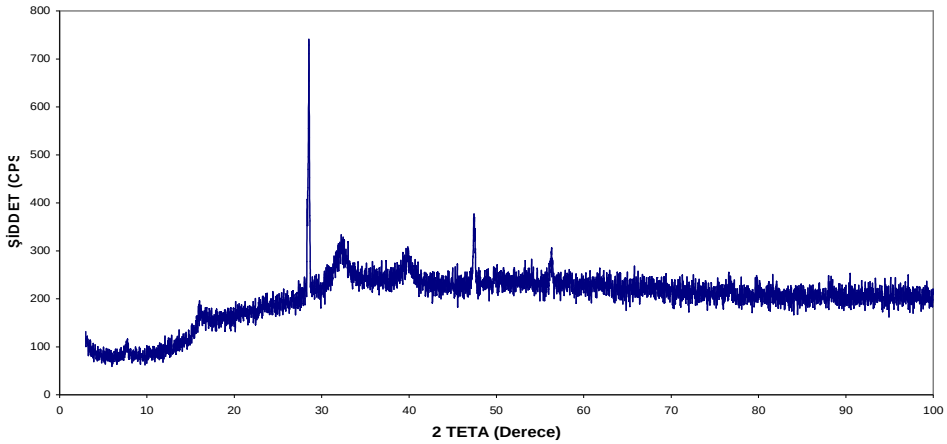
Şekil 17. (1:20) Konsantrasyonunda Cu_2S (2) katkısı için bulk film yüzeyi 780 kat büyütmeli fotografı ve nonkontak modda yüzey topografı

Her iki tablodan da görüğleceği gibi tavlanmamş Cu_2S (2) katkılı hibrit güneş pilleri tavlanmamış referans güneş piline çok yakın verim değerleri vermenin yanı sıra tavlama öncesi V_{oc} ve FF değerleri 500 Thiglicerol örneklerine göre çok daha yüksek düzeydedir. Buradan sentezleme sırasında daha yüksek düzeyde Thiglicerol kullanmanın topaklamayı azalttığı ve nanoparteküllerin yüzey üzerinde daha küçük boyutlarda dağıldığı söylenebilir. Bu nedenle parametreler Cu_2S (1) örneklerine göre her iki konsantrasyon için daha yüksek düzeylerede çıkmıştır. Ancak tavlanmış hibrid Cu_2S (2) katklılı örneklerin verimi tavlanmış referans örnekler ile kıyaslandığında referans güneş pillerin veriminin hala daha iki kat yakın fazla olduğu görülmektedir. Buna sebep olarak yine Cu_2S(1) nanoparçacık katkılı örneklerde olduğu gibi bulk filminin içinde hala birkaç mikron kalınlığındaki topaklanmanın varlığı gösterilebilir.

Cu_2S (1) ve Cu_2S (2) katkılı hibrid güneş pillerinde düşük verime neden olarak ileri sürdüğümüz topaklanmanın ötesinde nanopartekküller yüzeyinde var olabilecek ince thiglicerol tabakasnında P3HT: Cu_2S, Cu_2S:PCBM ve Cu_2S:Al ara yüzeyleri arasında bir yalıtkan tabaka oluşturmuş olabileceği düşünülerek, üçüncü kez Cu_2S nanaoparçacıkların sentezlenmesine ve thiglicerolün iyice nanaparteküllerden uzaklaltırmak için üç aşamalı yıkama işleminin yapılmasına karar verilmiştir.

6.2.1.3 Cu_2S (3) nanoparçacıkların sentezi ve sıralı yıkama işlemi ile üretilmesi

Cu_2S (3) nanoparçacıkların sentezi 5.1.1 kısmında anlatıldığı şekilde tekrar sentezlendi. Ancak sıralı yıkama işlemine tabi tutuldu bunun için sıralı olarak üç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen Cu_2S (3) nanoparçacıklarının x ışını kırım deseni Şekil 18. de gösterilmektedir.

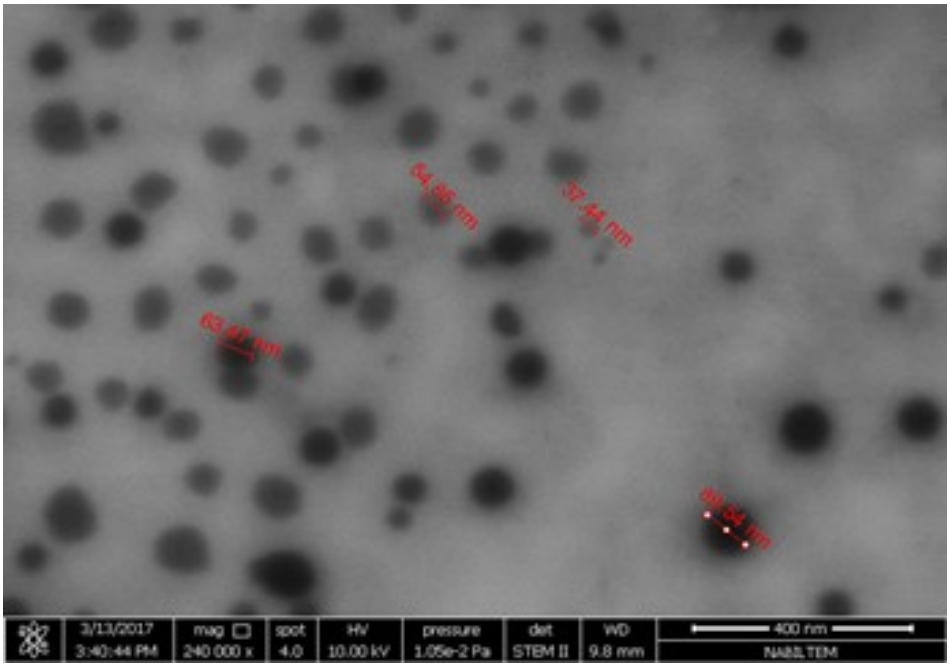


Şekil 18. Cu2S (3) nanaopartekküllerin XRD kırınım çizgileri

	PDF-0961	PDF-1071	PDF-2980	PDF-0564	PDF-0476	
Faz Yapı Örgü Sabitleri	Chalcosite (Cu_2S) Orthorhombic a=13.50A, b=27.32A, c=11.85 A	Chalcosite (Cu_2S) Tetragonal a=3.99A, b=3.99A, c=11.28A	Digenite ($Cu_{1,8}$ S) Cubic a=5.60 A	Djurlite ($Cu_{1,96}$ S) Monoclinic a=26.28A, b=15.74A, c=13.46 A	Digenite ($Cu_{1,8}$ S) Trigonal a=3.91A b=3.91A c=48.0 A	Parçacık Boyutu (nm)
2-theta(deg)	(hkl)	(hkl)	(hkl)	(hkl)	(hkl)	
7.472	110	-----	-----	-----	-----	10.1
16.07		-----	-----	321	-----	4.9
28.33	262	-----	-----	-523	-----	104.7
28.54	420	-----	-----	314	-----	72
32.29	134	111	200	234	1010	5
39.91		113	-----	435	-----	8.5
47.43	662	------	-----	------	-----	64,1
56.28	605	204	-----	------	208	38.6

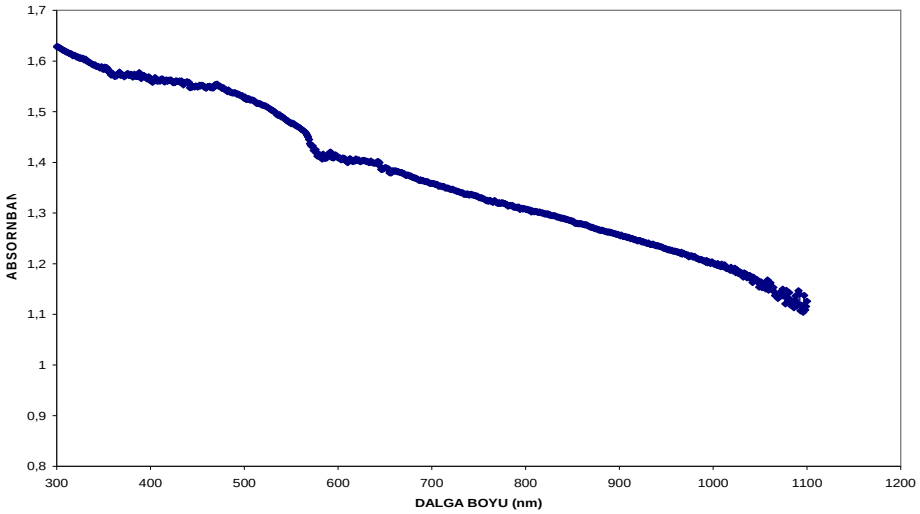
Tablo 9. Cu_2S (3) nanoparçacıklarının kırınım çizgilerin PDF kartları ile kıyası

Elde edilen Cu_2S (3) ise tek fazlı olmayıp yapı içinde orthorombik ve tetragonal krisrtal yapısında Chalcosite (Cu_2S) ve Monoclinic kristal yapısında Djurlite ($Cu_{1,96}S$) fazlarının birlikte bulunduğu belirlenmiştir. Bu yapıların yanı sıra iki farklı kristal yapıya sahip Digenite ($Cu_{1,8}$ S) fazının da bulunduğu görülmektedir. Ortalama parçacık boyutunun 38 nm olduğu belirlenmiştir. X ışını kırınım çizgilerinden hesaplanan parçacık boyutlarının doğruluğunu test etmek amacı ile nano parçacıkların sulu çözeltilerinin STEM görüntüsü alındı. Bu nanoparçacıkların sulu çözeltisinden elde edilen STEM görüntüsü Şekil 19 da gösterilmiştir. Görüntüden görüldüğü gibi parçacıklar 5 nm ile 70 nm arasında değişen boyutlardadır. Sulu çözeltide mikometrik boyutlarda bir topaklanma söz konusu olmayıp nanaoparçacıkların boyutları Debye Scherrer eşitliğinden hesaplananla uyum içindedir. Buradan topklanmanın daha çok bulk çözeltisinin içinde oluştuğu sonuc ortaya çıkmaktadır.

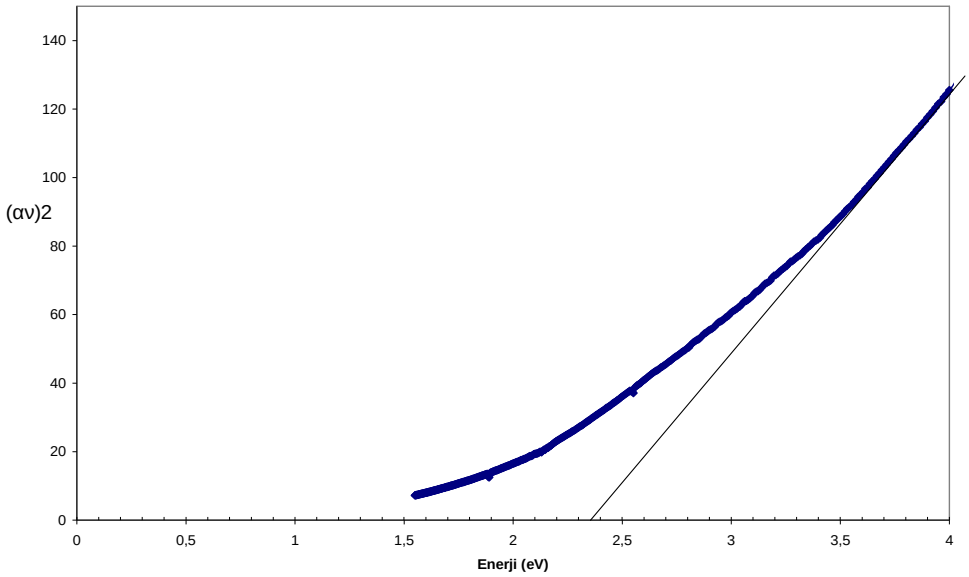


Şekil 19. Sulu Cu_2S (3) çözeltisinde nanoparçacıklarının STEM görüntüsü

Cu2S(3) de clorobenzen çözeltisinde alınan soğurum ölçümü şekil 20 de verilmiştir. Görüldüğü gibi Cu2S(3) nanoparçacıklar 360 nm-580 nm arasında belirginleşen geniş bir soğurum piki vermiştir.



Şekil 20. Cu2S(3) de soğurum spektrumu



Şekil 21. Cu_2S nanoparçacıklar için elde edilen band aralığı.

Elde edilen soğurum verilerine göre 2,35 eV (527 nm) olarak ölçüldü. Bu şekilde elde edilen nanoparçacıkların katkılandığı hibrid güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri Tablo 10 da verilmiştir.

Tablo 10. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altında farklı kütle ağırlığındaki hibrid güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri. (210 μL (P3HT.PCBM:Cu_2S(3) çözeltisinde de kütle P3HT:PCBM/ Cu_2S(3) kütle oranı 20:0,5 Cu_2S(3))

ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi
1-G4	0,45	0,63	1,00	1,35	0,40	0,37	1,86	0,84	3,22	0,55	2,22
1-G5	0,41	0,63	1,20	1,40	0,36	0,36	1,81	0,82	3,24	0,55	2,22
2-A6	0,45	0,61	0,95	1,35	0,40	0,50	1,94	0,60	2,87	0,34	3,20
2-B1	0,43	0,69	1,10	1,65	0,40	0,50	2,04	0,63	6,08	0,72	3,20
6-E3*	0,53	0,57	0,41	0,62	0,41	0,44	0,77	0,65	1,37	0,81	1,19

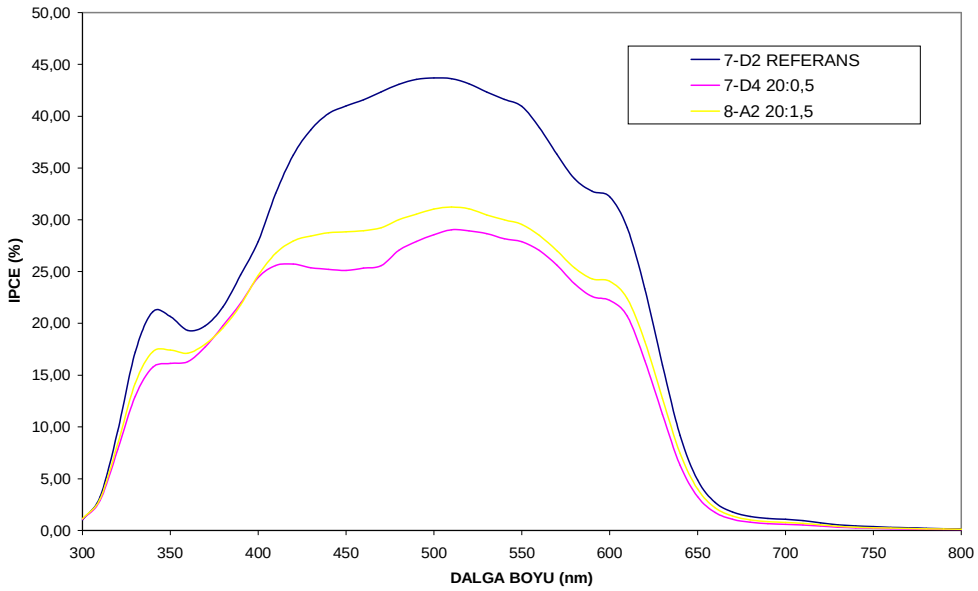
* İşık kaynağı olarak 100 mW/cm^2 (1,5 AM) kullanıldı.

