

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FENİLEN VİNİLEN TÜREVLERİ
İLE ORGANİK GÜNEŞ PİLİ YAPIMI**

Nesrin TÖRE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI FENİLEN VİNİLEN TÜREVLERİ
İLE ORGANİK GÜNEŞ PİLİ YAPIMI**

Nesrin TÖRE

TEZ DANIŞMANI Prof. Dr. Sait Eren SAN
TEZ EŞDANIŞMANI Dr. Elif ALTÜRK PARLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05.09.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nesrin TÖRE 'nin tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

: Doç. Dr. Serap GÜNEŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Savaş BERBER

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI : FARKLI FENİLEN VİNİLEN TÜREVLERİ İLE
ORGANİK GÜNEŞ PİLİ YAPIMI**

YAZAR ADI : NESRİN TÖRE

Bu çalışmada poli fenilen vinilenler olarak sınıflandırılan malzemelerin sentezlenen yeni türevleri kullanılarak organik ve hibrit güneş pilleri üretilmiştir. Kullanılan malzemenin en uygun üretim koşullarının tespit edilmesi için bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda yığın heteroeklem yapısındaki aktif katman malzemelerinin karışım oranlarının etkisi, cihaz üretiminde uygulanan tavlama koşullarının etkisi ve katot malzemesi seçiminin cihaz performansı üzerindeki etkisi sırasıyla incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen yeni malzemenin tersine çevrilmiş pil geometrisindeki ilk hibrit güneş pili üretilmiş ve PEDOT:PSS yerine kullanılan boşluk ileten tabaka V_2O_5 'in en uygun kalınlığı tespit edilmiştir.

SUMMARY

**TITLE : ORGANIC SOLAR CELL FABRICATION WITH
DIFFERENT PHENYLENE VINYLENE DERIVATIVES**

AUTHOR : NESRİN TÖRE

In this study, organic and hybrid solar cells were fabricated with synthesized novel materials the so called poly phenylene vinylenes. A series of experiments were performed to determine the optimum fabrication conditions of the material. In the scope of performed investigations, the effect of blend ratio of the active layer materials in bulk heterojunction structure, the effect of annealing conditions directed during device fabrication and the effect of the cathode material choice on the device performance were investigated. Also the first hybrid solar cell in inverted cell geometry of the new synthesized material was fabricated and the optimum thickness of the hole injection layer V_2O_5 which is used instead of PEDOT:PSS, was determined.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana destek olan TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü yöneticilerine sağladıkları çalışma ve laboratuvar imkânlarından ötürü canı gönülden teşekkürlerimi sunuyorum.

Sahip olduğu örnek kişiliği ve bilim insanı duruşuyla, bilgi birikimi ve tecrübelerinin rehberliğiyle ve maddi-manevi destekleriyle yolumu bulmamı sağlayan; çalışma azmiyle, kararlılığıyla ve kişisel özellikleriyle herkes tarafından takdir edildiğine her zaman şahit olduğum; bana organik elektronik cihazları aşkla sevdiren ve en önemlisi, yolumu, eşsiz sevgisi ve desteğiyle aydınlatarak varlığıma ve geleceğime anlam kazandıran çok sevgili ve çok değerli hocam sayın Dr. Elif Altürk Parlak’a;

Bilgi ve tecrübeleri ışığında aydınlattığı bu zorlu yolda bana rehberlik eden; hayatım boyunca kendime örnek alacağım, sahip olduğu bilgi birikimi, tecrübesi ve kişisel özellikleri ile kendini ispatlamış; danışmanlığımı yaptığı süre boyunca benden bu özelliklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Sait Eren SAN’a;

Verdikleri çok değerli bilgiler eşliğinde yeni çalışmalara ışık tutarak hep bir adım sonrasını hayal edebilmemi sağlayan; yapıcı eleştirileri, yardımları ve kıymetli destekleriyle her zaman yanımda olan değerli hocalarım Arif Kösemen, Zühal Kösemen, Doç. Dr. Yusuf Yerli, Dr. Emine Tekin, Dr. Tülay Aslı Tumay ve Doç. Dr. Alp Osman Kodolbaş’a;

Laboratuvarında geçirdiğim her anımı verimli, aynı zamanda eğlenceli kılan, yaptığımız yararlı sohbetlerle ufkumu ve zihnimi açmama yardım eden, sevgili grup arkadaşlarım Pelin Kavak ve Selin Pıravadılı Mucur’a;

Yorulduğumu hissettiğim zamanlarda beni yeniden çalışmaya teşvik eden ve varlığıyla hayatıma anlam kazandıran çok sevgili arkadaşım Gürkan ŞEN’e;

Son olarak beni, yaşamım boyunca sevgi ve ilgileriyle hep mutlu eden, göstermiş oldukları sabırla, yürüdüğüm yolda hep arkamda duran ve destek veren, bir gün bile bana olan inançlarını kaybetmediklerini, güvenle bakan gözlerinde görebildiğim, mensubu olmaktan her zaman gurur duyduğum ailemin üyeleri, canımdan çok sevdiğim annem, babam, abilerim ve ablama

Tüm kalbimle teşekkür ediyorum...

Nesrin Töre
Ağustos 2012

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Güneş Enerjisi	1
1.2 Türkiye’de Güneş Enerjisi	5
1.3 Amaç	7
2. GÜNEŞ PİLLERİ	8
2.1 Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi	8
2.1.1 Organik Güneş Pillerinde Tarihsel Gelişim	9
3. GÜNEŞ PİLLERİNİN SINIFLANDIRILMASI	12
3.1 Anorganik Güneş Pilleri	12
3.2 Organik Güneş Pilleri	15
3.2.1 Tek Katmanlı Organik Güneş Pilleri	16
3.2.2 Çift Katmanlı Organik Güneş Pilleri	17
3.2.3Yığın Heteroeklem Yapıdaki Organik Güneş Pilleri	18
3.3 Hibrit Yapılı ve Tersine Çevrilmiş Geometrideki Güneş Pilleri	21
4. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	22
4.1 Film Kaplama Teknikleri	22
4.1.1 Döndürerek kaplama	22
4.1.2 Termal buharlaştırma	23
4.2 Güneş pillerinin Üretiminde Kullanılan Malzemeler	24
4.2.1 Alt taban: ITO kaplı camlar	24
4.2.2 PEDOT PSS	24
4.2.3 AnE-PVstat (DEL5A) ve OUL 005B	25
4.3 Organik Fotovoltaik Cihazların Fiziği	27
4.4 Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	34

4.4.1 Akım Gerilim Karakterizasyonu	34
4.4.2 Solar Spektrum ve Solar Simülatör	35
4.4.3 UV-Vis spektroskopisi	38
4.4.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	40
4.5 Organik Güneş Pili Performansının Geliştirilmesi İçin Yapılması Gerekenler	42
5. DENEYSEL YÖNTEM	43
5.1 ITO Elektrotun Temizliği	43
5.2 Organik Katmaların Kaplanması	44
5.3 Üst Elektrotun Kaplanması	45
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
6.1 OUL 005 ile Yapılan Deneyler	46
6.1.1 Karışım Oranı ve Tavlama Sıcaklığının Etkisinin İncelenmesi	46
6.2 DEL5A ile Yapılan Deneyler	48
6.2.1 Karışım Oranı Etkisinin İncelenmesi	48
6.2.2 Farklı Tavlama Etkilerinin İncelenmesi	53
6.2.3 Farklı Katotların Etkisinin İncelenmesi	55
6.2.4 Tersine Çevrilmiş Yapıdaki Güneş Pillerinde Boşluk İleten V_2O_5 Tabakası Kalınlığının Etkisinin İncelenmesi	58
7. SONUÇ	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	:	Amper
A	:	Akseptör
AFM	:	Atomic force microscopy
Al	:	Aluminum
Alq3	:	Tris(8hydroxyquinolino)aluminum
Ag	:	Gümüş
AM	:	Air mass, hava kütlesi
BHJ	:	Bulk heterojunction
C ₆₀	:	Karbon 60
Ca	:	Kalsiyum
D	:	Donör
eV	:	Elektron volt
FF	:	Fill factor, dolum faktörü
HOMO	:	Highest occupied molecular orbital
Jsc	:	Short-circuit current density
LUMO	:	Lowest unoccupied molecular orbital
ITO	:	Indium tin oxide
IV	:	Current-voltage
MDMO-PPV	:	Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4 phenylene vinylene)
MEH-PPV	:	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)- 1,4phenylenevinylene]
OLED	:	Organic light-emitting device - organic light emitting diode
OPV	:	Organic photovoltaic device
PCBM	:	[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester
PCE	:	Power conversion efficiency
PEDOT:PSS	:	Poly(ethylenedioxythiophene): Poly : (styrin sulfonate)
P _{max}	:	Maximum power
P _{out}	:	Output electrical power
PPV	:	Poly(phenylenevinylene)
V	:	Uygulanan gerilim

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Türkiye'nin Güneş Enerjisi Haritası	6
2.1. Organik güneş pillerinin gelişiminde önemli adımlar [15]	9
2.2. Güneş pili verimlerinin tarihsel gelişimi	10
3.1. Anorganik güneş pilinin yandan görünümü	12
3.2. Deplasyon bölgesi	13
3.3. Güneş pilinde uygulanan gerilimin cihaz üzerinde yarattığı etki a) ışık yokken, b) ışık altında açık devre koşulunda, c) ışık varken kısa devre koşulundaki durum [19]	14
3.4. a) Tek katmanlı; b) Çift katmanlı; c) Yığın heteroeklem yapıları güneş pilleri	17
3.5. a) Fotoindüklenmiş yük transferi; b) eksiton oluşumundan sonra PPV polimerinden, C60 molekülüne elektron transferi	19
3.6. a) Tek katmanlı b) çift katmanlı c) yığın heteroeklem yapısı	20
4.1. Döndürerek kaplamanın şematik gösterimi	22
4.2. Vakum buharlaştırma a) metallerin buharlaştırılması b)organik küçük moleküllerin buharlaştırılması	23
4.3. PEDOT (altta) ve PSS (üstte) in kimyasal yapıları	25
4.4. AnE-PVstat (DEL5A) polimerinin kimyasal yapısı	25
4.5. OUL005B polimerlerinin kimyasal yapısı	26
4.6. Cihazın çalışma aşamaları, ışığın absorbe oluşundan yüklerin toplanmasına kadar [126]	27
4.7. a) Organik fotovoltaik cihazların ideal J-V eğrileri, b) Organik fotovoltaik cihazların eşdeğer elektrik devreleri [127]	28
4.8. Logaritmik skalada çizilmiş olan J-V eğrisi ve farklı bölgelerin eşdeğer devredeki karşılıkları [128]	31
4.9. Solar spektrum	36
4.10. (a) Işın radyasyonunun atmosferdeki katmanlardan saçılma miktarı ve (b) zenith açısı tanımı	37
4.11. Solar simülatör (Güneş benzeştiricisi)	37
4.12. UV VIS cihazının çalışma ilkesi	38
4.13. Temel AFM sisteminde bulunması gerekenler	41