Tablodan da görüldüğü gibi Cu_2S(3) katkılanmış hibrid güneş pilinin gibi elde edilen parametre değerleri hem tavsız hem de tavlı değerleri yine her defasında referansın altında kalmaktadır. Ancak 2-B1 örneğinin V_{oc} değeri yapılan pillerin en büyük V_{oc} değerini vermiştir ki bu değer 0,69 voltur ve refrans için elde edilen değerden de büyüktür. Bu örnekte hem tavlanmamış hemde tavlanmış olarak elde edilen verim değeri de pek çok önceden elde edilmiş hibrid güneş pili verim değerinden yüksek olmakla birlikte yine kendi referans değerinden düşük kalmıştır. Elde edilen genel sonuçlar önce üretilmiş nano parçacıklarda olduğuna benzerdir. Diğerlerinde olduğu gibi özellikle tavlanmamış örneklerde normalize verimin tavlanmış örneklere göre daha yüksek çıkması nanoparçacık katkısı tavlama ile oluşan morfolojik iyileşmeyi de olumsuz olarak etkilediğini göstermektedir. Çünkü P3HT nin tavlama ile yeniden düzenlenerek daha düzgün morfolojiye sahip olmasını engelleyen PCBM nanoparçacıklara bu kez de Cu_2S parçacıkları eklenmiştir. Sonuç olarak , Referans örneğnin Cu_2S(3) katkılı tavlanmamış örneklerde normalize verim referans güneş pilleri ile kıyaslanabilir düzeylerde elde edilmiş olmakla birlikte referans örneğinin geçilebildiği bir morfoloji yakalanamamıştır.

Cu_2S(3) en yüksek verimle fotoaktif ortam olarak davransa bile yukarıda Cu_2S(2) için bulgular kısmında anlatılan morfolojik olumsuz etkiler nedeni ile bu etkinin kendini belirgin bir şekilde göstermesi olanaklı olmamıştır. Belli bir morfolojide hem

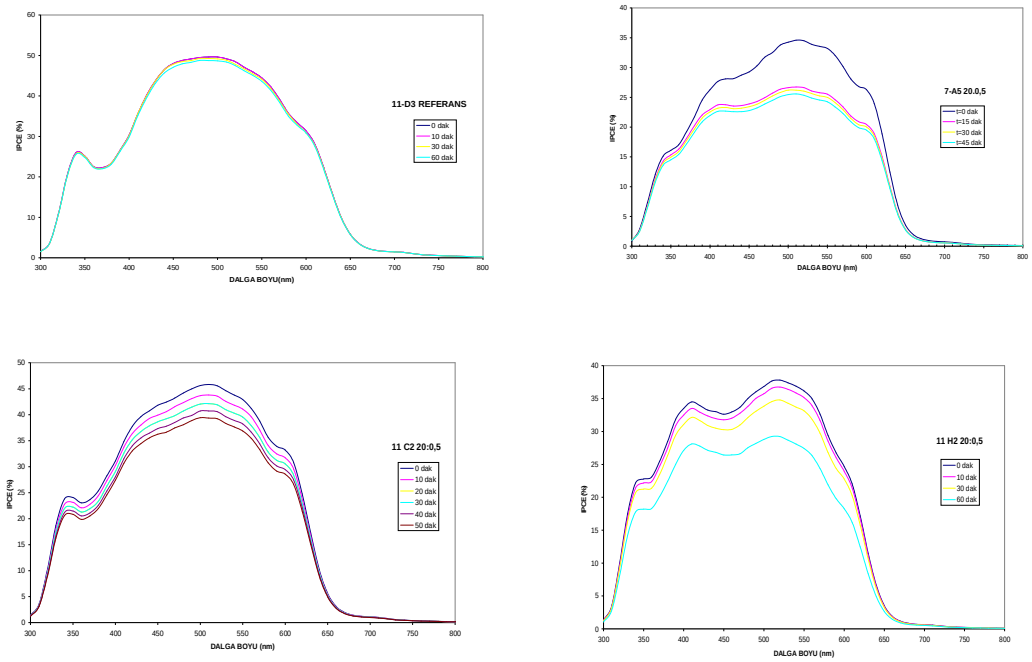
tavlanmamış halde hem tavlanmış halde oluşan foto akımların ne kadarının P3HT de oluşan ekzitonların sebep olduğu yüklerden ne kadarının foto uyarımla Cu_2S nanoparçacıklarının iletim bandına geçen elektronlardan kaynaklandığını belirlemek zordur. Bu konuda IPCE spectrumların kıyaslanması nitel bir sonuc verebilir. Bu aynı zamanda Cu_2S katkısının morfolojik etkilerinin yanı sıra güneş pillerini yaşam ömrüne etkisinin de araştırılmasını da olanaklı kılmaktadır.

2.1.3 Cu_2S katkılı hibrid güneş pillerininin dış kuantum verimlerinin kıyası ve Cu_2S güneş pillerinin kararlılıkları



Şekil 22. farklı oranlarda Cu_2S katkılı organik güneş pillerini birlikte üretilmiş referans güneş pili ile kıyaslamaktadır.

Şekilden de görüldüğü gibi aynı koşullarda ve aynı anda üretilen Cu_2S katkılı güneş pilleri daha düşük IPCE vemektedir. Katkılı hibrid güneş pillerinde 400-420 nm arasında değişerek belirginleşen pikler ortaya çıkmaktadır. Bu piklerin Cu_2S in band aralığına yakın bir dalga boyunda oluşması Cu_2S in yapı içinde aktif olduklarını göstermesi bakımından önemlidir.

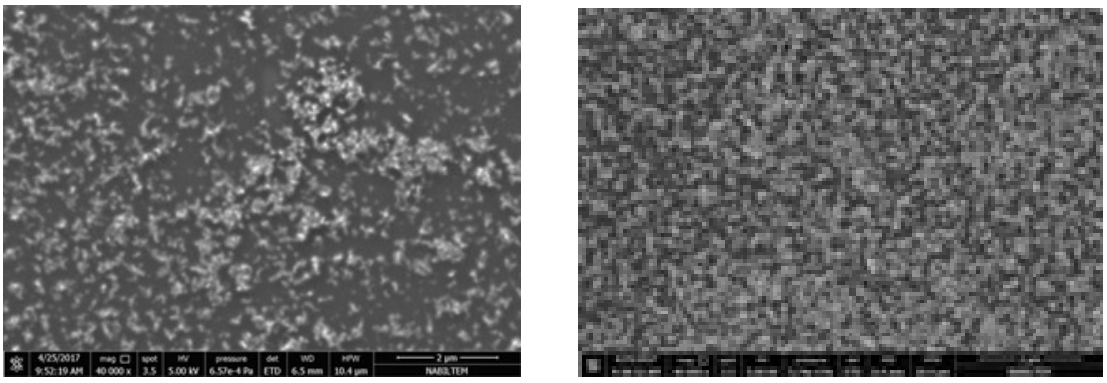


Şekil 23. Referans güneş pilleri ile Cu_2S katkılanmış güneş pillerinin kuantum verimlerinin zamana bağlı olarak değişimleri

Şekil 23. referans güneş pilleri ile Cu_2S katkılanmış güneş pillerinin kuantum verimlerinin zamana bağlı değişimlerini kıyaslamaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi referans güneş pilleri oldukça kararlı bir davranış gösterirken katkılı güneş pilleri zamanla daha hızlı olarak nem ve ışığa bağlı olarak, organik güneş pillerinde önemli bir özellik olan foto oksidasyona maruz kalmakta ve verimleri azalmaktadır (113-116). Foto oksidasyonun katkılı güneş pillerinde referansa göre daha fazla oluşunun nedeni nanoparçacık katkısı nedeniyle yapının amorf kesrinin daha yüksek ve buna bağlı olarak yapının spesifik hacmin daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü P3HT molekülleri Cu_2S nanaoparçacıklarının varlığından dolayı birbirlerine fazla yaklaşamamakta ve bu boşluklara ortamın nemden kaynaklanan su ve ojksijen moleküllerinin girmesine neden olmakta ve böylece P3HT ve PCBM de fotoksidasyon nedeni ile degredasyon oluşmakta ve zamanla verim azalmaktadır.

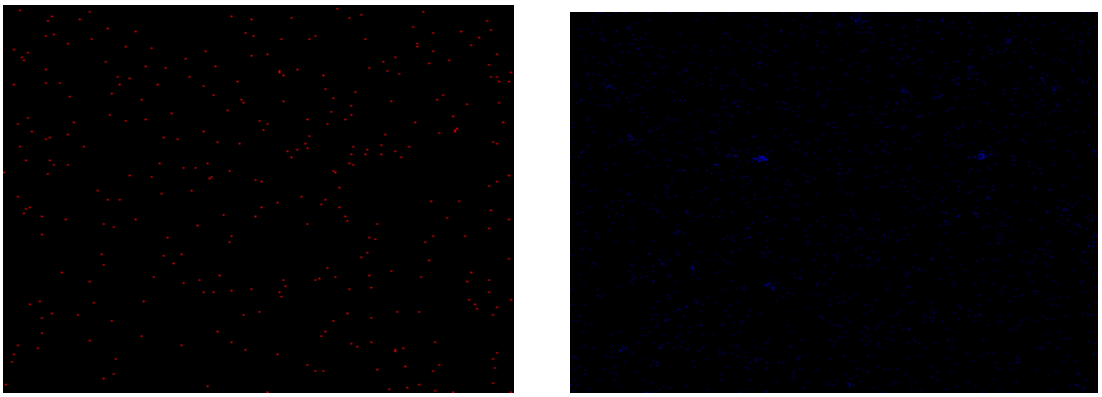
Cu_2S katkısı nedeni ile verimi zamanla azaltan diğer mekanizme ise Cu_2S nanoparteküllerin yüksek düzeyde agrergasyon nedeni ile yapı içinde en fazla 100 nm olması gereken bulk filminin kalınlığı yere bağlı olarak 100-300 nm düzeylerinde

olmasından dolayı Cu_2S in iletim bandında foton soğurumu ile oluşan iletim bandındaki serbest elektronlar ve değerlik bandında oluşan holler yasak band arasına yerelleşmiş oksijenlerin ve diğer ara yer atomlarının oluşturduğu tuzaklarda (rekombinasyon merkezlerinde) rekombine (SRH, Shocklley-Read-Hall rekombinasyonu) olmaktadır (117). Şekil 24. A ve Şekil 24 B de bulk yapıda referans (P3HT:PCBM) ve katkılı (P3HT:PCBM:Cu_2S) filmlerin SEM görüntüleri ve Sekil 25 A ve Şekil 25 B de element analizi ile renklendirilmiş resimlerini göstermektedir. Şekil 24 de siyah olarak görülen bölgeler P3HT polymer yumaklarını gösterirken beyaz olanlar PCBM clusterlerini göstermektedir. Şekil 24 B de Cu_2S eklenmesi ile siyah olan polimer kesimi azalmaktadır. Bu azalma foto aktif organik yüzey alanı azaltmakta ve böylece verim de azalmaktadır.



A B

Şekil 24. Referans (P3HT:PCBM) filminin (A) ve katkılı (P3HT:PCBM:Cu_2S) filminin SEM görüntüsü (B)



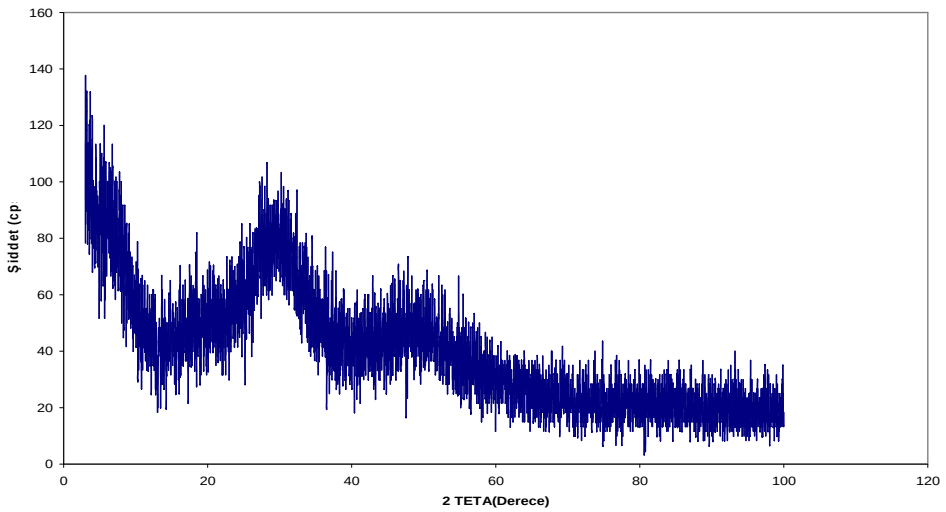
A B

Şekil 25. (P3HT:PCBM: Cu_2S) filminin element dağılımı C elemnti (A),Cu elementi (B)

6.2.2 CdS katkılı güneş pilleri

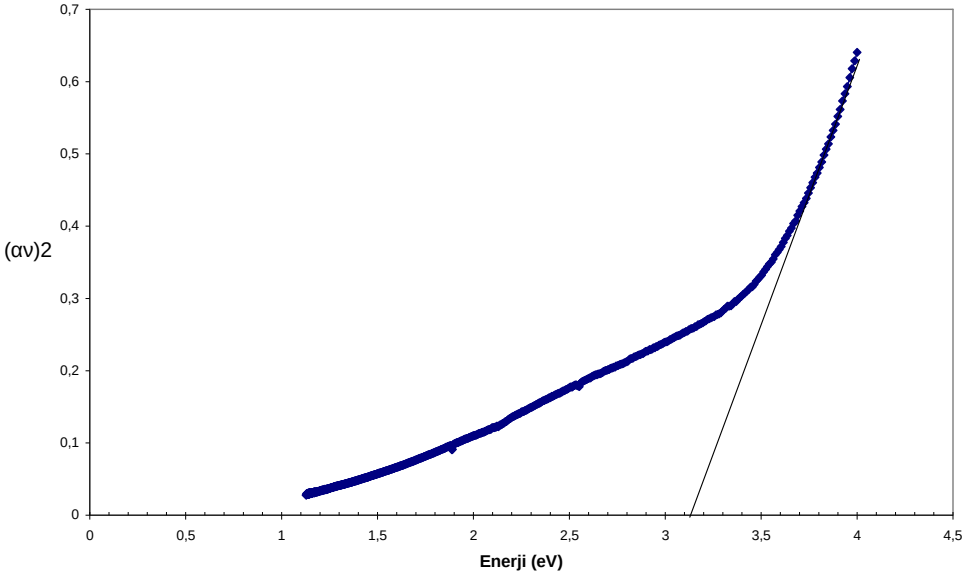
6.2.2.1 CdS (1) nanoparçacıkların karakterizasyonu.