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.14.	Cantilever genliğinin bulunuşunun şematik gösterimi.	41
5.1.	Deneylerde kullanılan cihaz yapısı örneği	43
5.2.	Deney sırasında izlenen yöntemin akış şemasında gösterim	44
6.1.	a) 1:2 oranında karışan ve 150 C de 2 dk tavlanan örnek, b) 1:2 oranında karışan ve 150 C de 5 dk tavlanan örnek, c) 1:4 oranında karışan ve 150 C de 2 dk tavlanan örnek için elde edilen J-V eğrileri	47
6.2.	Karışım oranının etkisinin incelenmesinde kullanılan cihaz yapısı	49
6.3.	a) DEL5A:PCBM – 1:1 oranında karışım b) DEL5A:PCBM – 1:2 oranında karışım c) DEL5A:PCBM – 1:3 oranında karışım d) DEL5A:PCBM – 1:4 oranında karışım yapıldığında elde edilen J-V eğrileri	49
6.4.	DEL5A:PCBM karışımı ile hazırlanmış filmlerin soğurma eğrileri	51
6.5.	AnE-PVstat:PCBM güneş pillerinin (2µm-2µm) boyutundaki AFM görüntüleri a) AnE-PVstat:PCBM 1:1 karışım oranında, b) AnE-PVstat : PCBM 1:2 karışım oranında, c) AnE-PVstat : PCBM 1:3 karışım oranında, d) AnE-PVstat : PCBM 1:4 karışım oranında.	52
6.6.	a) Çözücü buharında yapılan tavlama, b) 70 oC de 30 dakika yapılan tavlama, c) 120 oC de 2 dakika yapılan tavlama sonucu elde edilen J-V eğrileri	54
6.7.	a) Ag, b) CaAg, c) Al, d) CaAl katotları kullanılarak yapılan güneş pillerinin J-V eğrileri	56
6.8.	Farklı katotlar kullanıldığında elde edilecek olan enerji diyagramları	57
6.9.	Deneylerde kullanılan a) Normal geometrideki katmanlı güneş pili yapısı b) tersine çevrilmiş geometrideki katmanlı güneş pili yapısı	58
6.10.	a)Tersine çevrilmiş pil yapısında kullanılan malzemelerin enerji seviyelerinin şematik gösterimi b) V2O5 kullanılarak yapılan pillerde cihaz yapısının şematik gösterimi	59
6.11.	Tersine Çevrilmiş Yapıdaki Güneş Pillerinde Boşluk İleten V2O5 tabakası kalınlığının değiştirilmesi ile elde edilen pillerin J-V eğrileri	60

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Türkiye'nin Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyeli	5
1.2. Türkiye'nin Yıllık Toplam Güneş Enerjisi Potansiyelinin Bölgelere Göre Dağılımı	6
6.1. OUL005 malzemesi kullanılarak yapılan pillerde deney koşulları	46
6.2. OUL005 pillerinin performans değerleri	48
6.3. DEL5A ile yapılan pillerde karışım oranının etkisinin incelenmesi deneyinde üretilen pillerin performans değerleri	50
6.4. Farklı tavlama etkilerinin incelenmesinde deney koşulları	53
6.5. Farklı tavlama etkilerinin incelenmesi deneyinde üretilen pillerin performans değerleri	55
6.6. Farklı katotların etkisi deneyinde üretilen pillerin performans değerleri	56

1. GİRİŞ

1.1 Güneş Enerjisi

Bir toplumun gelişmişlik düzeyini belirleyen en sağlıklı ölçütlerden biri de kuşkusuz o toplumda kişi başına tüketilen enerjidir. İnsanoğlu geçmişte yaşamını doğal çevrede sürdürürken, ihtiyaçlarını doğal kaynaklardan sağlayabilmiştir. Fakat nüfus artıp ihtiyaçlar çeşitlenince, daha çok ve daha hızlıyı isteyen insan, yeni kaynakların arayışına girmiş ve böylece yakıldığında daha fazla enerji açığa çıkaran yakıtlara yönelmiştir. Fakat bu yakıtların çevreye ve atmosfere verdiği zarar, sağladığı faydayı gölgelemektedir [1].

Bugün için en çok kullanılan ve ihtiyaç duyulan enerji türleri ısı ve elektrik enerjisidir. Bu nedenle tüm enerji kaynaklarından elde edilen enerjiler, ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülür. Dünyada halen kullanılmakta olan önemli enerji kaynakları; Fosil yakıtlar (kömür-petrol-doğalgaz), su gücü, nükleer yakıtlar, güneş, rüzgâr, biyokütle, yer-içi ısı (jeotermal), dalga ve gel-git enerjileri şeklinde sıralanabilir. Bütün bu enerji kaynaklarının her birinden enerji elde edilmesinin; ekonomi, sağlık ve çevre maliyetleri üzerinde farkları ve birtakım yarar ve zararları vardır.

Bugün kullanılan enerjinin büyük bir kısmı; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Dünya toplam elektrik enerjisi üretiminde kullanılan kaynaklar arasında; fosil yakıtların payı 1993 'de %63 iken, 2010 'da %69 'a çıkmıştır [2]. Fosil yakıtlar; bitkilerin ve hayvanların milyonlarca yıl boyunca çürümesi ile oluşmuştur. Bunları yeryüzüne çıkarabilmenin yolu, yeryüzünü delmek (sondaj) ya da kazmaktır. Yeraltında ısı ve basınçla oluşan bu yakıtlar, oluşumlarından daha hızlı olarak tüketilmektedir. Bu sebeple fosil yakıtlar, kısa süreçte yenilenemeyen yakıtlar olarak düşünülürler. Bu yakıtların tükenmesi ve fiyatlarının devamlı artmasının yanı sıra, yanmaları sonucu çevreye verdikleri zararlar ve insan sağlığı üzerindeki etkileri de büyüktür. Bu yakıtların kullanımı sırasında ortaya çıkan gazlar sera etkisi oluşturmaktadır. Sera gazlarının atmosferde artışı sonucu dünyada ortalama sıcaklık artışı yaşanmış. Yeryüzünde sıcaklık son iki bin yıl içerisinde yaklaşık 1 ° C artmıştır.

Dünya genelinde enerji tüketimi, önümüzdeki 50 yılda iki misli artacaktır [3]. Sanayileşme ve şehirleşmeye bağlı olarak, toplumların enerji ihtiyacı arttıkça; güneş, rüzgar ve jeotermal enerji gibi çevreye daha az zarar veren, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı için yeni teknikler geliştirilmesine gereksinim artmaktadır. Günümüzde ağaçlardan, bitkilerden, nehirlerden ve hatta çöplerden bile; yenilenebilir enerji elde etmek mümkün olabilmektedir. 1973 dünya petrol krizi, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına gösterilen ilginin artmasına sebep olmuştur. 1992 yılında Rio 'da birincisi ve 2010'da Hindistan'ın Yeni Delhi kentinde altıncısı yapılan yenilenebilir enerji kaynakları konferansları, sürdürülebilir kalkınmayı sağlama ve küresel iklim değişikliğini engellemek yönünde dünya çapında atılan önemli adımlardır. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun 5.10.2005 gününden itibaren yürürlüktedir [4].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi ülkelerdeki potansiyeline göre değişmektedir [5]. Dünyamızı tehdit eden küresel ısınma karşısında almamız gereken en önemli önlem şüphesiz, küresel ısınmanın nedeni olan karbon bazlı yakıtlara alternatif, doğaya zararsız, yenilenebilir enerji kaynaklarını yaygınlaştırmaktır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında güneş enerjisi gelmektedir. Yaşamın kaynağı olan Güneş, doğal sistem enerjisinin büyük bir bölümünü sağlamaktadır. Çapı yaklaşık 1,4 milyon kilometre olup, iç çevresinde çok yoğun gazlar bulunmaktadır. Yeryüzünden yaklaşık 151.106 milyon km uzaklıktadır. Nükleer yakıtlar dışında, dünyada kullanılan tüm yakıtların ana kaynağıdır. İçinde, sürekli olarak Hidrojenin Helyuma dönüştüğü füzyon reaksiyonları gerçekleşmektedir ve oluşan kütle farkı, ısı enerjisine dönüşerek uzaya yayılmaktadır. Güneş merkezi füzyon reaksiyonu için uygun bir ortamdır. Reaksiyon basit olarak tarif edilirse; protonla bombardımana tutulan Hidrojen molekülü, Hidrojenin türevi olan Döteryuma dönüşür. Kararsız hale geçen iki döteryum çekirdeği birleşerek daha ağır olan Helyuma dönüşür. Açıkta kalan iki proton ise reaksiyon zincirinin bu tanımına uygun olarak devam etmesini sağlar. Bu reaksiyon sonucunda açığa çıkan enerji çok fazladır. Güneşin bu enerjiye sahip olabilmesi için saniyede 10-38 füzyon

reaksiyonuna ihtiyaç duyduğu hesaplanmıştır. Bu da yaklaşık olarak saniyede 657 milyon ton Hidrojenin 653 ton Helyuma dönüşmesi demektir. Bu reaksiyonlar sonucu kaybolan kütle enerjiye dönüşür. Yaklaşık 10 milyar yıl sonra güneşteki Hidrojen yakıtı bitip reaksiyonların son bulması sonucu güneşin, çekim kuvveti etkisiyle büzüşüp beyaz cüce adı verilen ölü bir yıldızla dönüşebileceği tahmin ediliyor. Güneşte açığa çıkan bu enerjinin çok küçük bir kısmı yeryüzüne ulaşmaktadır. Atmosferin dış yüzeyine ulaşan enerji 173.104 kW değerindeyken, yeryüzüne ulaşan değer 1.395 kW'a düşmektedir. Yeryüzüne ulaşabilen ışıının değerin bu kadar düşük olmasının nedeni, atmosferdeki karbondioksit, su buharı ve ozon gibi gazların ışıını absorbe etmelerinin yanı sıra kat etmesi gereken yolun uzunluğudur. Bilinen en büyük siyah cisim olan güneşin yaydığı ışıının yeryüzüne ulaşabilen miktarı %70 kadardır. Bu eksilmeler ortaya çıkmadan önce, atmosferin dışında ışıınım değeri 1367 W/m² dir ve bu değer güneş sabiti olarak alınır. Pratik olarak yeryüzüne ulaşan güneş ışıınım değeri 1000 W/m² olarak kabul edilmektedir [6].

Güneş enerjisi, yeni ve yenilenebilir bir enerji kaynağı oluşunun yanında; insanlık için önemli bir sorun olan çevreyi kirletici atıklarının bulunmayışı, yerel olarak uygulanabilmesi ve karmaşık bir teknoloji gerektirmemesi gibi üstünlükleri sebebiyle son yıllarda üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı bir konu olmuştur. Güneş enerjisi, dünyadaki hayatın temelini oluşturur. Bol ve temiz bulunan bir kaynaktır [7]. Güneş enerjisinin kullanım alanları, özel amaçlara göre değişebilmektedir. Bu enerjinin kullanımındaki temel amaç, ekonomik rekabet koşullarında olabildiğince fosil yakıtların yerini almasıdır. Amaçlanan ve uygulanan kullanım alanları şöyle sıralanabilir:

1. Konutlarda, işyerlerinde ve gündelik yaşam yapısının çeşitli kesimlerinde ısı ve elektriğe dayalı bir bölüm enerji ihtiyacının karşılanması.
2. Endüstriyel enerji ihtiyacının bir bölümünün, ısı ve elektriğin birlikte üretim teknolojisiyle karşılanması.
3. Kırsal yörelerde ve tarımsal teknolojide enerji ihtiyacının karşılanması.
4. Kara, deniz ve hava taşıtlarının bir bölümünde hareketi sağlayıcı kaynak olarak kullanılması.

5. İletişim araçlarında (radyo, TV, telefon), sinyalizasyon ve otomasyonda bir bölüm enerji ihtiyacının karşılanması.
6. Elektrik sektörünün birincil kaynakları arasına güneş enerjisinin de girmesi.
7. Askeri alanda özel amaçlarla güneş enerjisinin kullanılması.
8. Uzay çalışmalarında enerji gereksiniminin karşılanması [8].

Güneş enerjisinden elektrik elde etmek için kullanılan teknolojilerden biri, güneş pilleridir. Güneş pilleri (fotovoltaik piller), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken düzeneklerdir. Güneş pilleri; 1960 'larda uzay çağıının teknolojisi olarak ticarileştiği zamanlardan bugüne, hayranlık uyandırıcı bir basitliğe ve mükemmelliğe sahiptir. Son on yılda; pazarını cep telefonlarından sonra, en hızlı büyüyen endüstriyel mallardan biridir.

Bugün, harcanan enerjinin oldukça az bir bölümü güneş pillerinden üretilir. Bunun nedeni güneş pillerinin verimlerinin çok düşük ve üretim maliyetlerinin çok fazla olmasıdır. Bu yüzden, hem güneş pilleri yapmak için ucuz yöntemler bulunması hem de mevcut yöntemlerle üretilen güneş pillerinin verimlerini artırıcı çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Organik malzemeler ucuz olması, düşük sıcaklıklarda bile işlenebilir olması, istenilen özelliklere sahip bir şekilde üretilme ve esnek tabanlar üzerine uygulanabilme gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Bu malzemeler kullanılarak yapılan güneş pillerinin maliyeti anorganik pillere kıyasla daha az olmaktadır. Fakat organik güneş pilleri bugün güneş pili pazarında istenilen yere sahip değildirler. Bunun nedeni organik tabanlı güneş pillerinin henüz istenilen verim değerlerine ulaşamamasıdır.

1.2 Türkiye’de Güneş Enerjisi

Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünde (DMİ) mevcut bulunan 1966-1982 yıllarında ölçülen güneşlenme süresi ve ışıyım şiddeti verilerinden yararlanarak, Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİE) tarafından bir çalışma yürütülmüştür. Buna göre, Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresinin 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışıyım şiddetinin 1311 kWh/m²-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Aylara göre Türkiye güneş enerji potansiyeli ve güneşlenme süresi değerleri ise Tablo-1.1.'de verilmiştir [9].

Tablo1.1. Türkiye'nin Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyeli

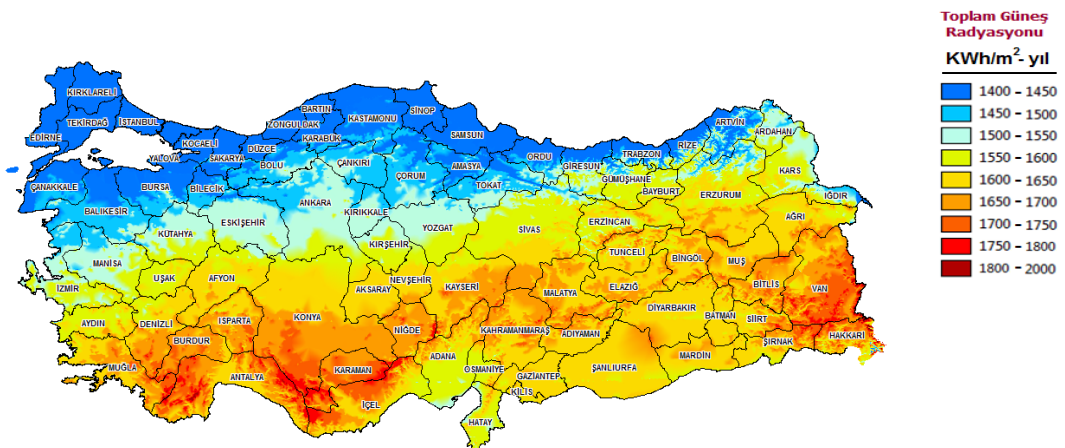
AYLAR	AYLIK TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ		GÜNEŞLENME SÜRESİ (saat/ay)
	(Kcal/cm ² ay)	(kWh/m ² ay)	
OCAK	4,45	51,75	103
ŞUBAT	5,44	63,27	115
MART	8,31	96,65	165
NİSAN	10,51	122,23	197
MAYIS	13,23	153,86	273
HAZİRAN	14,51	168,75	325
TEMMUZ	15,08	175,38	365
AĞUSTOS	13,62	158,40	343
EYLÜL	10,60	123,28	280
EKİM	7,73	89,90	214
KASIM	5,23	60,82	157
ARALIK	4,03	46,87	103
TOPLAM	112,74	1311	2640
ORTALAMA	308,0 cal/cm²-gün	3,6 kWh/m²-gün	7,2 saat/gün

Türkiye'nin en fazla güneş enerjisi alan bölgesi Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme süresi değerlerinin bölgelere göre dağılımı da Tablo-1.2.' de verilmiştir.

Tablo 1.2. Türkiye'nin Yıllık Toplam Güneş Enerjisi Potansiyelinin Bölgelere Göre Dağılımı

BÖLGE	TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ (kWh/m ² -yıl)	GÜNEŞLENME SÜRESİ (saat/yıl)
GÜNEYDOĞU ANADOLU	1460	2993
AKDENİZ	1390	2956
DOĞU ANADOLU	1365	2664
İÇ ANADOLU	1314	2628
EGE	1304	2738
MARMARA	1168	2409
KARADENİZ	1120	1971

Ancak, bu değerlerin, Türkiye'nin gerçek potansiyelinden daha az olduğu, daha sonra yapılan çalışmalar ile anlaşılmıştır. 1992 yılından bu yana EİE ve DİM, güneş enerjisi değerlerinin daha sağlıklı olarak ölçülmesi amacıyla enerji amaçlı güneş enerjisi ölçümleri almaktadırlar. Devam etmekte olan ölçüm çalışmalarının sonucunda, Türkiye güneş enerjisi potansiyelinin eski değerlerden %20-25 daha fazla çıkması beklenmektedir.



Şekil 1.1. Türkiye'nin Güneş Enerjisi Haritası

Türkiye'nin güneş ışınlarını alma potansiyeli Şekil 1-1'de gösterilmiştir. Bu haritaya göre güney bölgelerimizin güneş alma açısı kuzey bölgelerimize göre daha fazla olduğu görülmektedir. Haritada gösterilen kırmızı bölgeler güneş alma açısı en fazla olan kuşaktır. Bu kuşağı ardından sırasıyla turuncu, sarı ve mavi kuşak takip etmektedir. Burada mavi kuşak güneş alma açısı en düşük olan kuşaktır.

1.3 Amaç

MDMO-PPV:PCBM karışımı kullanılarak hazırlanan güneş pillerinde [10] olduğu gibi fenilen vinilen türevi malzemelerin güneş pilleri uygulamalarında yük taşıyıcı mobilitelerinin teorik değerlere yakın sonuçlar vermesi ve yüksek açık devre gerilimi değerleri (0,8V ve üzeri) nedeniyle tercih edilen malzemeler olduğu bilinmektedir. Bu bilgi ışığında kimyagerler var olan fenilen vinilenlerin kararlılıklarını ve çözünürlüklerini arttırmak için ana zincirine yeni fonksiyonel gruplar ve yan bağlar ekledikleri yeni fenilen vinilen türevi malzemeler üretmektedirler. Bu tez çalışmasında da LIOS (Linz Institute of Organic Solar cells) grubu çalışanlarından Daniel Ayuk Mbi Egbe'nin tasarladığı ve sentezlediği ana zincirinde Antrasen bulunduran yeni fenilen vinilen türevi kopolimerlerin güneş pili uygulamalarının gerçekleştirilmesi ve optimum üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. GÜNEŞ PİLLERİ

2.1 Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Fotovoltaikler genel anlamda güneş ışığının elektrik enerjisine çevrilmesi ile ilgilidirler. İlk fotovoltaik etkiyi Becquerel gözlemlemiştir. Becquerel elektrolit çözeltisi içerisinde batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesi ile akım oluşumunu gözlemlemiş ve raporlamıştır. Bu deney sonucunda fotoelektrokimyasal etkiyi gözlemlemiş oldu [11]. Çok önceleri fotovoltaik piller, metal / yarıiletken ara yüzeyinden meydana gelmekteydiler. Bunların verimleri çok düşüktü. Bunun nedeni, fotovoltaik etkiyi azaltan göreceli olarak oldukça büyük karanlık akım idi. Sonraları, yarıiletken / yarıiletken ara yüzeylerinin daha iyi verim verdiği gözlemlendi. p-n eklemine sahip bu piller ilk olarak 1941'de Ohl tarafından silika kullanılarak rapor edildi [12]. Daha sonra Chapin, Fuller ve Pearson'un Bell laboratuvarlarında ilk silikon güneş pilini 1954 yılında hayata geçirmişlerdir. Bu pilden %6 verim elde edilmiş ve o dönemde oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Güneş pilleri o dönemde, hemen uzay araçlarında kullanım alanı bulmuştur. Uzay çalışmalarında kullanımı güneş pili teknolojisinin çok hızlı gelişmesini sağlamıştır. Henüz daha 1960'ların başlarında verimleri %15'i bulmuştur. O zamandan bu yana anorganik yarıiletkenler temeline dayanan klasik fotovoltaik güneş pilleri üretilmeye ve gelişmeye devam etmişlerdir. 1970 'li yılların sonunda, yeryüzü kullanımı uzay kullanımını geçmiştir. Dünyada ilk güneş pili santrali, 1982 yılında AKRO Solar Inc [13] tarafından A.B.D 'nin Kaliforniya Eyaleti 'nde kurulmuş olan 1 MW gücündeki santraldir. Bu santral ulusal elektrik şebekesine bağlanmıştır . Buna bağlı olarak fiyatlar da düşmüştür. 1980 'li yılların başında güneş pilleri için yeni üretim yöntemleri geliştirilerek küçük çapta üretilmeye başlanmıştır. Bu gelişmelerin, gelecekte fiyatları daha da düşüreceği tahmin edilmektedir.

Silikon teknolojisi bugün dünya fotovoltaik güneş pilleri pazarında mono kristalin aygıtlardaki 15 – 20% lik verim (PCE) değerleri ile lider konumundadır. Silikon güneş pili kullanılarak üretilmiş olan panellerinin fiyatlarında, güneş enerjisi endüstrisinde yıllardır desteklenmiş olmasına rağmen, beklenen azalış

gerçekleşmemiş ve birkaç sonuç odaklı üretim hariç olmak üzere, halen diğer yakıt teknolojileri ile kıyaslanacak konuma erişilememiştir. Şu anda mevcut güneş pillerinde dünya rekoru %28 lik verim değeri ile GaAs ince film güneş pilini üreten Alta Devices firmasındadır [14]. Güneş pillerinin üretim maliyetlerinin azaltılması yolundaki bir yaklaşım da daha az dikkat gerektiren koşullarda uygulanabilen organik malzemelerin kullanılması olmuştur. Organik fotovoltaiik malzemeler 40 yılı aşkın süredir gelişmektedirler ancak son 20 yıllık süreçte bu konudaki araştırma alanı kıyas götürür bir şekilde hız kazanmıştır [15,16].

2.1.1 Organik Güneş Pillerinde Tarihsel Gelişim

1839-Becquerel fotoelektrokimyasal süreci gözlemledi.

1906-Pochettino anthracene'nin fotoiletkenliği üzerine çalıştı.

1958-Kearns ve Calvin magnezyum ftalosiyenin (MgPc) ile çalışırken fotovoltajı 200mv olarak ölçtü

1964-Delacote bakır ftalosiyenin(CuPc)'ni iki metal elektrod arasına koyunca doğrultucu etkiyi gözlemledi.

1986-Tang ilk hetero eklemi fotovoltaiik yaptığını yayınladı.

1991-Hiromoto ile boya/boya yığın hetero eklem güneş pilini yaptı.

1993-Sarıçiftçi ilk polimer/C60hetero eklem cihazı yaptı.

1994-Yu ilk yığın polimer/C60hetero eklem güneş pilini yaptı.