CdS(1) nanoparçacıkların seztezinin ayrıntıları 5.1.2 de ayrıntıları ile verilmişti. CdS (1) nanoparçacıklarının XRD kırınım deseni Şekil 26 da verilmektedir. Kırınım piklerinin düşük şiddette ve difüz saçılmaların fazlalığı kristal kesrinin veya çok küçük boyutu parçacıkların varlığına atfedildi. Yaklaşık 25° 45° ve 50° de elde edilen geniş pikler CdS nanoparçacıklar için literatürde verilen pikler ile kıyaslandığında yapının (JCPDS65-2887) veri tabllarına uygun olan kübik (Zinc Blende) yapısında olduğu göstermiştir (90,94,95,99) . Piklerin tam oluşma noktaları ve pik yükseklikleri difüz saçılmaların çokluğundan dolayı nanaoparçacık boyutları belirlenemedi.

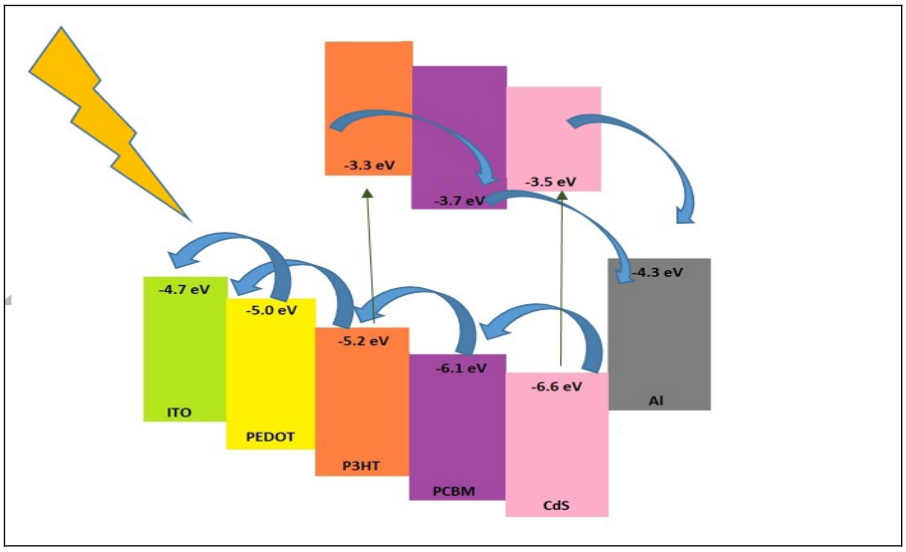


Şekil 26. CdS(1) nanoparçacıkların X ray kırınım deseni

Kristal yapısı belirlenen CdS nano parçacıkların optik soğurumundan elde edile band aralıkları Şekil 27 de verilmektedir. Direkt bant geçişi yaklaşımı ile CdS nanoparçacıkların ise 3.1 eV (400 nm) olarak belirlenmiştir.



Şekil 27. CdS(1) nano parçacıkların optik soğurumundan elde edile band aralıkları



Şekil 28. CdS (1) katkılı hibrid güneş pillerinin enerji band diyagramı

Şekil 28. CdS (1) katkılı hibrid güneş pillerinin enerji band diyagramını göstermektedir. Ortamların şekilde görüldüğü gibi bulk oluşturması halinde CdS ara ortamı üç şekilde foto akımına katkı vermesi beklenir. Birincisi P3HT:CdS tamas eden noktalarda P3HT ye akseptor görevi görür. İkincisi şekilde görüldüğü gibi aliminyum elektrot ile PCBM arasında elektrot iletim ortamı görevi görür. Üçüncüsü ise kendiside foto aktif materyal olduğundan doğrudan işık soğuran nanoparçacıklar 400 nm civarında soğurduğu ışıkla sisteme elektron ve hol kazandırır. Bulk yapı içinde tüm bu oluşumların olması olanaklıdır. Bu nedenle CdS katkılanmış bulk yapı içinde hangi mekanizmanın baskın olduğu yere bağlı olarak değişmesi beklenir. Yerel morfolojik değişimler bu yerel değişimin en büyük sebebidir.

Tabo11. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altındaki fotovoltaik parametreleri (220 μL (P3HT.PCBM:CdS(1) çözeltisinde de kütle oranı 20:1 CdS(1))

ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi	T.sonra Ref Verimi
8-G1*	0,33	0,64	1,55	2,04	0,41	0,46	2,23	0,49	5,84	0,77	4,47	7,62
8-G2	0,33	0,48	2,08	2,11	0,42	0,30	2,98	0,66	3,15	0,41	4,47	7,62
8-G3*	0,17	0,58	1,86	2,02	0,25	0,44	0,94	0,21	5,24	0,69	4,47	7,62
10-B3	0,35	0,66	0,96	1,37	0,37	0,35	1,11	0,62	2,23	0,27	1,78	8,19
10-B5	0,25	0,46	1,17	1,77	0,31	0,24	0,84	0,47	1,86	0,22	1,78	8,19
* Bu güneş pillerinin aktif tabakaları elektrot kaplanmadan önce de 120 C de tavlandı												

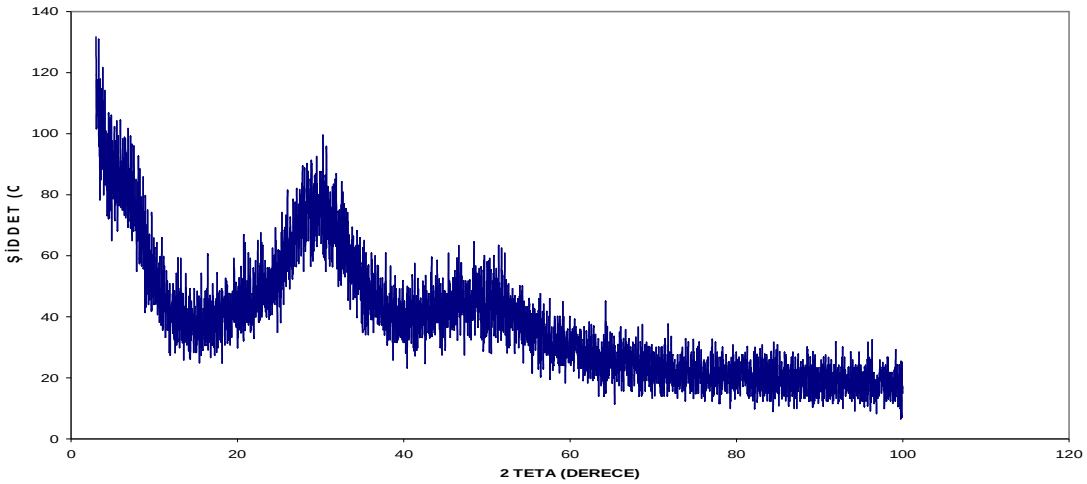
Tablodan da görüldüğü gibi CdS nanoparçacık katkılı güneş pilleri çalışmış olmakla birliklte aynı koşullarda elde edilmiş referans güneş pillerine göre daha düşük veri verdiler. Burada elektrotlar kaplanmadan önce aktif tabakanın tavlanmasının nanoparacıkların ve P3HT zincirelerinin hareketinin ve yeniden düzenlenmenin daha kolay olacağı düşünüldü. Al elektrot kaplanmadan önce hem de kaplandıktan sonra tavlanmış olan bu hibrid güneş pillerinin daha yüksek verim verdiği görülmüştür. Ancak elektrotların kaplanmadan önceki kaplanmış güneş pillerinin V_{oc} değerlerinin

diğer güneş pilleri gibi düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Burada ön tavlamanın fill faktörünü daha üst düzeylere taşıdığını söyleyebiliriz. Üretim sonrası tavlama ile V_{oc} ve I_{sc} tüm güneş pillerinde artmıştır. Bu deney bize üretim sonrası tavlamanın yük transferini daha kolaylaştıracak morfolojinin oluşmasını sağladığını ve Bulk yüzeyle Al elektrot arasındaki teması daha da iyileştirdiğini göstermiştir. Benzer özellik referans ve Cu_2S katkılı güneş pillerinde de gözlenmişti. Tüm bu iyileşmelere rağmen birlikte üretilmiş referans güneş pillerine göre daha düşük düzeylerde kalmıştır. Burada yine nanao parçacıkların dağılımı, boyutları ve morfolojiye getirdiği olumsuz katkılar ön plana çıkmaktadır. Bu olumsuz faktörlereim ayrı ayrı ele alınması gereği ortatya çıkmıştır.

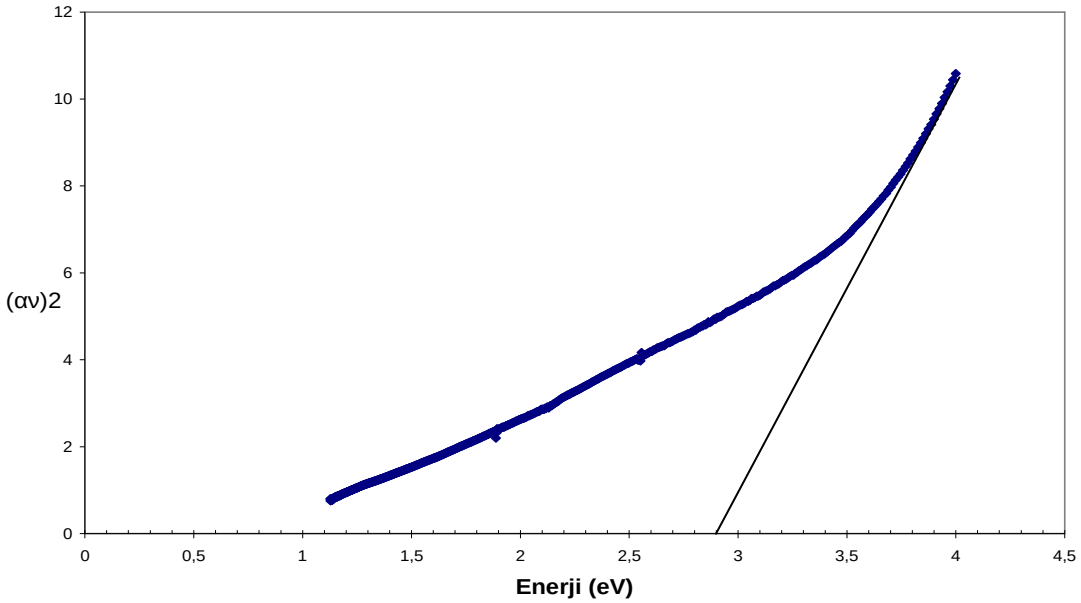
Nanoparçacıkların bulk yapı içinde oluşturdukları yüksek düzeyde topaklanmanın önüne geçilebilmesi için Thiglicerol miktarının artırılması düşünüldü ve nanoparçacık üretimi tekrarlandı. Çünkü Cu_2S de Thiglicerol ün artırılması topaklanmanın azalarak verimin artırılmasına yönelik olarak olumlu sonuç alınmıştı.

6.2.2.2 Thiglicerol oranının artırılarak CdS (2) nanoparçacıkların sentezi

CdS için 1000 µL ve 1500 µL Thiglicerol kullanılarak nanaoparçacık sentezleme işlemi tekrarlandı. Ancak 1500 µL Thiglicerol kullanılarak kimyasal sentezleme işlemi başarılı olmadı. Özellikle CdS üretiminde PH değerinin özellikle kontroledilp ve 10 ve üzerinde tutuması gerekir. Bu nedenle sadece 1000 µL Thiglicerol için sentezleme yapıldı. Elde edilen nanoparçacıklarda yapılan X-ray analizleri yapının 500µL kullanıldığında elde edilene çok benzerlik gösterdi ve yine çok düşük düzeyde kristalin olduğu tespit edildi. Şekil 29 da CdS nanoparçacıkların X-ray kırınım pikleri şekil 30 da ve band aralığı gösterilmiştir. CdS (1000 Thig.) nanaoparçacıklar için band aralığı 2,9 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 29. CdS 1000 Thiglicerol kullanılarak elde edilen nanoparçacıklara aiıt XRD kırınım desenleri



Şekil 30. CdS (1000 Thig.) nanoparçacıkların bant aralığı

Üretim sonrası tavlama yapılmış bu güneş pillerine ait fotovoltaik parametreler Tablo 1. de verilmiştir

Tabo 12. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altındaki fotovoltaik parametreleri (210 μL (P3HT.PCBM:CdS(2) çözeltisinde de kütle oranı 20:0,5 CdS(2)

ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi	T
11-F4	0,55	0,59	1,55	1,95	0,33	0,44	2,36	0,59	4,27	0,52	4,03	8
11-F3	0,67	0,67	1,54	2,43	0,50	0,58	3,80	0,94	6,84	0,83	4,03	8
11-F5	0,67	0,63	1,45	2,15	0,52	0,57	4,18	1,03	6,35	0,77	4,03	8

Band aralığının CdS(1) örneğine göre daha düşük olması (2,9 ev) CdS(2) nin foto akıma katkısının morfolojideki olumsuzluğu azda olsa karşılayıp hem tavlama öncesi hem tavlama sonrası ve referans örnekleri ile kıyaslanabilir bir verime ulaşılabileceğini göstermektedir. Ancak hala nanaoparçacık katkısının referansın morfolojisindeki olumsuzlukları karşılayabildiği söyenemez. Bu nedenle daha da düşük konsantrasyonda katkılama yapılarak deneylerin devam edilmesine karar verildi Bu bağlamda 80:0,5 ve 40:0,5 ağırlık oranlarında katkılanmış güneş pilleri üretildi.Tablo13. 80:0,5 ve 40:0,5 ağırlık oranlarında Cds(2) katkılanmış güneş pillerinin hem referans hem de yüksek katkı oranı (20:1) ile kıyaslamaktadır.

Tabo 13. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altındaki düşük konsantrasyondaki CdS(2) katkılı güneş pillerinin daha yüksek katkılı güneş pilleri ile fotovoltaik parametrelerinin kıyası

ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi
12-A5 (80:0,5)	0,50	0,30	0,60	0,68	0,20	0,44	0,49	0,94	1,01	0,21	0,52

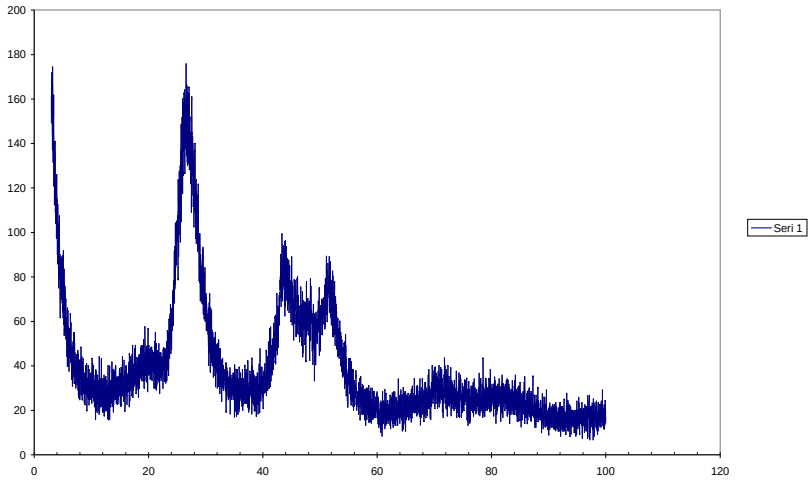
12-B1 (40:0,5)	0,41	0,57	0,33	0,58	0,21	0,27	0,23	0,44	0,70	0,15	0,52
13-B1 (20:1)	0,41	0,63	1,02	1,32	0,42	0,46	1,39	0,94	3,21	0,94	1,48

Tablo 13. den de görüldüğü gibi daha düşük konsantrasyonlar (80:0,5 ve 40:0,5) tavlanınca yüksek konsantarsyonlardan (20:1 ve 20:0,5) daha düşük verim vermişlerdir. Oysa düşük konsantrasyonlar morfolojiyi daha az bozacağı öngörüsü üzerine bu deney yapılmıştı. Buradan çıkan sonucu şöyle değerlendirebiliriz: Katkılama yine morfolojiyi bozdu, fakat katkılama çok düşük olduğunda CdS nanoparçacıkların foto akıma etkisi daha düşük düzeylerde kalmış ve morfolojideki buzumla nedeniyle fotoakımda oluşan azalmayı telafi edememiştir. Bu nedenle bundan sonraki katkılamanın 0.5:20 ağırlık konsantrasyonunda yapılmasının daha uygun olacağı düşünüldü. Morfolojiyi daha az bozacak daha düşük ve agregasyona sahip nanoparçacık üretimi için çalışmalara devam edildi. Verimin düşük olmasına nanoparçacıkların topkalanmalarının, morfolojideki bozulmaların yanı sıra kalıntı Thgliserol tabakasının neden olabileceği düşünüldü. Bu anlamda daha uygun PH değerleri sağlayarak CdS nanoparçacıkların yeniden sentezilendi ve sıralı yıkama ile nanoparçacık etrafındaki olası yalıtkan Thgliserol tabakasından ortadan kaldırılması için çalışıldı.

6.2.2.3 CdS (3) nanoparçacıkların yeniden sentezi ve sıralı yıkama işlemi ile üretilmesi

CdS (3) nanoparçacıkların sentezi 5.1.2 kısmında anlatıldığı şekilde tekrar sentezlendi. PH değerini (pH:10) ayarlamak için üretim sırasında son üretim

çözeltisine amaoyak eklendi. Elde edilen nanoparçacıklar metanol ile yıkandı. Elde edilen CdS (3) nanoparçacıkların x ışını kırım deseni Şekil 31de gösterilmektedir. Bu kez elde edilen kırınım çizgileri daha belirgin olarak görülmüştür. Kristal yapısının Kübik (Zinc Blend) olduğu, ve PDF-0961 verileri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



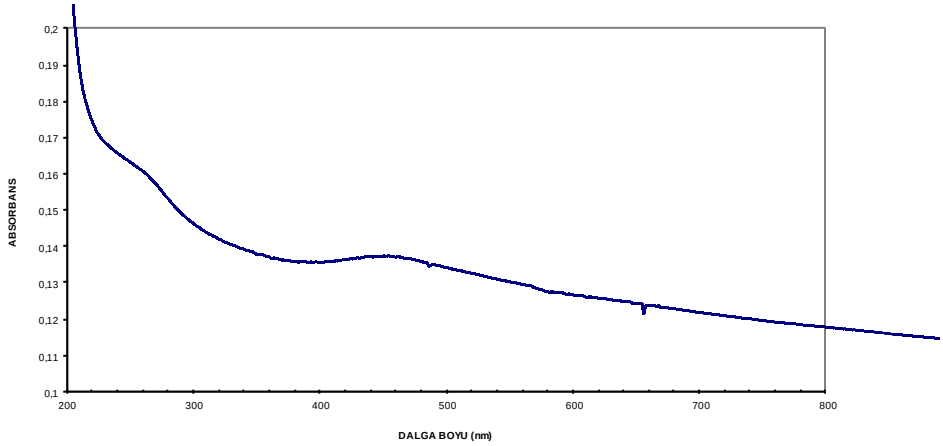
Şekil 31. CdS(3) nin XRD kırının desenleri

Tablo 14. CdS (3) nanoparçacıklarının kırınım çizgilerin PDF kartları ile kıyası

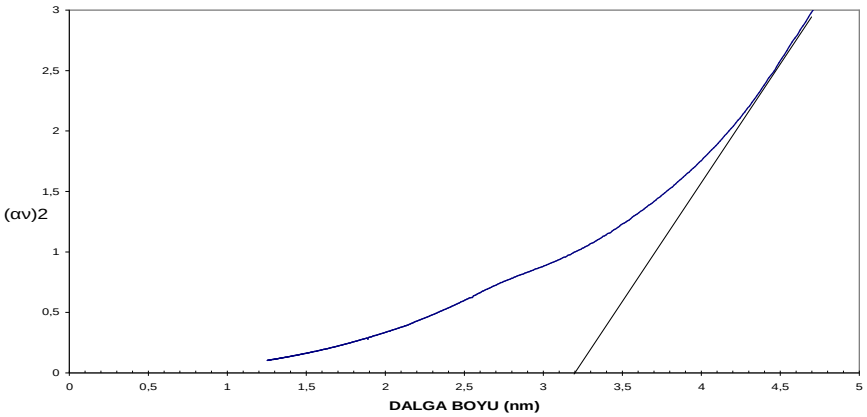
	PDF-0961	
Faz Yapı Örgü Sabitleri	Zincblend(CdS) kübik	Parçacık Boyutu (nm)
2-theta(deg)	(hkl)	
27.45	111	1.4
43.28	220	2
51.56	311	2.1
72.9	400	10

Bu pik değerleri literatür değerleri ile tam olarak uyumludur (90,94,95). Nano parçacık boyutları parçacıkların kuantum dot sayılabilecek kadar küçük olduğunu göstermektedir. Literatürde kübik faz ile hekzagonal fazların bir arada bulunabileceklerini de belirtmektedir (95). 95 nolu makale aynı zamanda kübik fazda (Zinc Blende) 2 nm cıvarındaki nano parçacıklar için Bruss eşitliğinden 3.57 eV düzeyinde bir yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. x ray verilerinden elde edilen ortalama parçacık boyutu 3,87 nm düzeylerindedir. Elde edilen nanoparçacıkların UV ölçümlerinden elde edilen soğurum spektrumu Şekil 32.de gösterilmektedir. Şekil 33

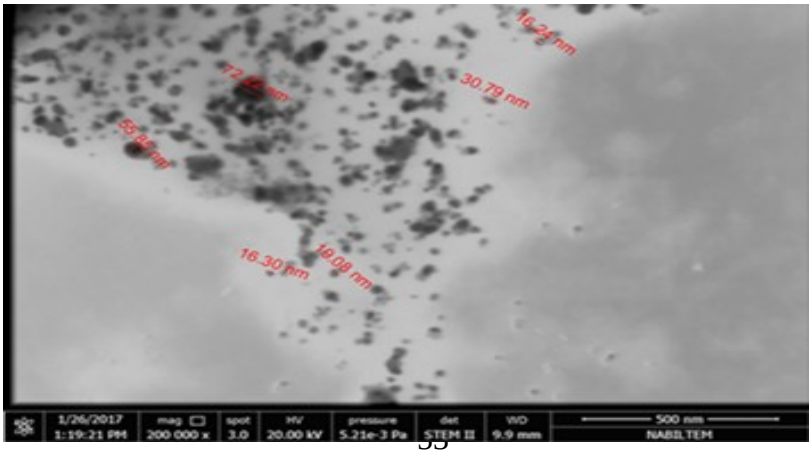
de aynı nanopartekül için doğrudan geçiş yaklaşımı ile belirlenmiş band aralığını göstermektedir. Band aralığının 3,2 Ev olduğu belirlenmiştir. Bu da kuramsal olarak yaklaşık 387 nm cıvarında bir soğurum onsetinin olmasını gerektirmektedir ve. Soğurum spektrumu 450-460 nm de maksimum göstermiştir (92,93,98).



Şekil 32. CdS(3) nin soğurum spektrumu



Şekil 33. CdS(3) için band aralığı



Şekil 34. CdS(3) nanoparçacıkların sudaki suspansiyonunun STEM görüntüsü

Şekil 34. CdS(3) nanoparçacıkların sudaki suspansiyonunun STEM görüntüsünü göstermektedir.Şekil 34. den de görüldüğü gibi birkaç nanometrelik boyutlu nanaoparçacıkların yanı sıra 16 nm ile 70 nm arasında değişen nanoparçacık topaklanmalarının da sözkonusu olduğu gibi görülmektedir. Suda gözlenen bu agregat halinin farklı çözücülerde farklı dağılımlarla ve daha büyük boyutlarda olacağı aşikardır. Suda gözlenen düşük düzeydeki agregat hali klorobenzende hazırlanmış bulk yapı içinde daha da etkili olduğu 6.2.2.1 ve 6.2.2.2 de verilmiş deneylerin sonuçlarından elde edilmişti.

ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Voc (Volt)	T.Önce Isc (mA)	T.Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T. Sonra FF	T.önce verim	T.Önce Normlize verim	T.Sonra verim	T.Sonrası Normlize verim	T.Önce Ref Verimi	T.sonra Ref Verimi
1-E6	0,43	0,67	0,90	1,20	0,44	0,49	2,19	0,82	5,02	0,81	2,66	6,14
1-G1	0,47	0,67	1,20	2,08	0,41	0,53	2,40	0,90	7,66	1,24	2,66	6,14
1-G6	0,49	0,65	1,45	2,10	0,40	0,47	3,35	1,26	7,48	1,21	2,66	6,14
2-A5	0,39	0,69	1,00	1,45	0,45	0,39	1,98	0,78	4,44	0,61	2,53	7,26
2-A4	0,43	0,67	1,44	1,50	0,45	0,40	2,76	1,09	3,98	0,55	2,53	7,26

Tablo 15. 150 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altında CdS(3) katkılı güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri (210 μL (P3HT.PCBM:CdS(3) çözeltisinde de kütle oranı 20:0,5 CdS(3))

Tablo 15. yukarıda optik ve mekanik özellikleri verilen CdS(3) katkılı güneş pilinin aynı anda elde edilen referans örnekleri ile kıyaslamaktadır. Elde edilen yeni

parametrelere göre iki ayrı hibrid güneş pili (**1-G1,1-G6**) için elde edilen verimler referans verimlerinden yüksek olmuştur. Diğer taraftan diğer pillerin verimleri referans verimleri ile kıyaslanabilir düzeyde gerçekleşmiştir. **1-G1 ve 1-G6** pilinde bu sonucun elde edilmesinde morfolojinin olumsuz etkisinin CdS nanoparçacıkların katkısı ile elde edilen fotoakımlar tarafından fazlası ile karşılandığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak bu sonucun aynı koşulda elde edilen piller için bile tekrarlanabilir olmadığı da tablodaki diğer güneş pillerin parametrelerinden görülmektedir. Diğer taraftan CdS katkılı **1-G6** ve **2 A4** güneş pilinin tavlanmadan önceki durumunda bile yüksek verim vermiş olması önemli bir sonuç olarak değerlendirildi. Buradan da tavlama yapmaksızın da nanoparçacık katkısının belirgin bir şekilde ortaya çıkaran morfolojilerin de var olabileceği görülmektedir. CdS(3) katkısı ile gözlenen verimdeki bu iyileşmenin, topaklanma seviyesinin daha da azatılması ve nanoparçacıkların etrafında olabilecek yalıtkan tabakanın tamamıyle ortadan kaldırılması için CdS(3) nanoparçacıjkları metanol ile sıralı yıkama işlemine tabi tutuldular. Bunun için CdS(3) önce asetonla yıkandı. Daha sonra üç kez metanolla yıkandı ve santrifüjle çöktürüldü ve kurutuldu. Bu parçacıklardan elde edilen katkılı güneş pillerinin Solar simülatör 1.5 AM (100mW/cm^2) standardındaki ışık şiddeti altında belirlenmiş fotovoltaik parametreler Tablo 16 da verilmektedir.

Tablo 16. 100 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altında yıkanmış CdS(3) katkılı güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri (210 μL (P3HT.PCBM:CdS(3) çözeltisinde de kütle oranı 20:0,5 CdS(3))

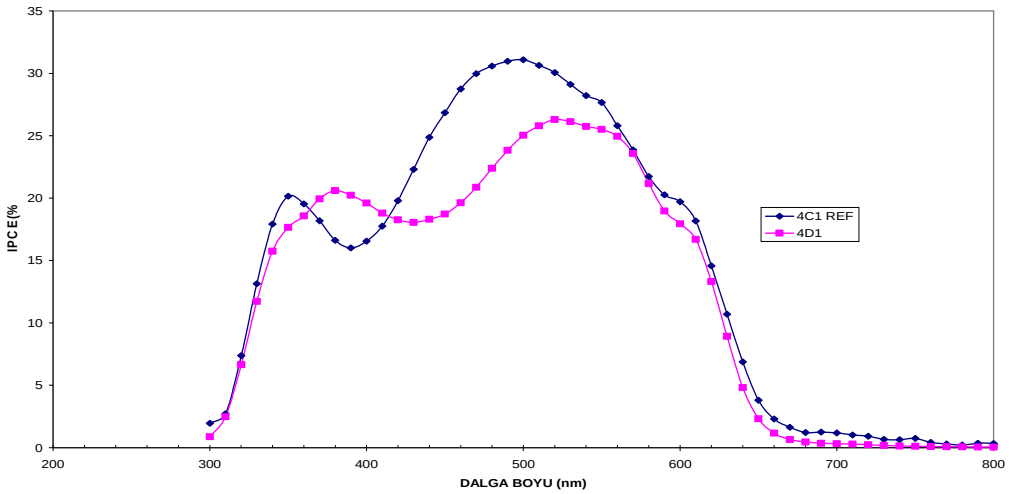
ÖRNEK No	Voc (Volt)	Isc (mA)	FF	verim	Aktif Alan (mm2	Tavlama öncesi normalize verim
REF	0,47	3,20	0,32	0,83	58,71	1.00
3-D5	0,43	2,70	0,40	0,74	62,56	0,89
3-D2	0,47	2,55	0,37	0,68	64,63	0,82
3-E1	0,45	2,83	0,43	0,92	59,92	1.11

Tablodan 16 dan da görldüğü gibi CdS(3) tavlanmamış durumda katkılı örneklerin verimi referans örneklerine yakın verim vermelerinin yanı sıra bir örnek işin (**3-E1)**

referans verimi geçilmiştir. Sıralı yıkamanın düşük konsantrasyonlu güneş pillerine etkisini incelenmek için 40/0,5, 40/0,1, 40/0,05 ağırlık oranlarında bulk çözeltileri hazırlandı. Bu bulk çözeltileri ile hazırlanmış güneş pilleri üretildi. Bu pillere ait fotovoltaik parametreler Tablo 17 de verilmiştir.