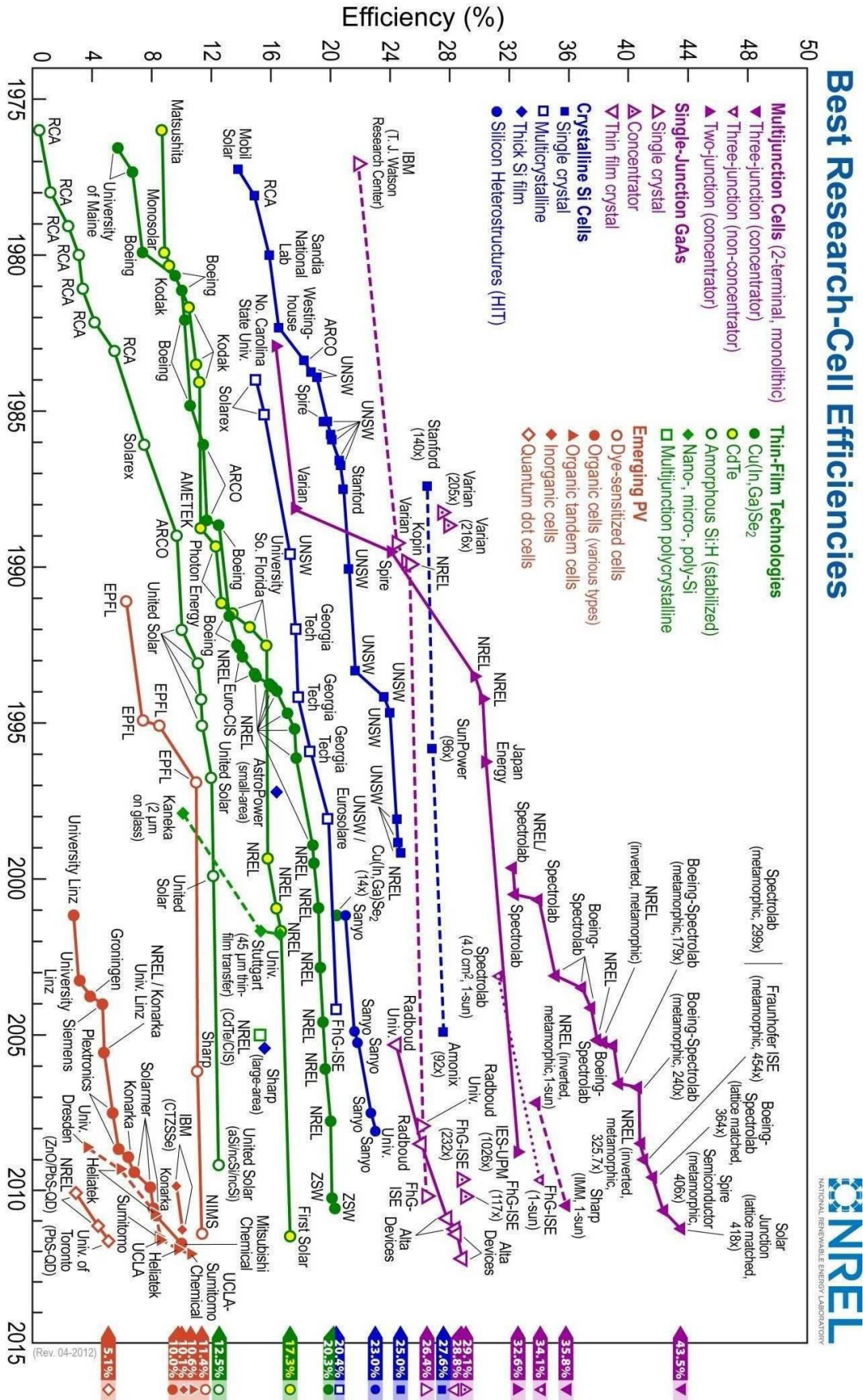
1995-Yu/Hall ilk yığın polimer/polimer hetero eklem güneş pilini yaptı.

2000-Peters/van Hal oligomer/C60 'ı fotovoltaiik hücrelerde aktif malzeme olarak kullandı.

2001-Schmidt-Mende Hexabenzocoronene ve perilen'den kendiliğinden düzenli sıvı kristalli güneş pili yaptı

2001-Ramos double-Cable polimerleri fotovoltaiik hücrelerde kullandı.

Şekil 2.1. Organik güneş pillerinin gelişiminde önemli adımlar [15]



Şekil 2.2. Güneş pili verimlerinin tarihsel gelişimi

Organik güneş pilleri üretim teknikleri, kullanılan malzeme karakterleri ve cihaz tasarımları ile Silisyum güneş pillerinden farklılık göstermektedir. Üretim teknikleri açısından termal buharlaştırma ve çözeltiden kaplama şeklinde iki ana grupta değerlendirilebilir. Cihaz tasarımları tek katmanlı, çift katmanlı heteroeklem veya yığın heteroeklem olarak ayrılabilir.

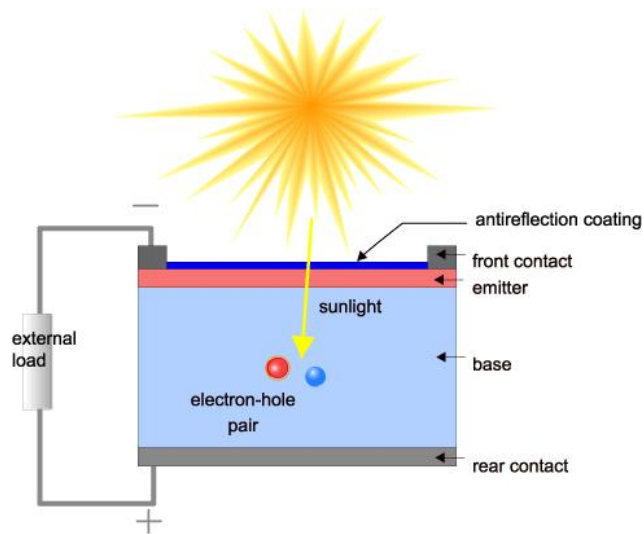
Tek katmanlı yapıda yalnız bir aktif katman kullanılarak oluşturulmuş, diğerlerinde ise elektron fazlalığı olan DONOR (D) ve elektron çekiciliği yüksek olan AKSEPTÖR (A) olmak üzere iki tip malzeme kullanılarak oluşturulmuş bir yapı söz konusudur. Bu yapılar arasındaki farklılık, temelde yük oluşum mekanizmalarındaki farklılıktan ileri gelmektedir. Tek katmanlı yapıdaki cihazlar tek kontakta Shottky bariyer olarak bilinen bir bölgeye ihtiyaç duyarlar, bu da bariyer alanında ayrışan eksitonların oluşmasına sebebiyet verir. DA yapıdaki güneş pilleri ise “fotoindüklenmiş elektron transferi” ile elektron ve boşluğun ayrışması prensibine göre çalışırlar. DA güneş pilleri elektronu boşluktan ayırmak için fotoindüklenmiş elektron transferini kullanırlar. Fotoindüklenmiş Elektron Transferi elektronun DONOR un uyarılmış seviyesinden (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) AKSEPTÖRün LUMO seviyesine doğru akmasından kaynaklanır. Bu da malzemenin daha güçlü bir elektron afinitesine sahip iyi bir elektron akseptörü olması ile mümkündür. Yük ayrışmasının sonrasında ise elektron ve boşluk yük taşıyıcılarının ikisinin birden zıt elektrotlara erişmeleri gerekmektedir. Böylelikle bir doğru akım bir dış elektrik devresine sürülebilir [17].

3. GÜNEŞ PİLLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

3.1 Anorganik Güneş Pilleri

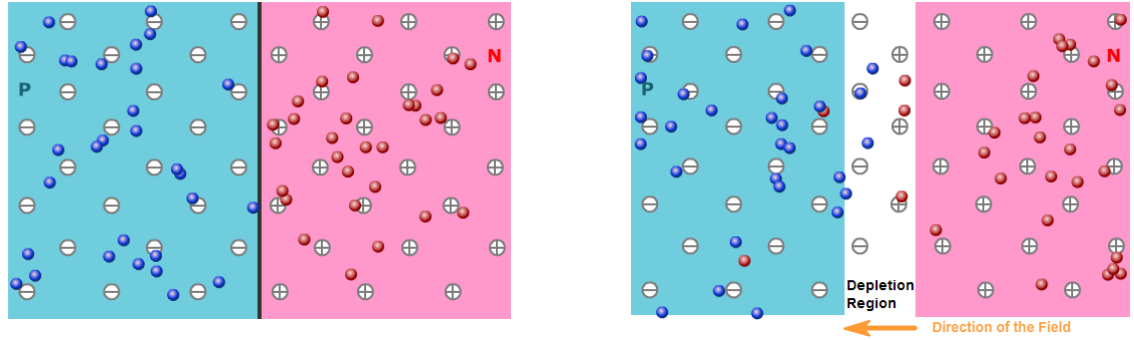
Güneş pili güneş ışığını doğrudan elektriğe çeviren bir elektronik cihazdır. Güneş pili üzerine ışıyan güneş ışığı, elektriksel güç oluşturmak için hem akım hem de gerilim üretir. Bu işlemin gerçekleşmesi için öncelikle ışığın absorbsiyonu ile elektronun bir üst enerji seviyesine taşınabildiği bir malzemeye ve bu yüksek enerjili elektronu güneş pilinden bir dış devreye sürebilme hareketine ihtiyaç vardır. Daha sonra bu elektron enerjisini bu dış devrede harcayarak güneş piline geri döner. Pek çok çeşitte malzeme ve işlemler potansiyel olarak bu fotovoltatik enerji değişimini gerçekleştirmek için kullanılabilir olsa da, neredeyse bütün sistemler pratikte *p-n* eklem formundaki yarıiletken malzemeleri fotovoltatik enerji dönüşümü işlemi için kullanırlar. Bir güneş bilinin çalışmasındaki temel adımlar:

- Işıkla meydana gelmiş olan **yük taşıyıcılarının oluşturulması**
- Işıkla meydana gelmiş olan yük taşıyıcılarının akım oluşturmak için **toplanması**
- Güneş pili içerisinde bir **potansiyel farkının oluşturulması**
- Toplanmış olan gücün devredeki dirençler üzerinde dağılması [18]



Şekil 3.1. Anorganik güneş pilinin yandan görünümü

n-tipi ve p-tipi tabakalar Si elementinin periyodik tabloda yer alan V. ve III. Grup elementlerinin katkılanması ile oluşturulabilir. n-tipi ve p- tipi katmanlar birbirleri üzerine bırakılarak kontak kurulduğunda ara yüzde elektron ve boşluk geçişi olur. Bu durum denge hali sağlanıncaya kadar devam eder.



Şekil 3.2. Deplasyon bölgesi

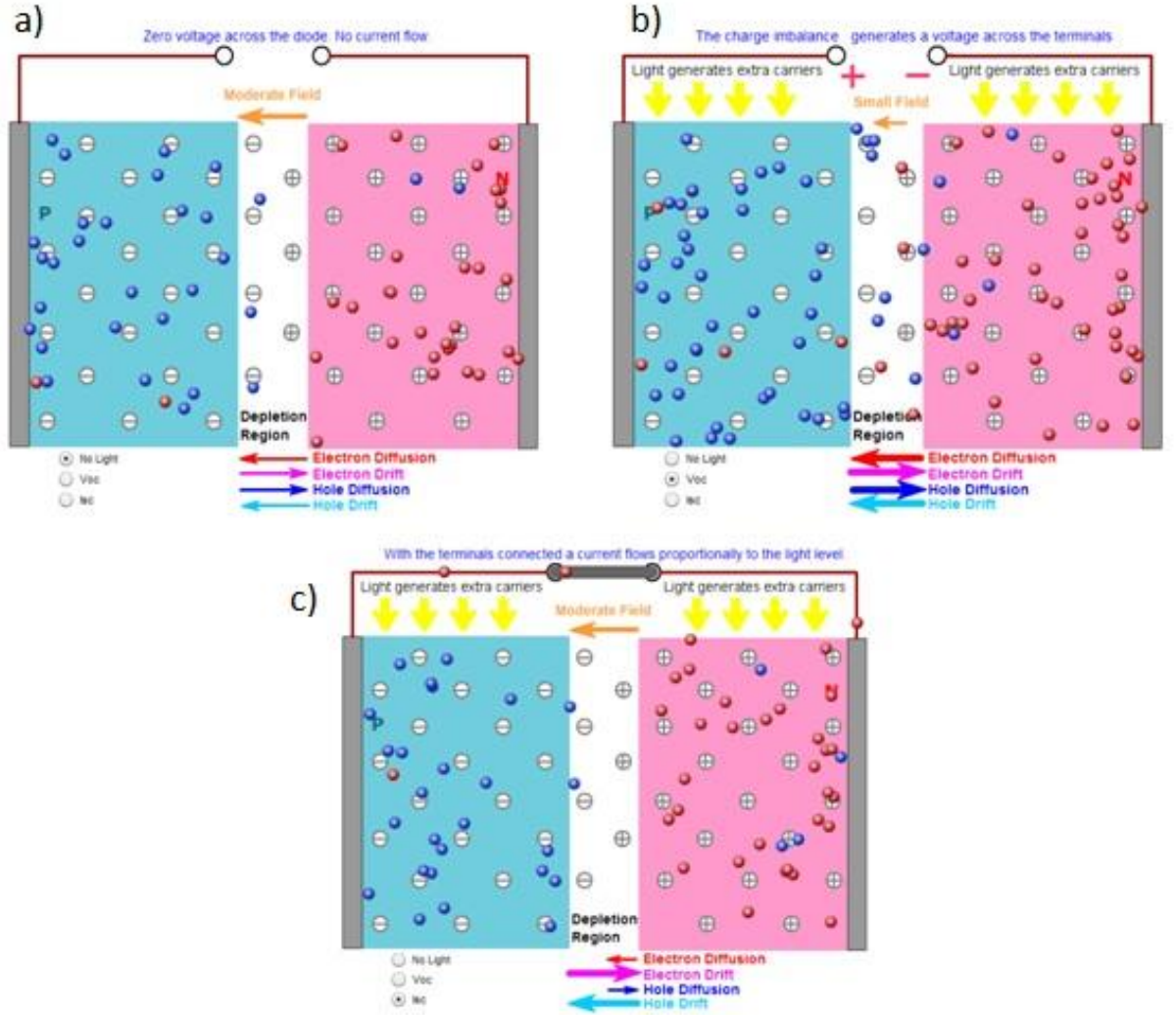
Denge durumu oluştuğunda deplasyon bölgesi ya da uzay yükü bölgesi denilen bir bölge oluşur. Bu bölgede serbest yük taşıyıcıları bulunmaz fakat bu bölge içerisinde bir elektrik alanı oluşur. Işık bu şekilde oluşturulmuş bir hücreyi aydınlattığı zaman fotonlar deplasyon bölgesi ya da p-tipi katman tarafından absorbe edilirler. Bu fotonlar elektron-boşluk çifti oluştururlar.