Tablo 17. 100 mW/cm² (1.5 AM) lik ışık kaynağı altında yıkanmış farklı konsantrasyonda üretilmiş CdS(3) katkılı güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri

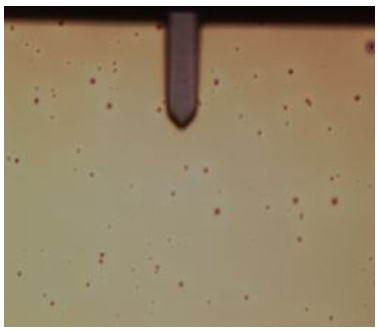
ÖRNEK No	T.Önce Voc (Volt)	T.Sonra Voc(Volt)	T.Önce Isc (mA)	T. Sonra Isc (mA)	T. Önce FF	T.Sonra FF	T.önce verim	Tavlama öncesi normalize verim	T.Sonra verim	Tavlama sonrası normaalize verim
4-C2(ref)	0,55	0,65	0,25	0,90	0,40	0,57	0,52	1	3,10	1
4-C4(40:0,5)	0,59	0,69	0,30	0,45	0,47	0,32	0,76	1,46	0,91	0,29
4-C5(40:0,5)	0,65	0,67	0,40	0,58	0,35	0,28	0,76	1,46	0,93	0,3
4-D1(40:0,1)	0,59	0,67	0,40	0,61	0,46	0,47	1,06	2,03	1,88	0,61
4-C6(40:0,1)	0,67	0,67	0,65	0,40	0,53	0,35	1,96	3,8	0,75	0,24
4-D5(40:0,05)	0,67	0,65	0,33	0,57	0,33	0,27	0,71	1,36	0,89	0,29
4-D6(40:0,05)	0,63	0,69	0,29	0,50	9,41	0,37	0,68	1,31	1,18	0,38

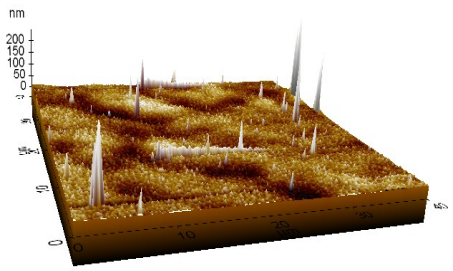


Şekil 35. Referans güneş pili ile CdS(3) katkılı hibrid güneş pilinin IPCE spektrumu

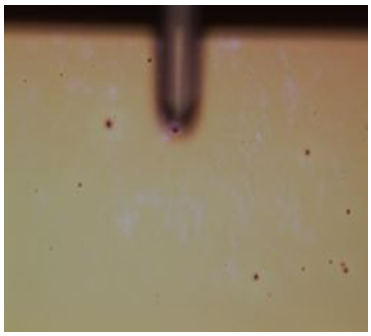
Şekil 35. referans güneş pili ile CdS(3) katkılı hibrid güneş pilinin (4-D1(40:0,1)) IPCE spektrumunu bir referans spektrumu ile kıyaslamaktadır. Görüldüğü gibi 4-D1(40:0,1) örneğinde CdS için band aralığına yakın bir enerji düzeyine karşılık gelen bir dalga boyunda (380 nm/3,26 eV)) ve PCBM pikinden daha yüksek bir dalga boyunda bir IPCE maksimumu görülmektedir. Bu da CdS nanoparçacıkların fotoaktif olduğunu gösteren diğer bir kanıttır. Örneklerin tümünde tavlama işleminden önceki verimler referansla kıyasla morfolojiye bağlı olarak daha iyi veri vermelerine karşın (ki bu örneklerin V_{oc} değereleri de tavlanmış referans örneklerin V_{oc} değerelerine yakın değerlerdedir) tavlanmış örneklerin veriminin referansın çok altında kaldığı görülmektedir. Burada yine tavlama işleminde düşük katkı oranları için bile olsa nanoparçacıkların P3HT yapısının tavlama ile oluşan morfoloji iyileşmesini önlediği görülmektedir. Şekil 36 40:0,05, 40:0,1, 40:0,5 konsantrasyonlar ,için bulk filmlerin 780 kat büyütülmüş fotoğraflarını ve bu filmlerin yüzey topoğrafları verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nanoparçacık konsantrasyonu artması ile topaklanma boyutları da artmaktadır.Bunun yanı sıra tüm konsantrasyonda dağılımın film içinde düzensiz bir biçimde dağılmıştır. Şekildeki AFM profilleri fotoğrafları çekilen yüzey üzerinde $40\mu m^2$ lik bir alan içindeki nanoparçacıkların dağılımını göstermektedir. Bu düzeylerdeki yüzey görüntüsünden nanoparçacık dağılmının düzensizliği daha kolay görülebilmektedir. Bu nedenle organik kısmı aynı morfolojiye sahip polimerik filmin tekrar üretileme zorluğuna bu kez aynı nanoparçacık dağılıma sahip bulk yapının elde etme zorluğu eklenmektedir.

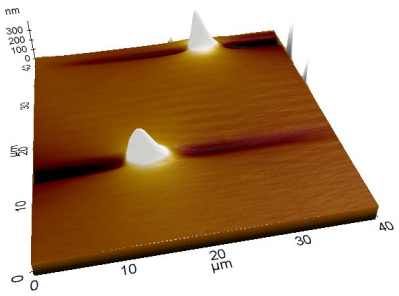
Aynı oranda katkılanmış olsa bile bazı güneş pillerinin referans güneş piline göre daha düşük verim verirken bazıları ise referansın üzerine çıkabilmektedir. Bu nedenle pek çok sayıda deney tekrarı yapma zorunluluğu vardır.



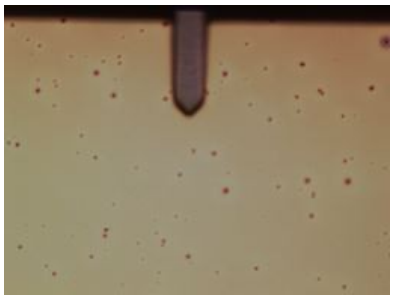


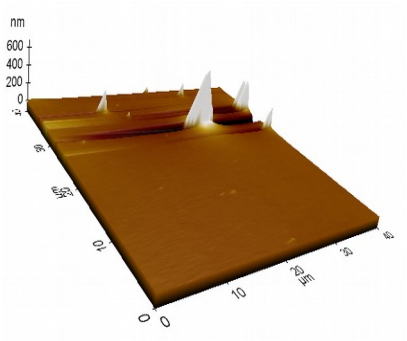
40/0,05





40/0,1





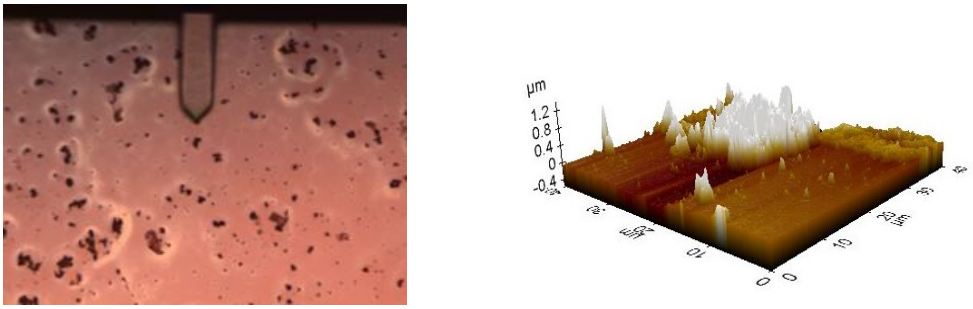
40/0,5

Şekil 36 40:0,05, 40:0,1, 40:0,5 konsantrasyonlara ait tavlanmamış bulk filmlerinin 780 kat büyütmeli fotoğrafları ve yüzeyleri AFM profili.

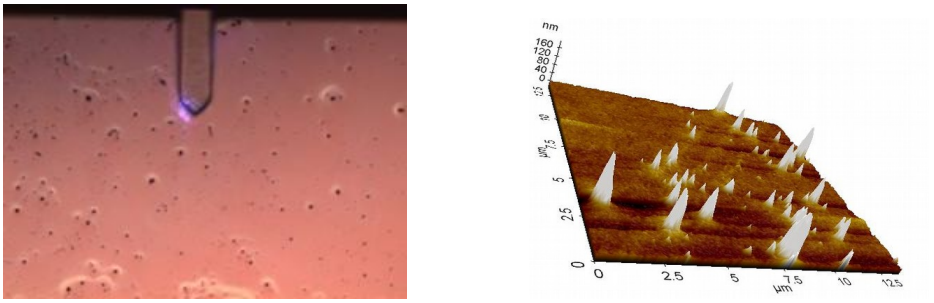
Aynı konsantarsyonda katkılanmış güneş pillerinde sağlıklı kıyaslama yapabilmek için CdS nanooparçacıkların en homogen CdS dağılımını sağlayacak ve en az topaklanmış yapıyı verecek çözücünün belirlenmesi de önemli olmaktadır.

6.2.2.3 CdS (3) nanoparçacıkların farklı çözücüde çözdürülerek hazırlanmış güneş pilleri

Literatürde topaklanmanın daha az olması için nanoparçacıkların oktanın kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (94). Buradan hareketle farklı polar özelliklere sahip iki ayrı çözücü kullanılarak nanoparçacıkların dağılımları ve topaklanmaları araştırıldı. Çözücü olarak aseton ve n heptanın seçildi.



a) Asetonda çözünmüş CdS nanoparçacıklar



b) n heptanda çözünmüş CdS nanoparçacıklar

Şekil 37.Farklı çözücülerde çözünmüş CdS nano parçacıkların 20: 0,5 ağırlık oranında katkılandığı P3HT:PCBM:PCBM bulk filminin yüzey görüntüsü ve AFM profili

Bu resimlerden görüldüğü gibi n heptandaki CdS parçacıkların aseton kullanıldığında daha yüksek düzeyde topaklandıkları ancak n heptanda ise asetonla kıyasla daha az topakalandıkları görülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında CdS(3) nanoparçacıklar n heptanda P3HT:PCBM ise clorobenzende çözülerek, 20:1 ve 20:0,5 konsantrasyonlarında katkılanmış güneş pilleri üretilmiş ve referans güneş pilleri ile kıyaslanmıştır. Bu güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri aşağıda tablo 18 de da verilmiştir.

Tablo 18. 100 mW/cm^2 lik ışık kaynağı altında farklı konsantrasyonda olmak üzere n heptanda çöüzlerek CdS(3) katkılanmış güneş pillerinin tavlama yapılmaksızın fotovoltaik parametreleri

ÖRNEK No	Voc (Volt)	Isc (mA)	FF	verim	Normalize verim
4-G3 (ref)	0,49	0,75	0,42	1,45	1
4-E1(20:0,5)	0,45	0,60	0,50	1,23	0,84
4-E2(20:0,5)	0,47	0,65	0,45	1,15	0,79
4-E3(20:1)	0,47	0,60	0,38	0,91	0,63
4-E4(20:01)	0,41	0,55	0,38	0,77	0,53

Tablodan da görüldüğü gibi nanoparçacıkları n heptanda çözünmüş olan katkılı güneş pillerinin normalize verimleri yine birin altında kalmıştır. Şekil 37b. den de görüldüğü gibi n heptanla hazırlanmış bulk filmin içinde nanoparteküllerin yüksekliği daha küçük gibi görünse bile taban genişlikleri klorobenzende olduğuna yakın düzeylerdedir.

Topaklanma boyutlarını daha da küçültmek için bir yöntem olarak, bu kez prop sonicatör kullanıldı. Güneş pili hazırlamak için kullanılan konsantrasyondaki nanoparçacık (CdS(3)) çözeltisi 16 saat süreyle ultasonik dalgaya maruz bırakılarak oluşan topaklanmalar parçalanmaya çalışıldı.

Tablo 19.da klorobenzen ve n heptan çözünerek sonicatöre maruz bırakılmış CdS(3) katkılı hibrid güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri verilmiştir.

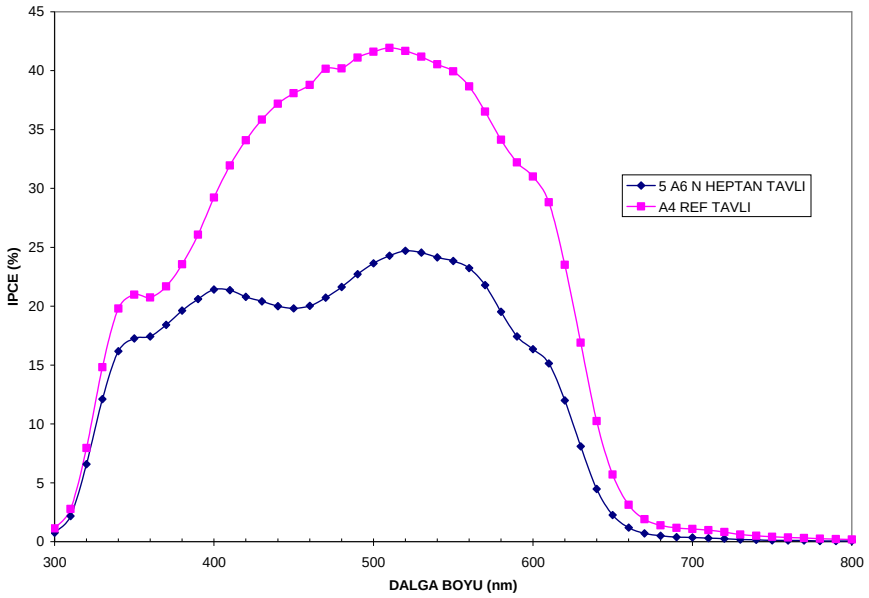
Tablo 19. 100 mW/cm² klorobenzen ve n heptan çözünerek sonicatöre maruz bırakılmış CdS(3) katkılı hibrid güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri.