Serbest yük taşıyıcıları deplasyon bölgesi içerisinde oluşturulduktan sonra p-tipi ve n-tipi malzemenin oluşturduğu elektrik alanın difüzyon mesafesi içerisinde ayrılırlar.

Elektron sürüklenerek n tarafına ulaşırken, boşluk da sürüklenerek p tarafına ulaşır. Bu durum cihazın iki ucu arasında açık devre voltajı meydana getirir. Bir tel yardımı ile cihazın iki ucu bağlanırsa cihaz boyunca bir akım geçtiği gözlenir.

Anorganik güneş pillerinin çalışması yarıiletken P-N eklemi ile mümkün olmaktadır. Organik güneş pillerinde ise, bundan farklı olarak, konjugasyon

mekanizması sayesinde yükün polimer zincirindeki hareketi sebebiyle oluşan yük hareketliliği yarıiletken özellik gözlenmesinin sebebidir. Ayrıca organik yarıiletken malzemelerin bant aralıklarının ayarlanabilir oluşları anorganiklerden farklı olan üstün bir özellikleridir.



Şekil 3.3. Güneş pilinde uygulanan gerilimin cihaz üzerinde yarattığı etki a) ışık yokken, b) ışık altında açık devre koşulunda, c) ışık varken kısa devre koşulundaki durum [19]

3.2 Organik Güneş Pilleri

Organik materyalleri kullanarak güneş ışığından elektrik enerjisi elde etmek fikriyle organik fotovoltaiik cihazlar geliştirmek için 30 yıllı aşkın bir süredir muazzam bir çaba harcanmaktadır [20-28].

Bu alanda yapılan çalışmalar öncelikle küçük organik moleküllerin [20,21,27,28] uygulamalarıyla başlamış sonrasında ise yarı iletken polimerlerin [29-32] geliştirilmesi ile devam etmiştir. Bu malzemeler organik güneş pili uygulamalarında kullanılmışlar ve son yıllarda dikkate değer sonuçlar elde edilmiştir [22,23,26,33]. Yarı iletken organik malzemelerin elektrik akımını iletme ve güneş tayfının UV-görünür bölgesindeki ışığı absorbe etme potansiyelleri karbon atomlarının sp_2 -hibritleşmesinden ileri gelmektedir. Örneğin, iletken polimerlerde doğrusal zincir formundaki sp_2 -hibriti olan karbon atomları dizisinde her sp_2 -hibriti karbon atomunun p_z -orbitalindeki elektronu, komşusu olan p_z elektronları ile π -bağı oluşturur, bu da daha sonra dimerizasyona (tekli ve çiftli bağların sıralı düzenli yapısı, Peierls bükülmesi gibi) sebep olur. İzomerik etkilerden dolayı bu π elektronları sabit olmayan (delocalize) durumdadırlar bu da yüksek elektronik kutuplanabilirliğe (polarizability) sebep olmaktadır.

Bu malzemelerin katı haldeki anorganik yarıiletkenlerden önemli bir farkları, yük taşıyıcı mobilitelerinin genellikle düşük olmasıdır [34]. Malzemelerin bu özellikleri organik yarı iletken cihazların tasarımları ve verimlerinde büyük bir etkiye sahiptir. Fakat organik yarıiletkenlerin absorbsiyon sabitleri daha güçlüdür (genelde $\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$), bu durum düşük mobilitenin 100nm de bile yüksek absorbsiyon değerleri ile dengelenmesini sağlamaktadır. Oldukça amorf ve düzensiz yapıdaki bu organik malzemelerin, kristal yapıdaki anorganik yarıiletkenlerden diğer bir önemli farkları da, birincil eksiton oluşumundaki difüzyon mesafelerinin daha kısa olmasıdır [27, 35-43]. Bu eksitonlar güneş enerjisinin dönüşümü sürecinde önemli bir ara ürün görevinde bulunurlar. Eksitonların fotovoltaiik dönüşüm süreci sonunda oluşması beklenen serbest yüklere ayrışmaları için güçlü elektrik alanlara ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaç eksitonun bağlanma enerjilerinin bir sonucudur ve anorganik yarıiletkenlerdekine nazaran çok daha yüksektirler [44-45]. Organik yarıiletkenlerin

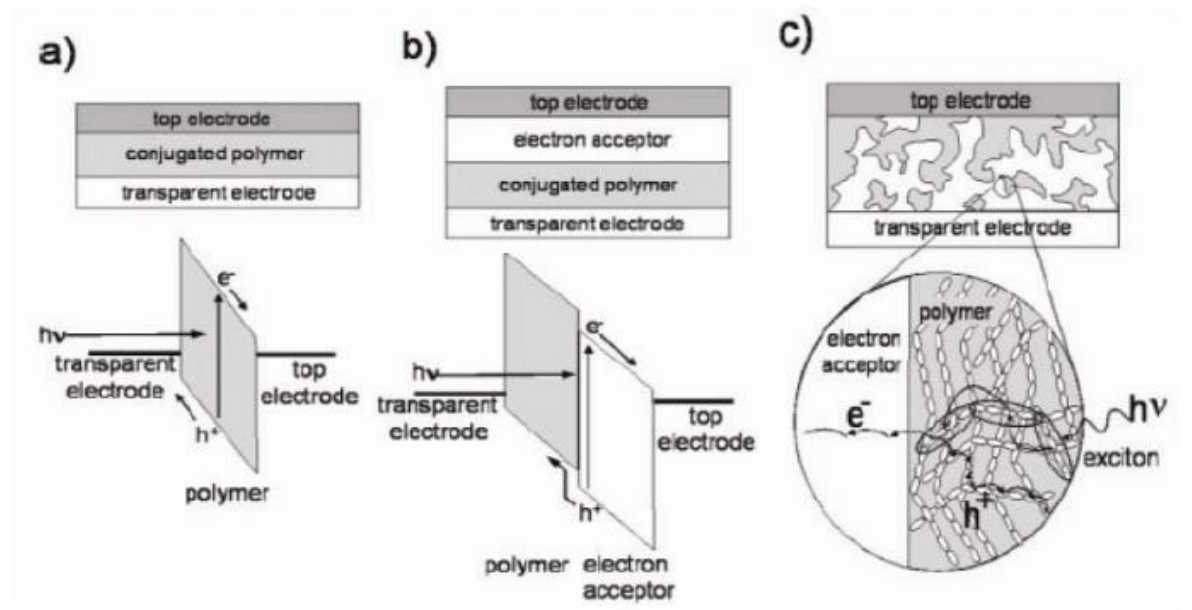
bu özellikleri, yapılan cihazların kalınlıklarının oldukça ince, genellikle 100nm mertebesinde, kalabilmesine olanak sağlamaktadır.

Çoğu organik yarıiletken boşluk (hole) iletken özelliktedir ve optik bant aralıkları 2eV civarındadır. Silikondan epeyce yüksek olan bu değer güneş tayfının toplanmasında kısıtlayıcı bir faktördür. Fakat organik yarıiletkenlerin kimyasal sentez metotları yoluyla modifikasyonları, bant aralıklarının ayarlanabilmesi ve düşük maliyetli, büyük ölçekli üretimlerin mümkün olması gibi sebepler bu yöndeki araştırmaların akademik ve endüstriyel çevrelerce sürdürülmesini sağlamıştır.

3.2.1 Tek Katmanlı Organik Güneş Pilleri

Tek katmanlı organik fotovoltaiik güneş pillerinin yapısı, bir tarafındaki şeffaf özellikte olmak üzere iki elektrot arasına sıkıştırılmış haldeki organik ve ışığa duyarlı yarıiletkendен oluşmaktadır. (şekil 3-4 a) Birinci kuşak organik fotovoltaiik güneş pilleri, farklı iş fonksiyonları olan metal elektrotlar arasında sandviç yapılan tek katmanlı organik tabakalar kullanılması prensibine dayanarak yapılmıştır [20,21]. Tek katmanlı cihazların doğrultucu özelliklerinin, elektron ve boşluğun sırasıyla moleküler π^* ve π -orbitallerine enjeksiyonundaki asimetriden [46] ve p-tipi (boşluk iletken) olan organik katman ve düşük iş fonksiyonlu metalin oluşturdukları Schottky bariyerden ileri geldiği düşünülmüştür [21, 47-49]. Raporlanmış olan güç dönüşüm verimleri genellikle düşüktür (10^{-3} - $10^{-2}\%$ mertebelerinde) fakat ilk zamanlar için kayda değer olarak merocyanine boya ile 0.7% verime ulaşılmıştır [50,51]. Burada organik katman metal/metal oksit tabaka ve metal elektrot arasında sandviç yapılmış ve Schottky bariyer etkisi (metal/insulator/semiconductor (MIS) cihaz yapısı [52]) beklenmiştir. Şekildeki tek katmanlı yapı 1994 yılında R. N. Marks ve ark. tarafından 50-320 nm kalınlıklarda poly (p- phenylene vinylene) (PPV) in ITO ve düşük iş fonksiyonlu bir katot arasında sandviç yapıda birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu cihaz için 0.1 mW/cm^2 'lik ışık şiddeti altında elde edilen kuantum verimleri 0.1 % olarak raporlanmıştır [53].

Bu düşük verim değerinin sebebi organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcılarının düşük mobiliteli olmalarıdır. Taşıyıcı mobiliteleri organik malzemelerde $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ iken kristal silisyum için bu değer $103 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dir. Bu durum organik moleküllerde oluşan yüklerin elektrotlar tarafından çok daha uzun sürede toplanabileceği anlamına gelmektedir. Yavaş yük transferi verimi oldukça düşürmekte ve aynı oranda rekombinasyon olasılığını artırmaktadır. Bir diğer önemli sorun ise oluşan eksitonların ayrışmasıdır, tek katmanlı yapıda eksitonların serbest yüklere ayrışması işlemi sadece metal/organik katman ara yüzeyinde gerçekleşir. İlerleyen zamanlarda, bu ayrışmanın donör ve akseptör tipli iki organik malzemeden oluşan eklem yapısında çok daha etkin olarak gerçekleştiği göz önüne alınarak iki katmanlı organik güneş pili yapısı oluşturulmuştur.



Şekil 3.4. a) Tek katmanlı; b) Çift katmanlı; c) Yığın heteroeklem yapılı güneş pilleri

3.2.2 Çift Katmanlı Organik Güneş Pilleri

Bir sonraki önemli gelişme iki katmanlı heteroeklem yapısının ortaya konmasıdır. Burada elektron ve hole ileten iki farklı organik katman, metal elektrotlar arasına konularak oluşturulmuş bir yapı vardır (şekil 3-4 b). Tang 1986 yılında yaptığı çalışmada, iki farklı organik malzemeyi (p-tipi yarıiletken olan bir

fitalosiyenin türevi ve n-tipi yarıiletken olan bir perilen türevi) şeffaf iletken oksit bir tabaka ve yarı geçirgen metal bir tabaka arasına koyarak yaklaşık 1% lik bir güç dönüşüm verimi değerini raporlamıştır [54]. ITO/CuPc/PV/Ag yapısı kullanılarak hazırlanan cihaz, AM 2 standardındaki güneş simülatörü ile test edilmiştir. Bu sonuç uzun yıllar boyunca göz önüne alınan bir referans noktası niteliği kazanmış ve ancak yeni bin yılın başlarında aşılabilmektedir [55,56].

Fakat çift katmanlı yapı için elde edilen verim değerleri anorganik malzeme tabanlı güneş pillerinden çok düşüktür. Bunun sebebi öncelikle, organik yarıiletkenlerde eksiton difüzyon uzunluğunun çok kısa oluşudur (yaklaşık 10-20 nm civarında). Bu sorunu gidermek için eksiton difüzyon uzunluğu 20 nm olan buckminsterfullerene, C_{60} kullanılmaya başlanmıştır. P. Peumans ve ark. yaptıkları cihazlarında akseptör olarak C_{60} kullandıklarında elde ettikleri güç dönüşüm verimi 3.5 % olmuştur [27].

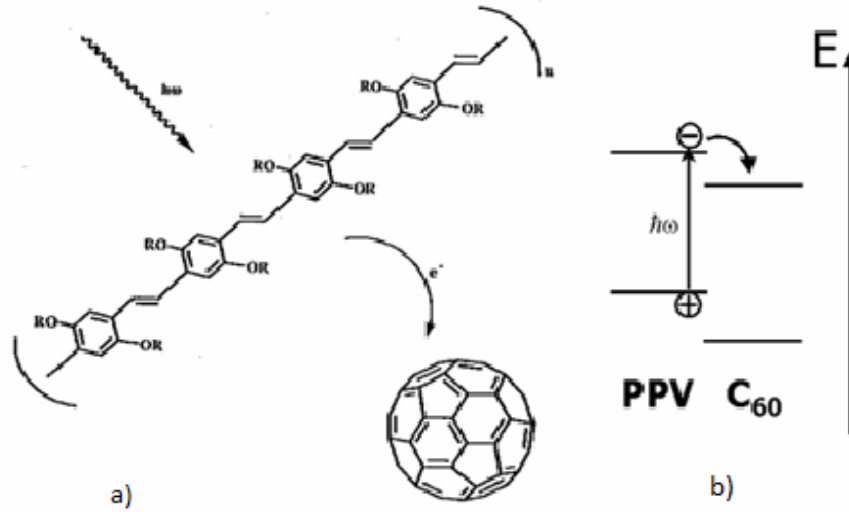
3.2.3 Yığın Heteroeklem Yapıdaki Organik Güneş Pilleri

Çift katmanlı organik güneş pili yapısında donör akseptör ara yüzeyi yakınlarında oluşan eksitonların çok küçük bir kısmı toplanabilmektedir. Yığın heteroeklem yapıda ise donör ve akseptör malzemenin karışımı şeklinde hazırlanan aktif tabaka içerisindeki genişlemiş ara yüzey sayesinde daha çok miktarda yük elektrotlara ulaşır.

Optik olarak uyarılmış konjuge polimerlerden C_{60} molekülüne, fotoindüklenmiş elektron transferinin gözlemlenmesi [57,58] ve konjuge polimerlere C_{60} molekülü eklenmesinden sonra oldukça yüksek fotoiletkenlik değerlerinin gözlemlenmesi, [59-61] polimer fullerene çift katmanlı heteroeklem yapısının [35,62,63] ve yığın heteroeklem yapısının [64,65] geliştirilmesine sebep olmuştur. C_{60} ve C_{60} 'ın türevlerinin kullanılarak çözünürlüğünün artırılması ile önemli bir gelişme sağlanmıştır [66].

Fotoindüklenmiş yük transferinin gerçekleşmesi için polimerin S- uyarılmış seviyesindeki elektronun çok daha yüksek elektronegatifliği olan C_{60} 'a transferinin enerji açısından müsait olması gerekmektedir. Aksi takdirde bu yükseklik polimerin

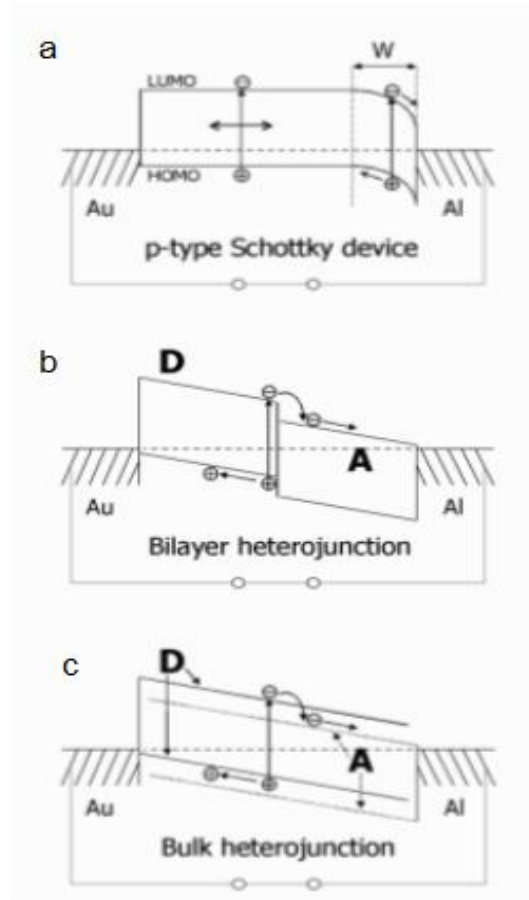
eksiton kaynaklı fotolüminesans miktarında ciddi miktarlarda azalmaya sebep olacaktır [57]. Elektron p-tipi, yani boşluk iletken polimerden daha çok n-tipi yani elektron iletken C_{60} molekülüne transfer edildikten sonra adlandırmaları elektron geçişine göre sırasıyla donör (D) ve akseptör (A) olarak yapılabilir. Fotoindüklenmiş yük transferi aşağıdaki figürde şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5. a) Fotoindüklenmiş yük transferi; b) eksiton oluşumundan sonra PPV polimerinden, C_{60} molekülüne elektron transferi sağda.

Yığın heteroeklem yapısının içeriği Hiramoto'nun eş zamanlı buharlaştırılmış moleküler yapısına benzemektedir [67,68]. Yığın heteroeklemde de donör (D) ve akseptör (A) tipinde iki polimer karıştırılarak hazırlanan çözeltiler kullanılmaktadır [69-71]. Spin kaplama yöntemi ile kaplanan çözelti halindeki yapı, ısı işlemler sonunda bu iki farklı polimerin katı yapıdaki ikili karışımı şeklini almaktadır. Diğer bir yaklaşım da iki polimer tabakayı ayrı katmanlar halinde kaplayarak D ve A katmanların ara yüzeyinde aktif bir yapı oluşturmak olmuştur. Bu şekilde hazırlanmış pillerde hesaplanmış 2% lik PCE değerleri raporlanmıştır [72]. Organik güneş pillerindeki hızla gelişmekte olan güç dönüşüm verimleri (PCE) 1.5% ve 10% arasındaki değerlerdedir. Buharlaştırılarak kaplanmış iki katmanlı yapılarda [73,74] yığın heteroeklem polimer-fullerene yapılarda [75-82], eş zamanlı buharlaştırılan

moleküler yapılarda [28, 83-85] ve organik-anorganik melez cihazlarda [86-88] bu aralıktaki verim değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 3.6. a) Tek katmanlı b) çift katmanlı c) yığın heteroeklem yapısı

İçerik olarak yığın heteroekleme benzer şekilde, boya duyarlaştırılmış elektrokimyasal güneş pilleri de büyük ölçekte gelişmekte olan bir alandır. İlk adımları Graetzel grubu tarafından atılmış ve büyük bir ilerleme kat edilmiştir [89-95]. Bu alanda merak edilenlere ışık tutacak özet niteliğinde yayınlar literatürde mevcuttur [e.g. 96-98]. Fakat son yıllarda elektrokimyasal güneş pillerindeki sıvı elektrotların yerini almaya başlayan organik boşluk iletkenleri ile organik heteroeklem yapılarıdaki elektron iletken akseptör anorganik nanomalzemelerin kullanımı bu iki araştırma dalının beraber gelişmelerini sağlamaktadır. Pratikteki uygulamalar için ise sadece verimlerdeki iyileştirmeler değil organik güneş pillerinin uzun ömürlü hale gelmesini sağlayacak iyileştirmeler de büyük önem arz etmektedir. Organik güneş pillerinin dayanıklılıkları temelde, kullanılan aktif malzemelerin ışıkla bozulmalarından dolayı düşük seviyededir [76,99,100]. Fakat organik LED lere uygulandığı gibi enkapsülasyon teknikleri ile kaplanarak etkin şekilde oksitlenmeye

karşı korunabiliyor olsa da daha kesin şekilde ve uzun süreliğine dayanıklılıklarının artırılması arzu edilmektedir. Organik güneş pillerinin kararlılıklarının incelendiği çalışmalarda [101,102], 10 000 saatin üzerindeki ömür değerlerine ulaşıldığı görülmektedir.

3.3 Hibrit Yapılı ve Tersine Çevrilmiş Geometrideki Güneş Pilleri

Yapısında hem organik hem de anorganik yarıiletkenler bulunan güneş pilleri hibrit güneş pilleri olarak adlandırılır. Anorganik yarıiletkenlerin eşsiz özellikleri ile konjuge polimerlerin üstün film yapma özellikleri hibrit güneş pillerinde bir araya gelmiştir. Organik malzemeler genellikle ucuz ve kolay uygulanabilir olmalarının yanı sıra bant genişlikleri ve fonksiyonel özellikleri moleküler yapılarının mimarisi ile değiştirilebilmektedir. Diğer tarafta anorganik yarı iletkenler de farklı formlarda işlenebilir nano-parçacıklar halinde üretilebilirler. Nano-parçacıkların boyutları değiştirilerek bant genişlikleri, ışımaya ve soğurma spektrumları ayarlanabilmektedir [103].

Hibrit yapılı güneş pilleri üretiminde normal güneş pili yapısından farklı olarak tersine çevrilmiş yapı da kullanılabilmektedir. Burada ITO tabakası anodik katman değil katodik katman olarak görev yapmaktadır. Üst elektrot metali ise anodik kontak olarak çalışır. Ara katmanlar ise bant genişlikleri, iş fonksiyonları ve soğurma spektrumları göz önünde bulundurularak seçilir ve cihaz mimarisi tanımlanır. Tersine çevrilmiş yapıdaki güneş pillerinde kullanılan malzemeler Cs_2CO_3 , ZnO , CdTe , PbS , TiO_2 dir [104-110].

Tersine çevrilmiş yapıdaki güneş pillerinin ömür çalışmaları bu pillerin daha dayanıklı olduklarını göstermiştir [111]. Her ne kadar verim değerleri normal yapıdaki güneş pillerinden düşük olsa da dayanıklıları ve rulodan ruloya seri üretim koşullarında uygulanabilir oluşları sebebiyle tersine çevrilmiş yapıdaki güneş pilleri büyük bir önem arz etmektedir.

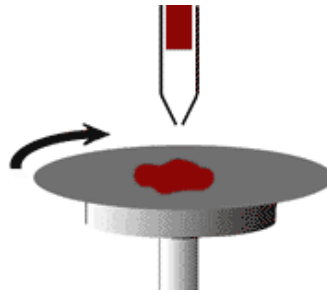
4. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

Organik güneş pilleri, farklı organik ve anorganik malzemelerin, metallerin, çözelti formundaki yarı iletkenlerin farklı kaplama yöntemleri ile katmanlar halinde kaplanması ile çalışır duruma gelen sanatsal ve yaratıcı bir zekâ ürünüdür. Elektriksel ve optik özellikleri farklı olan her bir katmanın kaplanması için farklı ince film kaplama işlemleri uygulanarak cihaz yapısı tamamlanmaktadır. Dolayısıyla organik güneş pillerinin üretilmesinde ince film teknolojisi büyük rol oynamaktadır.