ÖRNEK No	Voc (Volt)	Tavlı Voc (Volt)	Isc (mA)	Tavlı Isc (mA)	Tavsız FF	Tavlı FF	Tavlama öncesi verim	Tavlama öncesi normalize verim	Tavlama sonrası verim	Tavlama sonrası normalize verim
5-A4(ref)	0,51	0,63	0,72	1,18	0,38	0,47	1,23	1	3,07	1
5-A6(20:0,5)	0,57	0,63	0,50	0,81	0,40	0,33	1,24	1,01	1,69	0,55

n Heptan										
5-C1(20:0,5) n Heptan	0,52		0,52		0,51		1,26	1,02		
5-C2(20:0,5) Klorobenzen	0,51	0,61	0,52	0,64	0,44	0,39	1,03	0,83	1,37	0,45
5-C3 (20:0,5) Klorobenzen	0,49		0,47		0,50		1,12	0,91		

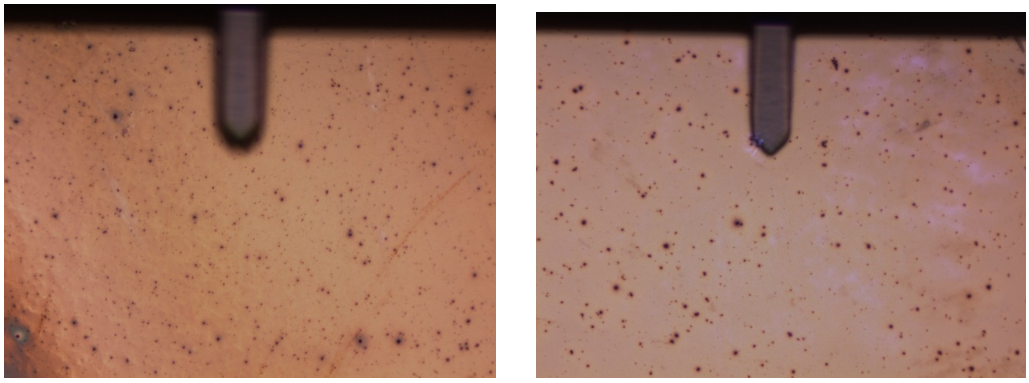
N heptan ve Klorobenzenle hazırlanmış güneş pillerinin hemen hemen aynı verimi vermekle birlikte n heptanın daha düşük boyuttaki topaklanmaları nedeni ile referansa göre ve klorobenzenle hazırlanmış örneğe göre daha yüksek verim vermiştir. Ancak bu güneş pilleri tavlandığında verimlerinin yine referans örneklerin verimlerine göre daha düşük düzeyde kalmıştır.

Buradan katkılanmış örneklerin tavlama işlemi ile referans örnekleri kadar perfrormanslarını artıramayacakları kesinlik kazanmıştır. Şekil 38 sonicatöre maruz kalmış n heptanla hazırlanmış bir güneş pili ile refrans güneş pilinin kuantum verimini kıyaslamaktadır.



Şekil 38. n heptanda çözerek sonicatöre maruz bırakılmış CdS(3) katkılı hibrid güneş pillerinin IPCE spektrumunun referansla kıyası

n heptan la elde edilmiş güneş pilinin İPC spectrumundaki 380 nm de gözlenen pik CdS için soğurumda elde edilen band aralığına rastlayan pike karşılık gelmektedir. Bu pikin dış kuantum veriminde gözlenmesi CdS ün elektron iletiminde bir iletim ortamı olarak işlev görmesinin yanı sıra 380 nm cıvarında CdS nanoparçacıkların soğurduğu fotonların sisteme fazladan bir elektron ve holün kazandırdığının göstergesidir.

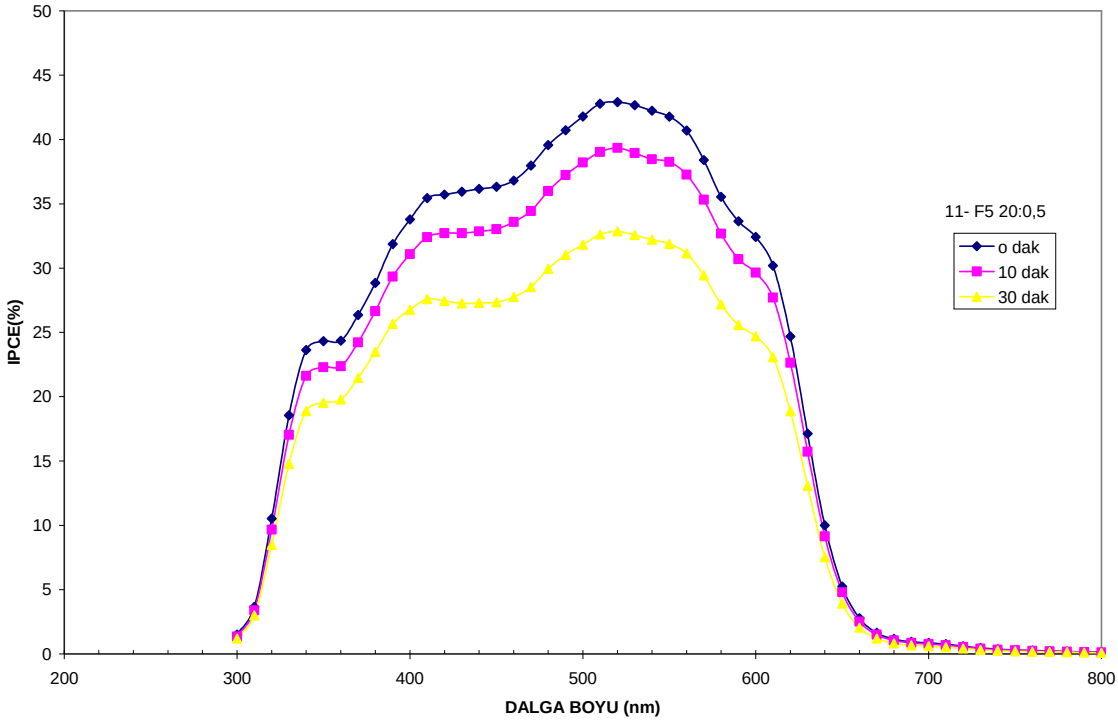


Şekil 39. 5A6 Sonicatörlü N heptan, 5C3(Güneş pili) Sonicatörlü Klorobenzen

Şekil 38 güneş pillerinin üzerindeki aktif tabaka filmlerinin 780 kat büyütmeli fotoğraflarını göstermektedir. Görüldüğü gibi hem n heptan hem de klorobenzende sonicatör film içindeki nanoparçacıklar hem daha düzgün dağılmışlar hem de küçük boyutlu olarak topklanmışlardır.

Tavlama olmaksızın hemen hem tüm güneş pilleri referansa yakın verimler vermişlerdir. Organik yapının morfolojisinin tekrarlanabilir olmaması, nanoparteküllerin dağılımlarının farklılıklar göstermesi, gibi değişken parametreler hem üretimi hemde kıyaslamayı zorlaştırmaktadır. Nanoparçacıkların getirdiği katkılar bu olumsuz değişkenlerin katkıları ile perdelenmiştir. Bun rağmen katkılanmış güneş pillerinin referans güneş pillerine göre daha iyi verim verdiği güneş pilleri elde edilmiştir.

6.2.3 Cd(2) katkılı hibrid güneş pillerininin kararlılığı



Şekil 40. CdS(2) nanoparçacık katkılı hibrid güneş pillerinin kararlılığı

Şekil 40. CdS(2) katkılı hibrid güneş pilinin %45 nem oranındaki ve 25 C deki laboratuar ortamında alınan kuantum veriminin ilk yarım saatteki spektrumlarının göstermektedir. Bu değişimler Şekil 23. ve şekil 24. ile kıyaslandığında bu güneş pillerinin de Cu_2S katkılı güneş pillerine benzer şekilde referans güneş pillerine göre daha az kararlı oldukları ve zamanla hızlı bir şekilde bozundukları görülmektedir. Burada pillerin yaşam ömürlerinin çok kısa olması yine nem ve ortamın oksijeninden kaynaklanan foto-oksidasyonu ile açıklanabilir. (113-116). Katkılanmış örneklerin dış ortama bağlılığının fazla olması nanoparçacıkların P3HT molekül zincirlerini birbirine yaklaşarak düşük spesifik hacimle dizilmelerini engellemekte ve zincirler arası oluşan boşlukların su ve oksijen molekülleri için birer yerleşim kaynağı olmakta ve böylece bulk yapı içine kolayca difüze olabilebilmektedirler.

Yine Şekil 40. ta görüldüğü gibi CdS(2) katkısının foto-akrtif halde olduğu spektrumunda yaklaşık 420 nm (2,95 ev) de pik gözlemektedir. Gözlenen bu pik

CdS(2) nanoparçacıkların band aralığına yakın enerjilerdeki foto-soğurumundan kaynaklanmaktadır.

6.2.4 CdS (3) ve Cu_2S(3) nanoparçacıkların birlikte katkılanmış güneş pilleri

Kuramsal olarak,organik P3HT yapsının, ve inorganik fotoaktif CdS (3) ve Cu_2S(3) nanoparçacıkların birlikte olması halinde daha geniş band aralığında soğurma yapacağı düşünülerek verimin artması teorik olarak beklenmektedir. Bu nedenle her bir foto aktif malzemeyi kıyaslanabilir ağırlık oranında olmak üzere bulk çözeltisi hazırlandı ve referans bulk yapısına hem CdS (3) ve Cu_2S(3) nanoparçacıkların katkılanması ile İT0/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Cu_2S:PCBM/Al hibrid güneş pili oluşturuldu. Bu anlamda 240 μl de clorobenzen içinde kütleleri 2,4mg P3HT,1,8mg PCBM ve 0,6 mg CdS (3) 0,6 mg Cu_2S(3) olacak şekilde bulk karışımı oluşturuldu. 240 ml klorobenzen içinde P3HT:PCBM toplam kütlesine göre ağırlık oranları CdS (3) ve Cu_2S(3) için 6/40 olacak şekilde seçildi. Elde edilen cihaz pil olarak çalışarak foto duyarlılık gösterdi. Ancak Kısa devre akımı için 0,5 μA ve açık devre voltajı için 0,44 Volt ölçüldü. Diğer Bulk yapı içindeki yüksek düzeyde nanoparçacık katkısı P3HT nin zincir düzenini oldukça bozduğundan kısa devre akımı oldukça küçüldü. Tekli olarak nanoparçacıklarla katkılanan güneş pillerinden edinilen tecrübeler ve bu deneyin sonucu bize bu tür dörtlü yapının veriminin hiçbir şekilde referans verimine erişemeyeceğini göstermiştir. Bu nedenle daha ileri deneyler yapma gereği duyulmamıştır.

SONUÇ

Nanoparçacık katkılı hibrid (organik-inorganik) güneş pili kapsamında inorganik p tipi Cu_2S ve n tipli CdS yarıiletken nanoparçacıklar kullanılarak bulk hetereklem yapıda güneş pillieri üretildi. Kolay senzelenebilir olmaları nedeni ile kimyasal sentezleme yolu izlendi. Üretilen ortorhombik Chalcosite (Cu_2S) fazının baskı oluğu bunun yanı sıra Tetragonal yapıda Chalcosite fazının kübik yapıda Digenite ve Monoclinic yapıda Djurlite fazlarının da oluştuğu belirlendi. Thiglicerol ün artırılmasıyla gerçekleştirilen İkinci üretim aşamasında Monoclinic kristal yapısında Djurleite fazının etkin olmakla birlikte ortorombik Chalcocite, tetragonal Chalcocite fazlarının oluştuğu gözlendi. Üçüncü üretim yine birinci üretime yakın fazlardan oluştuğu gözlendi.Elde edilen nanoparçacıkların band Arallığının 2,35 ile 2,7 eV arasında değişmiştir. Cu_2S nanoparçacık boyutlarının ise 5 nm ile 76 nm arasında değişmiştir. Bu boyutların doğruluğu nanoparçacıkların SEM görüntüleri ile de sağlanmıştır. CdS nanoparçacıkların kübik (Zinc Blende) yapısında kristallendiği ve parçacık boyutlarının XRD ölçümlerinden 2-10 nm boyutlarında olduğu belirlenmiştir.SEM ölçümleri CdS nanoparçacıklarının 16 nm ile 70 nm arasında değişen agrega halde olduğu görülmüştür. CdS nanoparçacıklarının band aralıkları üretim şekline ve nanoparçacıkların boyutlarına bağlı olarak 2,9-3.2 eV arasında değişmiştir. Görünür bölge sınırları içinde optik soğurumu sağlayan band arlıklarına sahip nanoparçacıkların katkılanmasıyle oluşturulan bulk heteroeklem yapısındaki hibrid güneş pillerinin daha geniş spektrumda foton soğuracakları gibi Cu_2S nanoparçacıkların hole iletiminde CdS nanoparçacıkların ise elektron iletiminde taşıyıcı ortam olarak görev yapacağı ve böylece yük taşıycıların artması ile de verimin artacağı öngörülmüştü. Hazırlanan nanoparçacıklarla değişik ağırlık konsantrasyonunda katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:NP/Al (NP:Cu_2S,CdS) hibrid yapılı güneş pilleri üretildi. Proje çalışmasında hibrid güneş pillerinin üretilmesine ek olarak verimlerinin aynı koşullarda üretilmiş referans güneş pilinin verimi ile kıyaslanması amaç edinildiğinden, öncelikle referans güneş pillerinin en iyi verimi veren üretim koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda literatürde de sıkça kullanılan bilenen üretim sonrası tavlama tekniği kullanıldı. Ancak literatürde sıkça kullanılan bu tekniğe ait bir optimizasyona rastlanmadığından tavlama sıcaklığı için optimizasyon deneyleri yapıldı.

3 dakikalık tavlama süresi için en yüksek verimi ve en yüksek kuantum verimini veren tavlama sıcaklığının 120 °C olduğu belirlendi. Bu optimizasyon işleminin referans güneş pili için yapılmış ilk çalışma olması bakımından önemlidir. Cu_2S nanoparçacık katkılı güneş hibrid pillerinde elde edilen verimlerin tüm katkı

oranlarında hem tavlama öncesi hem de tavlama sonrası referans güneş pillerine göre düşük kaldığı görülmüştür. IPCE spektrumlarında Cu_2S nanaoparçacıkların bulk yapı içinde aktif pikini 400-420 nm arasında değişen dalga boylarında vermiş olmaları bu parçacıkların soğurumundan kaynaklanan serbest yük taşiyıcılarının oluştuğunu göstermektedir. Ancak, nanoparçacık katkılamanın getirdiği diğer olumsuz mekanizmalar bu katkının getireceği akım kazanımlarını perdelemiştir. Bu olumsuz mekanizmalar şunlardır: a) Nanaoparçacıkların bulk yapı içinde 1-2 μm yanal boyutlu ve 100 ile 300 nm arasında değişen yüksekliklteki topaklanmaların P3HT nin morfolojik yapısını bozmaktadır b) Nanoparçacıkların yüksek düzeydeki topkalanmaları P3HT nin etkin yüzey alanını azaltmıştır. c) Cu_2S nanopartekküllerin topaklanması ile oluşan mikrometrik parçacıkların 100 nm den daha kalın yerel film kalınlığı oluşturduklarından serbest yükler akseptor ara yüzeyine ulaşamadan rekombine olmaktadırlar. d) Nanoparçacıklar üzerinde kalıntı yalıtkan Thiglicerol tabakasının iyi temizlenmemesi sonucu yük transferini etkilemektedir. Tüm Bu olumsuz mekanizmaların önüne geçmek için değişik yöntemlerle önüne geçilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucu bazı hibrid pillerde tavlama öncesi referans pilinin verimi düzeylerinde ve hatta onu geçen verimler elde edilmiştir. Ancak hibrid pillerin hemen tümünde tavlama sonrası verimler referans veriminin altında kalmıştır. İlk üretilen CdS(1) nanoparçacık katkılı güneş pilleri Cu_2S de olduğu gibi aynı koşullarda elde edilmiş referans güneş pillerine göre daha düşük verim verdiler. Burada yine yapılan AFM ölçümlerinden bulk yapı içinde CdS nanoparçacıkların topaklanmasının olduğu ve nanoparçacıkların P3HT nin morfolojisini olumsuz etkilediği belirlendi. CdS nanoparçacık üretiminde kullanılan Thiglicerol miktarını artırılması ile elde edilen ve P3HT:PCBM/CdS(2) ağrlık oranının 20/0,5 olan nanoparçacıkların katkılandığı hibrid güneş pillerinde tavlama öncesi normalize verimlerin bire yaklaştığı hatta biri aştığı gözlendi. Bu gözlem CdS nanoparçacıkların katkılanması ile verimin referansa göre artırılabileceğine dair ilk işareti vermesi bakımından önemli olmuştur. Burada CdS nanoparçacıklar P3HT aktif tabakasına ek olarak yük taşıyıcıları üretmişler ve foto akımı artırmışlardır. Ancak, bu örneklerin tavlanması ile yine referans örneklerin verimi geçilememiştir. Buradan da nanoparçacıkların tavlama sırasında P3HT polimer zincirlerinin dizilmesi ile kristalin oranını artımaya yönelik hareketlerini engellediği sonucu çıkmaktadır.