4.1 Film Kaplama Teknikleri

4.1.1 Döndürerek kaplama

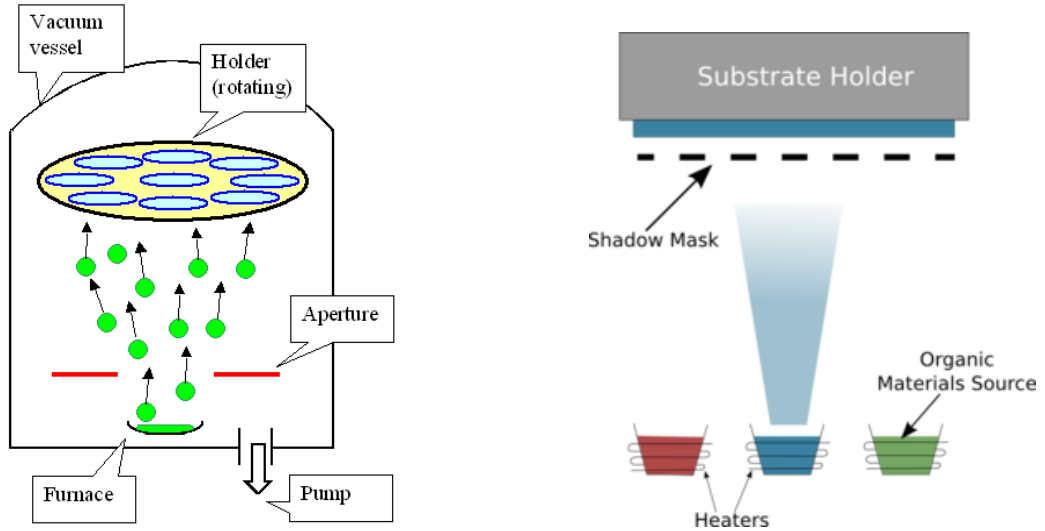
Döndürerek kaplama, kalınlıkları 20nm ile 300nm arasında değişen düzgün bir film elde etmek için kullanılabilen basit ve güvenilir bir kaplama yöntemidir (Şekil 4-1). Kaplama işlemi esnasındaki değişkenler, çözelti konsantrasyonu, dönüş hızı ve dönme süresidir. Film kalınlıkları, çözelti konsantrasyonu ve dönüş hızı değiştirilerek rahatlıkla kontrol edilebilmektedir. Organik güneş pili üretiminde, organik katmanın kalınlığı 100nm ile 200nm arasında olmalıdır. Dönme süresi ise filmin kuruması için gereken süre ile ilgilidir. Kaplama sırasında çözücünün buharlaşması beklenir ve kaplama genel olarak 10 saniyeden 1 dakikaya değişen sürelerde yapılır. Döndürerek kaplamanın en büyük dezavantajı çözeltinin çok büyük bir kısmının saçılma sırasında kaybolmasıdır.



Şekil 4.1. Döndürerek kaplamanın şematik gösterimi

4.1.2 Termal buharlaştırma

Termal buharlaştırma, metal veya küçük molekül organik yarıiletkenlerin ince filmlerinin büyütülmesi için kullanılan bir tekniktir. Metal kaplama esnasında kontrol edilen değişkenler vakum kazanının basıncı, kaynak malzemenin saflığı ve buharlaştırmanın hızıdır. İyi kalitede bir büyütme yapabilmek için vakum kazanının basıncı yaklaşık 5×10^{-7} torr mertebesinde tutulmalıdır. Eğer büyütme yeteri kadar düşük basınç seviyesine inilmeden başlatılırsa, örneğin 1×10^{-6} torr'dan yüksek bir basınç değerinde yapılırsa, buharlaşmış olan sıcak metal parçaları ortamdaki oksijen ile etkileşime geçerek kaplanır ve metal-oksit tabaka oluştururlar. Bu şekilde kaplanan katmanların elektriksel özelliklerinde farklılıklar ve optik yansıtma değerlerinde azalmalar olur. Yüksek kalitede bir ince film için kullanılacak olan malzemenin saflığı 99.99% olmalıdır. Yüksek saflıktaki malzemeler, diğer malzemeler ile etkileşme riskini en aza indirir ve safsızlıkların yaratacağı kusurların oluşmasını engeller. Buharlaştırma hızları 1 Å/s ile 10 Å/s arasında değişiklikler gösterse de alt tabakanın sıcak buhardan korunması açısından düşük kaplama hızları tercih edilmelidir.



Şekil 4.2. Vakum buharlaştırma a) metallerin buharlaştırılması b) organik küçük moleküllerin buharlaştırılması

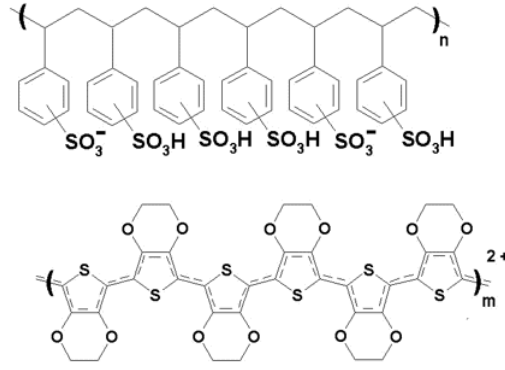
4.2 Güneş pillerinin Üretiminde Kullanılan Malzemeler

4.2.1 Alt taban: ITO kaplı camlar

Organik güneş pillerinin yapımında ışığı geçiren ve iletken bir malzeme olan indiyum kalay oksit kaplı camlar, cihaz yapısının elektrotlarından biri olarak kullanılmaktadır. Deneylerde kullanılan ITO kaplı camlar, Ossila tarafından düzgün desenli olarak üretilmiştir ve dirençleri 20 ohm değerinde ve kalınlıkları 100nm mertebesinde. ITO kaplı camların alternatifi olarak FTO (florin katkılı kalay oksit) kaplı camlar veya AZO (alüminyum kalay oksit) kaplı camlar kullanılmaktadır. Fakat düzgün iletkenlik ve saydamlık özellikleri sebebiyle en çok tercih edilen iletken-saydam-oksit çeşidi ITO dur.

4.2.2 PEDOT PSS

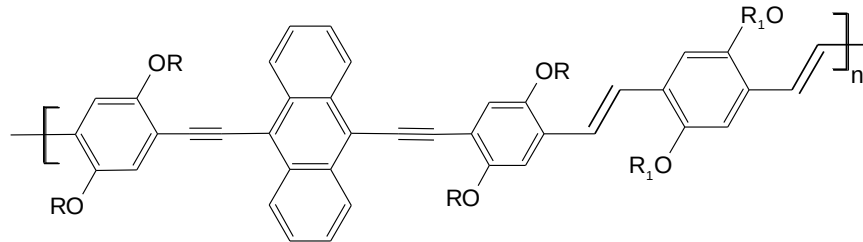
Kimyasal formülü şekil 4-3te gösterilen ve en bilinen iletken polimerlerden biri olan PEDOT:PSS (poly[3,4-(ethylenedioxy) thiophene] : poly(styrene sulfonate)) normal geometrideki cihazların boşluk ileten tabaka malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözelti formunda bulunan ve deney koşulları doğrultusunda su ile seyreltilebilir halde bulunan PEDOT:PSS, döndürerek kaplama ile kaplanmaktadır. Kaplama işleminin ardından 100-150 °C civarındaki sıcaklıklarda tavlansak katı formda kalması sağlanmaktadır. Fakat yine de cihazın ömrünün kısa olmasında en etkili katmanlardan biridir. Sulu çözeltisi sebebiyle tavlama sonrası içerisine bir miktar nem hapsedebildiğinden ve kimyasal asidik özelliğinden ötürü diğer katmanlara da zarar verdiği bilinmektedir. Yapılan deneylerin tümünde Baytron'dan alınmış olan PH500 adlı PEDOT:PSS çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.3. PEDOT (altta) ve PSS (üstte) in kimyasal yapıları

4.2.3 AnE-PVstat (DEL5A) ve OUL 005B

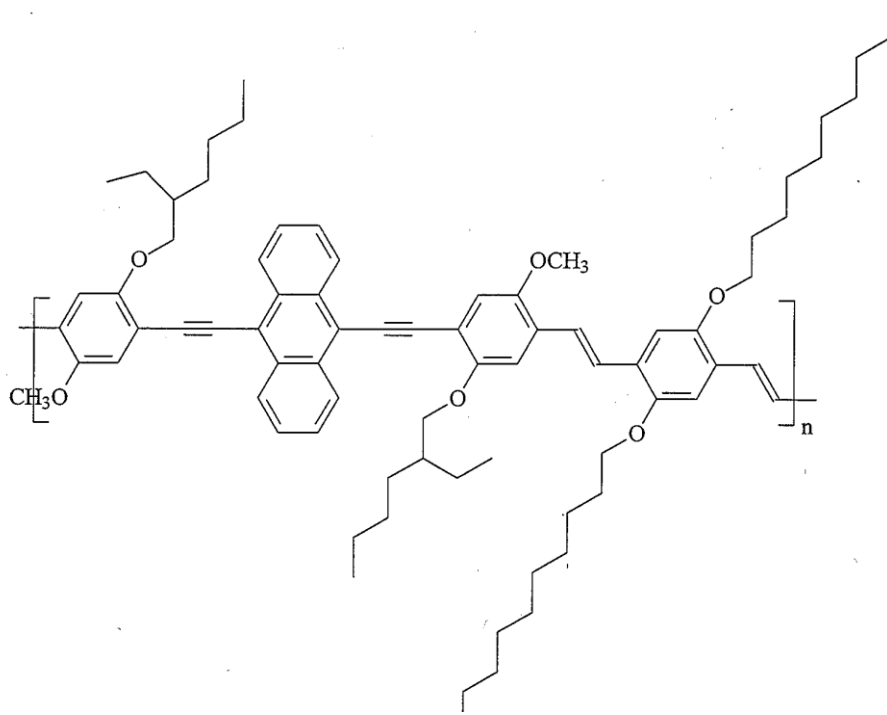
Poli (arilen-etilen)-alt-poli (arilen-vinilen) ler kısaca PAE-PAV ler poli fenilen vinilenlerin (PPV) türevi polimerlerdir. Polimerin konjuge ana zincirinde bulunan üçlü bağların katkısı ile elektron afiniteleri arttırılmıştır [112-117]. Sentezlenen bu polimerlerin HOMO ve LUMO seviyeleri ana zincire eklenen yan bağlar sayesinde değiştirilebilen üçlü bağ-ikili bağ oranları sayesinde ayarlanabilmektedir. Bu sayede güneş pillerinde hem donör [118-120] hem de akseptör [121,122] malzeme olarak kullanılabilir. Düşük bant aralıklı bir polimer olduğu için ticari olarak kullanılan MDMO-PPV polimerinden daha yüksek fotoakım değerlerine ulaşabilmektedir.



$R = R_1 = \text{octyl/2-ethylhexyl}$

Şekil 4.4. AnE-PVstat (DEL5A) polimerinin kimyasal yapısı

Malzeme, çözünürlüğünü arttıran alkoksi yan bağlar sayesinde ve hidrofobik özelliklerinin de etkisi ile polimer-fullerene yığın heteroeklem güneş pillerinde nano-morfolojinin kontrol edilebilmesine olanak sağlamıştır [120, 123]. Katı konjuge polimerlerde π - π istiflenmesinin yan bağların doğrusal veya dallanmış yapısı sayesinde kontrol edilebildiği bilinmektedir [124]. Polimerin HOMO ve LUMO seviyeleri sırasıyla 5,09 eV ve 3,04 eV değerlerindedir ve bant aralığının 2,05 eV oluşu malzemenin düşük bant aralıklı polimerler sınıfında değerlendirilebilmesine sebep olmaktadır. DEL5A polimerinin boşluk (hole) mobilitesi $5,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve π - π istiflenme uzaklığı $d_{\pi-\pi} 0,393 \pm 0,002 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır [125]. Literatürdeki çalışmalarda DEL5A polimeri kullanılarak hazırlanan güneş pillerinde Al elektrodu kullanılmıştır.



Şekil 4.5. OUL005B polimerlerinin kimyasal yapısı

4.3 Organik Fotovoltaik Cihazların Fiziği

Organik güneş pillerinde ışığın elektriğe dönüştürülmesi sırasında dört etkin olay gerçekleşmektedir. Kuantum veriminin değeri bu dört işlemin verimlerinin bir çarpımı şeklinde ifade edilebilir.

$$\eta_{\text{eff}} = \eta_{\text{abs}} \times \eta_{\text{diff}} \times \eta_{\text{trans}} \times \eta_{\text{col}}$$

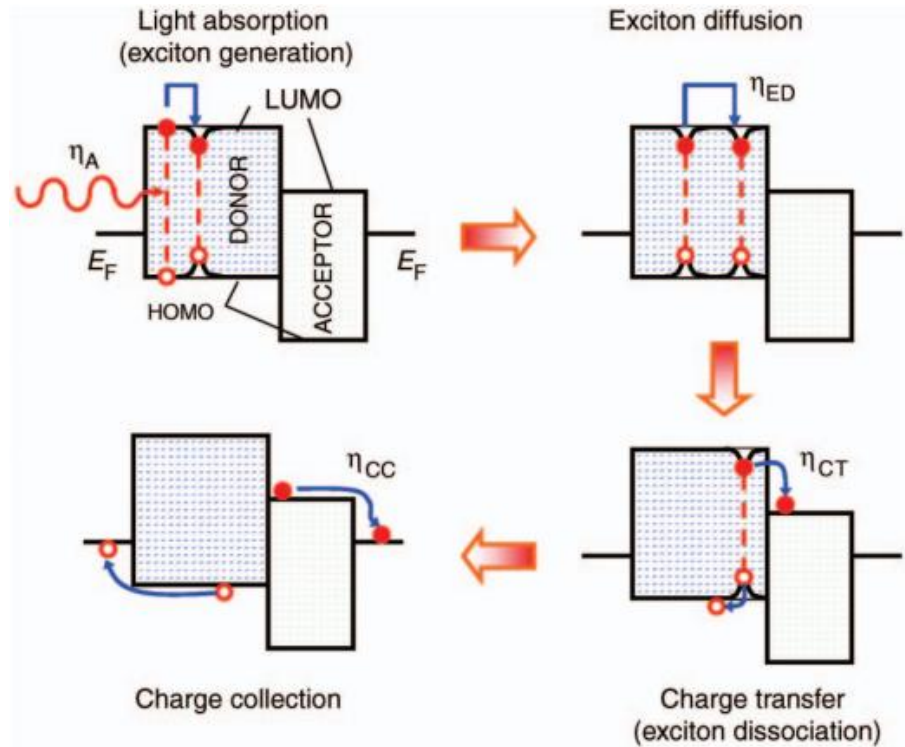
η_{abs} : ışık absorpsiyonu verimi

η_{diff} : eksiton difüzyon verimi

η_{trans} : yük transferi verimi

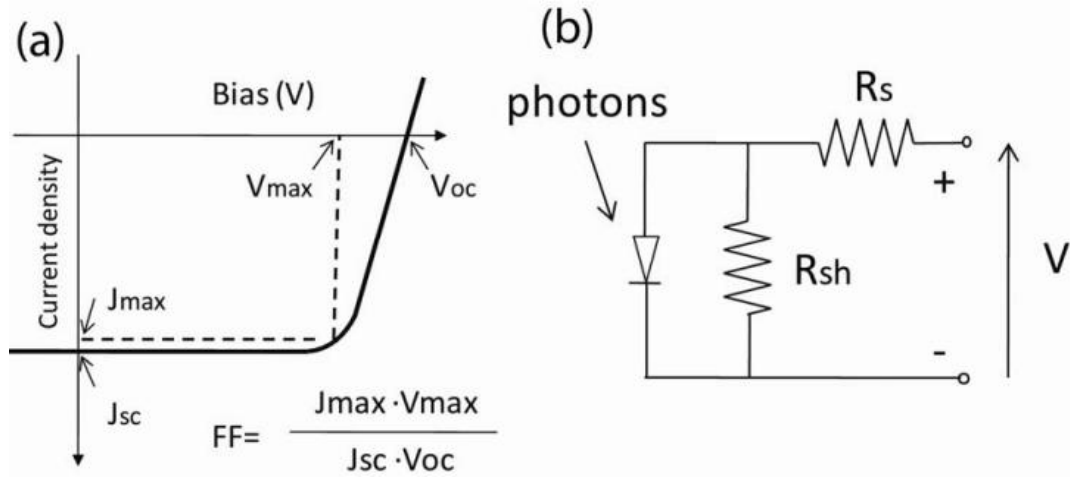
η_{col} : yük toplanması verimi

Işık, organik ve ışığa duyarlı haldeki yarıiletken üzerine düştüğünde, yarı iletkenin en yüksek doldurulmuş moleküler yörüngesinde (HOMO seviyesinde) bulunan elektronlar en düşük doldurulmamış moleküler yörüngesine (LUMO seviyesine) yükselirler.



Şekil 4.6. Cihazın çalışma aşamaları, ışığın absorbe oluştundan yüklerin toplanmasına kadar [126]

Üst enerji seviyesine çıkan elektron ardında bir boşluk (hole) bırakır. Farklı enerji seviyelerindeki bu iki yük kuvvetli bir etkileşme olan Coulomb kuvveti ile birbirlerine bağlı halde bulunan elektron-boşluk çiftini yani eksitonu oluştururlar. Eksitonun serbest yüklere ayrılarak elektrotlara taşınması sayesinde cihazda bir güç birikmesi oluşmaya başlar. Anorganik yarıiletkenlerde serbest yükler ışığın emiliminden hemen sonra oluşmaktadır, fakat organik yarı iletkenlerde serbest yüklerin oluşması için farklı adımlara ihtiyaç vardır. İlk olarak organik yarı iletkende birbirine elektrostatik olarak sıkıca bağlı halde bulunan elektron-boşluk çifti, yani eksiton oluşur. İkinci adımı ise, oluşan eksitonun uygulanan elektrik alandan bağımsız olarak organik malzemeye difüzyonu oluşturmaktadır. Eksiton difüzyon mesafesi organik yarıiletkenlerde genellikle 10-20 nm civarındadır. Eksitonların serbest yüklere ayrışması ise sadece donör-akseptör ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Eğer ki eksitonlar ara faza erişemezlerse tekrar birleşirler ve gelen foton sayesinde alınan enerji, fotoakımı oluşturmamadan israf edilmiş olur. Bundan dolayı ayrılan yükler tekrar birleşmeden elektrotlarda toplanmalıdırlar.



Şekil 4.7. a) Organik fotovoltaik cihazların ideal J-V eğrileri, b) Organik fotovoltaik cihazların eşdeğer elektrik devreleri [127]

Organik fotovoltaik cihazların performansları *akım yoğunluğu-gerilim* eğrileri ile karakterize edilir. Akım-gerilim eksenlerinin oluşturduğu iki boyutlu uzayın dördüncü bölgesinde tanımlı olan alanda okunan maksimum akım yoğunluğu ve maksimum gerilim değerlerinin yanısıra kısa devre akımı ve açık devre gerilimi de bu bölgede yer alır.

Işık altındaki genel akım yoğunluğu-voltaj karakteristiği Şekil 4.7. a da gösterilmektedir. Fotovoltaik cihazların eşdeğer elektrik devresi ise yanda Şekil 4.7. b de gösterilmektedir. Karanlık koşullar altında, kısa devre akımı oluşmaz ve cihazda sadece diyot karakteristiği gözlenir. Aydınlıkta ise gelen fotonlar akım üretirler ve J-V eğrisinin dördüncü bölgesindeki negatif akım yoğunluğu, foto indüklenmiş akım oluştuğunu gösterir.

İdeal bir diyot için karanlık akımı $J_{dark}(V)$;

$$J_{dark}(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1)$$

İle gösterilebilir. J_0 doyum akımı, k_B Boltzmann sabiti ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Cihazın toplam akım değeri karanlık akımı ile aydınlıktaki akım değerinin (fotoakımın) toplamı şeklinde ifade edilebilir. Fotoakım değeri negatif olduğundan net akım yoğunluğu ifadesi;

$$J(V) = J_{dark}(V) - J_{sc} \quad (2)$$

Olur. Bu durumda ideal diyot akım yoğunluğu aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - J_{sc} \quad (3)$$

Elektrotlar birbirinden tamamen ayrıldığında potansiyel farkı maksimum değerini alır. Bu şekilde açık devre gerilimi V_{oc} ölçülmüş olur. Bu durumda karanlık akımı ve kısa devre akımı birbirlerini yok etmiş olurlar ve devredeki net akım sıfır olur. İdeal bir diyot için;

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (4)$$

Olarak bulunur. Bu denklem Voc nin ışık şiddeti ile logaritmik olarak arttığının göstergesidir. Şekil 4-8 de görüldüğü gibi akım gerilim çarpımı negatiftir ve cihaz 0 ile Voc aralığındaki değerlerde güç üretmektedir. $V < 0$ bölgesinde aydınlatılmış olan cihaz bir fotodedektör gibi davranır, fotoakım oluşturmak için güç tüketir ve bu akım, uygulanan gerilimden bağımsız yalnızca ışığa bağlıdır. $V > Voc$ olduğunda ise cihaz yine güç tüketir. Bu bölge ışık yayan diyotların (LED) çalıştıkları bölgedir.

Dolum faktörü FF aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (5)$$

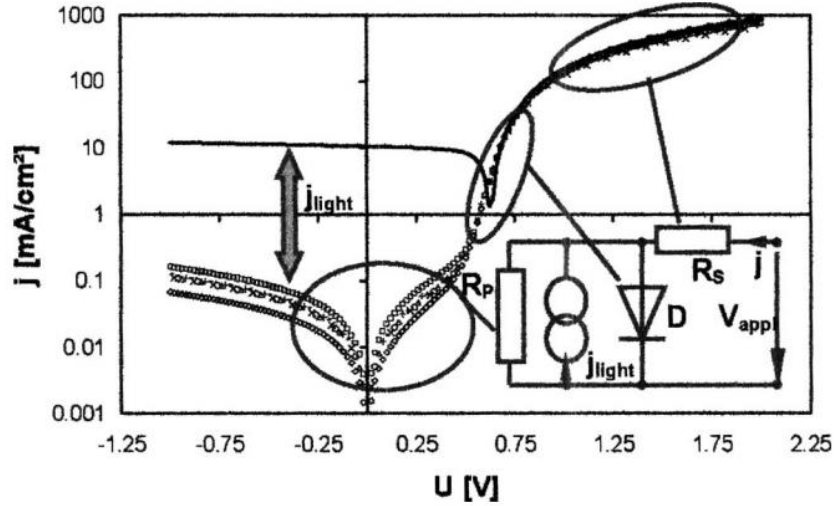
Bununla birlikte Güç Dönüşüm Verimi (PCE: Power Conversion Efficiency) aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (6)$$

Dirençlerin etkileri de göz önüne alındığında, seri direnç (R_s) ve paralel direnç (R_p) ile $J(V)$ denklemini aşağıdaki şekilde ifade etmek mümkündür:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V - R_s J A)}{n k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J A}{A R_p} - J_{sc} \quad (7)$$

Denklemdaki n ideallik faktörünü (ideality factor), J_0 doyum akımını, A cihazın alanını, k_B Boltzmann sabitini, q yükü tanımlamak için kullanılmıştır. J - V karakteristik eğrisi y eksenini logaritmik skalada olmak üzere Şekil 4.8. deki gibi gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Logaritmik skalada çizilmiş olan J-V eğrisi ve farklı bölgelerin eşdeğer devredeki karşılıkları [128]

Eşdeğer devrede belirtilmiş olan R_s seri direnci güneş pilinin akımının üzerinden aktığı malzemedan ileri gelen direnci olarak nitelenebilir. Paralel veya Shunt direnci olarak belirtilen tanımlanan R_p ise hücrede oluşan kaçak akımlardan ileri gelen dirençtir. Bu seri ve paralel dirençlerin dolum faktörü (FF) üzerindeki negatif etkilerinden ötürü düşük R_s ve yüksek R_p dirençleri organik fotovoltaik cihazların üretimi için aranan özellikler olmuşlardır. Yukarıda türetilen $J(V)$ denklemi J-V eğrisini açıklamada yardımcı olacak 3 unsuru barındırmaktadır. Birinci bölge R_p bölgesi, ikinci bölge p-n eklemının eksponansiyel davranışının gözlemlendiği kısım, üçüncü bölge ise R_s bölgesi olarak açıklanmaktadır;

- 1- Negatif gerimin ve az miktarda pozitif gerilimin R_p ile sınırlanmış olan akım değeri ile doğrusal davranış gösterdiği bölgedir.
- 2- Eksponansiyel olarak artan diyot eğrisi, diyot tarafından kontrollü olarak akan akımın gözlemlendiği bölgedir.
- 3- Yüksek gerilim değerlerinde R_s direncinin sınırladığı akımın gözlemlendiği diğer