PH değerinin 10 nun üstüne çıkarılması ile sentezlenmiş olan CdS(3) nanoparçacık katkılı güneş pillerinin çoğunda verim hem tavlama öncesi hem tavlama sonrası normalize verimler bire yakılaşmış ve farklı zamanlarda üretilmiş ve 20:0,5 ağırlık

oranında üç adet CdS(3) katkılnmış hibrid güneş pilinde referans verimi geçilmiştir. IPCE ölçümlerinde CdS (3) nin band aralığına yakın enerji düzeyine karşılık gelen bir dalga boyunda (380 nm/3,26 eV)) bir maksimumu göstermesi , CdS nanoparçacıklarının toto uyarılması ile üretilen elektron ve hollerin fotoakıma katkı verdiğinin bir kanıtı olmaktadır. Bulk yapı içinde CdS nanoparçacıkların agregasyonunu azaltma adına yapılan çalışmalarda CdS nanoparçacıklar klorobenzen yerine n heptan içinde çözüp 16 saat sonicatöre maruz birakılan nanoparçacıkların katkılandığı güneş pilleri içinde nanoparçacıkların daha düzgün dağılıma sahip olduğu ve daha da düşük boyutta agregasyonlaştığı görüldü. Bu pillerde normalize verim klorobenzene göre daha yüksek gerçekleşmiş ve bazı güneş pillerinde biri aşmıştır. Ayrıca Nanaoparçacık katkılanmış hibrid güneş pillerinin yapının içinde nanoparçacıkların oluşturduğu daha yüksek spesifik hacimli polymer morfolojisi nedeni ile referans pillerine göre daha az kararlı ve ömürlü oldukları, ve daha hızlı bir şekilde foto-oksidasyona uğradıkları belirlenmiştir.

Sonuç olarak, proje çalışmasında p tip foto aktif yarı iletken materyal olan Cu_2S ve n tip foto aktif yarıiletken materyal olan CdS nanoparçacık katkılandırılmış hibrid güneş pillerinin üretimi gerçekleştirilmiş ve güç dönüşüm verimi ve kuantum verimleri referans organik güneş pilleri ile kıyaslanmıştır. Nanoparçacık agregasyonunun az olduğu hibrid güneş pillerinde verimin referans verimini geçtiği bulunmuştur. Bu anlamda sentezlenmiş nanoparçacıkların bulk yapı içinde agrege olduklarından bu nanoparçacıkların agregasyonunu minimum yapan bir hibrid bulk yapı üretim tekniği geliştirme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Burada kullanılacak çözücülerin, özel surfactansların seçimi ve bulk çözeltisinin karıştırma şekillerinin ve koşulların belirlenmesi önemli olmaktadır. Bunun için de başlatılan bu çalışmanın sonuçları ışığında daha düşük topaklanmayı sağlayacak katkılama tekniklerinin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

1. "Phys.Org World record solar cell with 44.7 % efficiency", https://phys.org/news/2013-09-world-solar-cell-efficiency.html.15 Mayıs 2017

2. Chopra K.L. , Paulson P.D., Dutta V., 2004 ,"Thin Film Solar Cells:An Overview, Prog.Photovolt: Res.Appl" 12,69-92.

3. Tao M. 2008, "Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond", The Electrochemical Society,30-35

4. Plass R. , Pelet S. , Krueger J. , Gratzel M. , Bach U. , 2002,"Quantum Dot Sensitization of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells" , J.Phys.Chem.B., 106, 7578-7580

5. Gong J. , Liang J. , Sumathy K. ,2012, "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials" ,Renewable and sustainable Energy reviews,16,5848-5860

6. Jia Y. , Wei J. , Wang K. Cao A. , Shu Q. , Gui X. , Zhu Y. , Zhuang D. , Zhang G. , Ma B. , Wang L. , Liu W . , Wang Z., Luo J., Wu D., 2008, "Nanotube-Silicon Heterojunction Solar Cells" , Adv mater., 20,4594-4598,

7. r A. , 2006, "The physical characteristics of Cu2S/CdS thin-film solar cell", Journal of Optoelectronic and Advanced Materials, 8,1447-1451

8. Sam M. , Bayati M.R. , Mojtahedi M. , Janghorban K. , 2010, "Applied Surface Science" ,257,1449-1453

9. Liu G. , Schulmeyer T. , Brötz J. , Klein A. , Jaegermann W. , 2003, "Interface properties and band alingment of Cu2s/CdS thin film solar cells", Thin Solid Films, 431-432, 477-482,

10. Saraf R. , 2012," High Efficiency and cost effective Cu2S/CdS thin-film solar cells", Journal of electrical and Electronics Engineering, 4, 47-51,

11. Rogers K.D. , Painter J.D., Healy M.J., Lane D.W., Ozsan M.E., 1999, "The crystal structure of CdS-CdTe thin film heterojunction solar cells" , Thin Solar Films ,339 ,299-304

12. Wu Y. , Wada C. , Ma W., Sadtler B., Alivisatos A.P. , 2008, "Synthesis and photovoltaic Application of Copper(ı) Sulfide Nanocrystals", Nano Letters, 8 , 2551-2555

13. Mytton R.J. , 1968, "The spectral response of Cu2S-CdS photovoltaic cells" , Brit.J.appl.Phys.(J.Phys.D)2, 1, 721-726,

14. Rothwarf A. , Barnett A.M. , 1977, "Design Anaysis of the Thin -Film CdS-Cu2S Solar Cell", IEEE Transactions on Electron Devices 24, 4, 381-387

15. Rothwarf A ., Windawi H., 1981, "The controlling influence of the Cu2S optical absorption coefficient on the short-circuit currents of Cu2S/CdS solar cells", IEEE Transactions on electron devices,1,64-69

16. Zhu J.J., Xu Z.Q., Fan G.Q., Lee S.T., Li Y.Q., 2011, "Inverted polymer solar cells with atomic layer deposited CdS film as an electron collection layer", Organic Electronics, 12, 2151-2158,

17. Kong L., Li J., Chen G., Zhu C., Liu W., 2013, "A comparative study of thermal annealing effects under various atmospheres on nano-structured CdS thin films prepared by CBD" , Journal of Alloys and Compounds, 573,112-117,

18. Borja J.H., Vorobiev Y.V., Bon R.R., 2011, "Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process", Solar Energy Materials and Solar Cells, 95,1882-1888,

19. Ikhmayies S.J., Ahmet-Bitar R.N., 2013, "Temperature dependence of the photoluminescence spectra of CdS:ın thin films prepared by the spray pyrolysis technique", Journal of Lüminescence, 142, 40-47,

20. Obaid A.S., Mahdi M.A., Hassan Z., Bououdina M., 2012, "Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell", Superlattices and Microstructures, 52 ,816-823,

21. Han J., Fu G., Krishnakumar V., Liao C., Jaegermann W., 2013," Preparation and characterization of ZnS/CdS bi-layer for CdTe solar cell application" , Journal of Physics and Chemistry of solids,74,1879-1883,

22. Birkmire R.W., .McCandless B.E., Hegedus S.S., 1992, "Effect of processing on CdTe/CdS materials and devices", J.Solar Energy, 12,145-154,

23. Gretener C., Perrenoud J., Kranz L., Kneer L., Schmitt R., Buecheler S., Tiwari A.N., 2013, "CdTe/CdS thin film solar cells grown in substrate configuration", Progress in Photovoltaics, 21, 1580,1586,

24. Chu T.L., Chu S.S., 1992, "High efficiency thin film CdS/CdTe solar cells , journal of solar Energy,12:1-4,121-132,

25. Chu T.L., Chu S.S., Britt J., Ferekides C., Wang C., Wu C.Q., Ullal H.S., 1992, "14.6% efficient thin film cadmium telluride heterojunction solar cells", IEEE electron device Letters ,13,303-304,

26. "Haliatek heliatek sets new Organic Photovoltaic world record efficiency of 13.2 %", htto://www.heliatek.com/en/press/press-releases/deyails/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13-12,15 Mayıs2017

27. "Clean Energy institute", http://photonicswiki.org/index.php?title=Main_Page,15 Mayıs,2017

28. Hamam T.J.K, "Organic Solar Cells Based on High Dielectric Constant Materials:an Approach to İncrease efficiency",Doktora tezi, Haziran 2013

29. Su Y.W., Lan S.C., Wei K.H., 2012, "Organic Photovoltaics, materials today",15,554-562,

30. Güneş S., Neugebauer H., Sarıçiftçi N.S., 2007, "Conjugated polymer based organic solar cells", Chemical Reviews,107,1324-1338,

31. Chi D.,Qu S.,Wang J.,2014,"High Efficiency P3HT:PCBM solar cells with an inserted PCBM layer",Journal of Materials Chemistry C,2,4383-4387

32.Kietzke T, Recent Advances in Organic Solar Cells, Advances in Optoelectronics, 2007, Vol. 2007 (2007), Article ID 40285

33. Nelson J. "Polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells", Materialstoday,14,462-470, 2011

34 Chidichimo G., Filippelli L., 2010, "Organic solar cells : problems and perspectives", International Journal of Photoenergy, DOİ:10.1155/2010/123534

35. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G., 2011, "P3HT:PCBM,best seller in polymer photovoltaic research", Advanced Materials, 23, 3597-3602,

36. Hoppe H., Sariciftci N.S., 2004, "Organic solar cells:an overview", Materials Research Society,19,1924-1945,

37. Thopson B.C., Frechet J.M.J., 2008, "polymer-fullerene composite solar cells", Organic Photovoltaics,Angewandte Chemie, 47, 58-7

38. Bernede J.C., Godoy A., Cattin L., Diaz F.R., Morsli M., Del Valle M.A., 2010, "organic solar cells performances ımprovement ınduced by ınterface buffer layers", Solar Energy, Edited by R.D.Rugescu, pp432,

39. Dennler G., Schaber C., Brabec C.J., 2009, "poymer -fullerene bulk-heterojuntion solar cells", Advanced Materials, 21, 1323-1339,

40. Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A.J., Brabec C.J., 2006, "design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells -towards 10% energy-conversion efficiency" ,Avanced Materials, 18, 789-794,

41. Shockley W., Queisser H., 1961," Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", Journal of Applied Physics, 32, 510,

42. Shenqiang, R.Chang Ly., Lim SK.Zhao J.,Smith M.,Zhao Ni.,Buloviç,V.,Bawendi M.,Gradecak S. ,"İnorganic-Organic Hybrid Solar Cell:Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires",2011,Nano letters,11,3998-4002

43. Reynolds X.L.,Lutz T.,Downland S.,MacLahlan A., King S.,Haquee S.A.,2012, " photogeneration in hbrid Solar cells: A comparson between quantum dot and in stiu grown CdS", 4,1561-1564

44. Leventis C.H., King P.S,sudlow A.,H,ill S.M.,molloy C.K,Haque S.A., 2010,"Nanostructured Hybrid Polymer-inorganic Solar Cell Active Layers Formed by Controllable in Stiu Growth of Semiconducting Sulfide Networks", Nano Letter,10,1253-1258

45. Park M.H.,Li J.H.,Kumar A.,Li G. Yang Y. 2009, "Doping of the Metal Oxide nanostructure and its Influence in Organic Electronics", Advanced Functional Materials, 1241-1246

46. Zang H. 2012, "Magnetic Optical and ielectric Effects on Photovoltaic Processes in Organic solar Cells", Doktora tezi, The University of Tennessee,

47. You . J.Chen CC . ,Dou L. Murase S., Duan HS.Hawks S A. ,Xu T.,Son H J. Yu L.,Li Gang, yanng Y., 2012 "Metal Oxide Nanoparticles as an electron-Transport layer in High-Performance and Stable Inverted Polymer Solar Cells", Advanced Materials,24,5267-5272

48. Liu R.2014, "Hybrid Organic/İnorganic Nanocomposites for Photovoltaic Cells" , Materials , doi:103390

49. Wright M .,Uddin A., 2012, "Organic-İnorganic Solar cells: Comperative Review,Solar Energy Materials",107,87-111

50. Reynolds X Y.,Lutz T.,Dowland S., macLachan A.,King Simon., Haque A.S,2012, "Charge photogeneration in hybrid solar cells: A comparison between quantum dots and in stiu grown CdS", Comminication,4,1561

51. Hoppe H., Sarıciftci N.S., 2004, "Organic solar cells:an overview", Journal of Materials Research,19 ,1924-1945,

52. Arıcı E. , Sarıcıftcı N.S. , Meissner D., 2004,"Hybrid solar cells, Encylopedia of Nanoscience an Nanotechnology",Edited by H.S.Nalwa,3,929-944,

53. Liu Y.L,Holman Z.C,Kortshagen,2009, "Hybrid Solar Cells from P3HT and silicon Nanocrystals" , Nano Letters , 9,1,449-452

54. Lu Y., Hou Y., Wang Y., Feng Z., Liu X., Lü Y., 2011, "effect of monodisperse Cu2S nanodisks on photovoltaic performance of P3HT/PCBM polymer solar cells", Synthetic Metals, 161, 906-910,

55. Yavuz A N. , Yuksel S.A., Karslı A., Güneş S., 2013, "Inverted structure hybrid solar cells using CdS thin films", Solar Energy Materials& Solar Cells , 116, 224-230,

56. Yuksel S.A. , Gunes S., Guney H.Y., 2013, "Hybrid solar cells using Cds thin films deposited via spray pyrolysis technique",Thin Solid Films, 540, 342-246

57. Banerjee R., Jayakrishnan R. , Ayyub P., 2000, "Effect of size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles",J.phys:Condens.Matter, 12, 10647-10654,

58. Jiangi X., Chen F., Xu H., Yang L., Qiu W., Shi M., Wang M., 2010, "Template-free synthesis of vertically alingned CdS nanorods and ıts application in hybrid solar cells", Solar Energy Marerials&Solar Cells, 94, 338-344,

59. Bhandari K.P., Roland P.J., Mahabaduge H., Haugen N.O., Grice C.R., Jeong S., Dykstra T., Gao J., Ellingson R. J.,2013,"Thin film solar cells based on the heteojunction of colloidal PbS quantum dots with CdS", solar energy materials and solar cells,117,476-482

60. Choi H., Kamat P.V., 2013, "CdS nanowire solar cells :dual dole of squaraine dye a sensitizer and a hole transporter",The journal of Physical Chemistry Letters,4,3983-3991,

61. Al-Douri Y., Khasawneh Q., Kiwan S., Hashim U., Abd Hamid S.B., Reshak A.H., Bouhemadou A., Ameri M., Khenata R., 2014,"Structural and optical insights to enhance solar cell performance of CdS nanostructures", Energy conversion and Management, 82, 238-243,

62. Jiang X., Chen F, Qiu W, Yan Q., Xu H., Yang L., Chen H., 2010, "Effect of molcular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells", Solar Energy Materials&Solar Cells, 94, 2223-2229,

63. Zhong M., Yang D., Zhang J., Shi J., Wang X., Li C., 2012," Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification", Solar Energy Materials&Solar Cells, 96, 160-165,

64. Li Y., Wang C.W., Zhao Y., Wang J., Zhou F., 2012, "performance improvement of P3HT/TiO2 coaxial heterojunction polymer solar cells by introducing a CdS interface modifier ", Journal of Solid State Chemistry, 196, 349-355

65. Lo S., Liu Z., Li J., Chan H.L., Yan F., 2013, "Hybrid solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and electrospun TiO2 nanofibers modified with CdS nanoparticles", Progress in Natural Science:Material İnternational, 23(5), 514-518,

66. Cappel U.B., Dowload S.A., Reynold L.X., Dimitrov S., Haque S.A., 2013, "Charge generation dynamics in CdS:P3HT blends for hybrid solar cells, Journal of Physical Chemistry Letters", 4, 4253-4257,

67. Chen C., Li F., 2013, " Improving the efficiency of ITO/nc-TiO2/CdS/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Aginverted solar cells by sensitizing TiO2 nanocrystalline film with chemical bath- deposited CdS quantum dots", Nanoscale Research Letters, 8, 453

68. Wells A.F . , Structural Inorganic Chemistry 5 th edition Oxford Science Publications ISBN 0-19-855370-6

69. Evans T. H. , Konnert A.J. , 1976,"crysrtal structure refinement of covellite", American Mineralogist, 61, 996-1000,

70. Evans T.H., 1981, "copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides", American Mineralogist 66, 807-818,

71. Grozdanov I., Najdoski M., 1995, "optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition", Journal of solid State Chemistry, 114, 469-475,

72.Grozdanov I., Barlingay C.K., Dey S.K., 1995, "novel applications of chemically deposited CuxS thin films", Materials letters, 23, 181-185,

73. Isac L., Ducta A., Kriza A., Manolache S., Nanu M., 2007, "copper sulfides obtained by spray pyrolysis --possible absorbers in solid-state solar cells", Thin Film Solid, 515, 5755-5758

74. Zaho H., 2009, "The effect of impruties onthe doping and Voc of CdS/CdTe thin film solar cells", Thin Solid Film, 517, 2365-2369,

75. Britt J., Ferekides C., 1993, "Thin -film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency", Appl.Phy.lett, 62, 2851,

76. Jackson P., Hariskos D., Lotter E, Paetel Stefan, Wuerz R., Menner R., Wischmann W., Powalla M., 2011, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cells beyond 20%", Progress in Photovoltaic:Research and Applications, 19, 894-897,

77. Al-Hussam A.M.A., Jassim S.A.J., 2012, "synthesis, structure and optical properties of CdS thin films nanoparticles prepared by chemical bath technique", Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 11, 27-31,

78. Oliva A.I., Soils-Canto O., Castro-Rodriguez R., Quintana P., 2001, "formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques", Thin Solid Films, 391, 28-35,

79. Ikhmayies S.J., Juwhari H.K., Ahmad-Bitar R.N., 2013, "Nanocrystalline CdS: In thin films preparedby the spray-pyrolysis technique" ,Journal of Luminescence, 141, 27-32,

80. Bhattacharya R., Saha S., 2008, "Growth of CdS nanoparticles by chemical method and characterization , Pramana-Journal of Physics, 71, 187-192

81. Kırmızıgül F., Güneri E., Gümüş C., 2013 , "effects of different depositti on conditions on the properties of Cu2S thin films", Philosphical Magazine, 93 , 511-523,

82 .Soriano L., Leon M., Arjona F., Camarero E.G., 1985, "On the photoconductıvıty of copper sulphide polystalline thin films" ,Solar Energy materials,12,149-155,

83. Reijen L., Meester B., Goossens A., Schoonman J., 2002, "Nanoporous TiO2/Cu1.8S heterojunctions for solar energy conversion" ,Materials Science and Engineering C, 19, 311-314

84. Reijnen L., Meester B., de Lange F., Schoonman J., Goosens A., 2005, "Comparison of CuxS films grown by atomic layer deposition and chemical vapor deposition", Chem.mater. ,17, 2724-2728,

85. Isac L., Popovici I., Enesca A., Duta A., 2010, "Cupper sulfide (CuxS) thin films as possible p-type absorbers in 3D solar cells", Energy Procedia, 2, 71-78,

86.. Kim W.Y., Palve B.M., Pathan H.M., Joo O.S., 2011, "Spray pyrolytic deposition of polycrystalline Cu2S thin films", Materials Chemistry and Physics, 131, 525-528,

87.. Dhasade S.S., Patil J.S., Han S.H., Rath M.C., Fulari V.J., 2013, "copper sulfide nanorods grown at room temperature for photovoltaic application", Materials Letters, 90, 138-141,

88. Wang.Y., Hu Y., Zhang Q., Ge J., Lu Z., Hou Y., Yin Y., 2010," One-pot synthesis and optical property of copper(ı) sulfide nanodisks", Inorganic Chemistry, 49, 6601-6608,

89. Kamazani M.M., Niasari M.S.,2013, "Preparation of Stochiometric Cu2S nanoparticles by ultrasonic method", Proceedings of the international conference ; Nanomaterials: Applications and Properties , 2, 02PCN02(3pp),

90. Ramamurthy N. Kumar NR.,Murugados G.,2011, "Synthesis and study of optical properties of CdS nanoparticles using effective surfactant",Nanoscience and nanotechnology, 1(3),12-16

91. Ellilararası R. Maheshwari G,Chandrasekaran G.,2010,"Structural and Optical Characterization of CdS nanoparticles synthesized using a simple chemical reaction route",Optoelectronics and advanced materials-rapid comminications,4,309-312

92. Agostiano A,Catalano M,Curri M.L., Monica m.d.,Manna L.,Vasanelli L., 200,"Synthesis and structural characterization of Cds nanoparticles prepared in afour- componenets "water-in-oil" microemulsion", Micron,31,253-258

93. Qi L.,Cölfen H.,Antonietti M.,2001,"Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic bloc Coplymers",Nano Lettrs,Vol1,No.2,61-65

94.Manickkathal K.,Viswanathan K.S. Alagar M.2008,"Synthesis and characterization of CdO and CdS nanoparticles",46,561-564

95.Banerjee R. ,Jayakrismhnan R.,Ayyub R.,2000,"Effect of Size –induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles",J.Pyhs: Condens.Matter. 12,10647-10654

96. Rao B.S.,Kumar B.R.,Reddy V.R.,Rao T.S.,2011, "Preparation and Characterization of CdS nanoparticles by Chemical co-precipation technique",chalcogenide Letters,Vol.8,No.3,177-185

97. Duchaniye R.K. ,2014, " Optical studies of Chemically Synthesis CdS Nanopaticles",2,2,54-56

98.Maleki.M , M.Ghamsari M.S.,Mirdamadi Sh.,Ghasemzadeh R., 2007,"Afacil route for preparation of CdS nanoparticles",10,1,30-32

99. Duchaniye K.R.,2014,"Optical Studies of Chemically Synthesis CdS nanoparticles",İntenational Journal of Mininig, Metalurgy&Mechanical Engineering,2,2,54-56

100. Wang B.,An W.,Liu L.,Chen W.,Liang Y.,Cui W., 2015, "Novel Cu_2S quantum dots coupled flower-like BiOBr efficient photocatalytic hydrogen productionunder visible light",RSC Advances,5,3224-3231

101.Pathan H.M., Desai J.D., Lokhande C.D., 2002," Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu2S) thin films", Applied Surface Science,202 , 47-56,

102.Shinde M.S., Ahirrao P.B., Patil R.S., 2012, "Thickness dependent electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide thin films grown by simple chemical route", Indian Journal of Pure & Applied Physics, 50, 657- 660,

103. Yang,X., Loos,J., Veenstra, S.C.,Verhees,W.J.H.,Wienk,M.M.,Kroon,J.M., Michels,M.A.J., Janssen,R.A.J. 2005," *Nano Letters* ", *5*, 579-583,

104. Kim,K., Liu,J.;,Namboothiry,M.A.G.;,Carroll, D.L.; 2007 ,"*Applied Physics Letters"* , *90*, 163511,1-3

105. Nguyen,L.H., Hoppe,H.; Erb,T., Günes,S., Gobsch,G., Sariciftci,N.S. , 2007,*Advanced Functional Materials* , *17*, 1071-1078

106. Padinger,F., Rittberger,R.S., Sariciftci,N.S. 2003, *Advanced Functional Materials* , *13*, 85-88.

107. Ma,W., Yang,C., Gong, X., Lee,K., Heeger,A.J. 2005, *Advanced Functional Materials* , *15*, 1617-1622.

108. Chen,D., Nakahara,A., Wei,D.,Nordlund,D.,Russell, 2011,T.P.*Nano Letters* , *11*, 561-567.

109. Zhao, G., He,Y., Li,Y. 2010,*Advanced Materials* , *22*, 4355-4358,

110. Savenije,T.J., Kroeze,J.E., Yang,X., Loos,J. 2006,*Thin Solid Films* , 511-512,2-6,

111. McNeill,C.R., Halls,J.J.M., Wilson, R., Whiting,G.L., S. Berkebile,S.,Ramsey,M.G., Friend,R.H., Greenham,N.C. *2008,Advanced Functional Materials* , *18*, 2309-2321,

112. Erb,T, Zhokhavets,U., Gobsch, G., Raleva, S., Stühn, B., Schilinsky,P., Waldauf,C., Brabec,C.J.,2005, *Advanced Functional Materials* , *15*, 1193-1196,

113. Hugger, S.,Thomann,R., Heinzel,T., Albrecht, T.T. 2004, *Colloid Polymer Science* , *282*, 932-938,

114.Madogni I.M,Kounohewa B.,Akpo A.,Agbomahena M.,Hounkpatin A.S.,Awanou C.S., 2015, "Comparison of degredation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperature and subequatioral climate",Chemical Physics Letters,640,201-214,

115.Manceau M.,Riviaton A.,Gardette J.l. Guillerez S., Lemiatire N.,2009, "The mechanism of photo and thermooxidation of poly83-hexylthiophene)",Polymer degredation and stability,94,898-907,

116. Manceau M.,Rivaton A., Gardette J.L.,Guillerez S.,Lemaitre N.,2011,"Light-induced degredation of the P3HT based solar cells active layer",Solar Energy Materials &Solar Cells,95,1315-1325,

117. Colinge P.,Colinge C A.,çev Ed:Tüzemen S. Tekmen S. 2011, "Physics of Semiconductor Devices", Springer,Nobel,Ankara.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. HASAN YÜKSEL GÜNEY
Proje No:	114F517
Proje Başlığı:	Cu2s Ve Cds Nanoparçacık Katkılı Organik Hibrid Güneş Pillerinin Üretilmesi Ve Güç Dönüşüm Veriminin Araştırılması
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	ÜMÜT KADİROĞLU
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KOCAELİ Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2015 - 01/05/2017
Onaylanan Bütçe:	96000.0
Harcanan Bütçe:	56888.43
Öz:	Bu projede Cu2S ve CdS nanoparçacık katkılanmış hibrid güneş pillerinin üretildi ve güç dönüşüm verimi araştırıldı. p tip foto aktif yarı iletken Cu2S ve n tip foto aktif yarıiletken CdS nanoparçacıklar (NP) ıslak kimyasal teknik kullanılarak sentezlendi. Üretilen hibrid güneş pillerinin (ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM:NP/Al) fotovoltaik parametreleri refreans güneş pilleri (ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al) ile kıyslandı. Referans güneş pilleri için en yüksek verim veren üretim koşulları öncelikli olarak araştırıldı. Referans güneş pillerinde 3 saniyelik tavlama süresi için en iyi verimi veren tavlama sıcaklığının 120°C olduğu belirlenmiştir. Cu2S nanoparçacıkların ekseriyetle orthorhombik (Chalcosite) fazda kristallendiler. Ancak, yapı içinde Tetragonal (Chalcosite) kübik (Digenite) ve Monoclinic (Djurlite) fazlarının da var olduğu belirlendi. CdS nanoparçacıkların ise Kübik (Zinc Blend) yapısında kristallendiler. Nanoparçacıkların band aralığı üretim koşullarndan etkilenmiştir. Cu2S in band aralığı 2,35 Ev ile 2,7 eV arasında iken CdS nanoparçacıkların ise 2,9 eV ile 3,2 eV arasında olmuştur. Hibrid güneş pilleri üretmek için, bu nanopartiküller foto aktif maddeye (P3HT:PCBM), farklı ağırlık oranlarında katkılandılar. Üretilen hibrid cihazlar bir güneş pili olarak çalıştılar, fakat referans güneş pillerine kıyasla daha küçük güç dönüşüm verimi verdiler. Cu2S ve CdS nanoparçacıkların bu hibrid güneş pillerinin kuantum verimine katkı verdikleri IPCE ölçümleri ile gösterildi. Bulk yapı içinde nanoparçacıkların topaklanması nedeni ile P3HT ninin morfolojisi olumsuz etkilenmiştir. Nanoparçacıkların güç dönüştürme verimliliğine olumlu katkısı, morfolojinin bozulmasının neden olduğu verimin aşrı azalması ile etkisiz hale gelmiştir. Tavlamadan önce, CdS nanopartiküllerle katkılanmış bazı hibrid güneş pillerinin verimleri referans güneş pillerinden daha yüksek olmuştur. Ancak bu hibrid güneş pilleri tavlandığında referans güneş pillerinden daha küçük güç dönüşüm verimli gösterdiler. Çünkü topklanmış nanoparçacıklar, tavlamadan sonra P3HT'nin daha düzenli bir morfolojiye sahip olmasını engelledi. Topaklanmayı azaltmak için yapılan tüm çalışmaların sonrasında normalleştirilmiş güç dönüştürme verimliliğinde iyileşme görüldü.
Anahtar Kelimeler:	Hybrid solar cell, Cu2S nanoparçacık , CdS nanoparçacık, Organic solar cell
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK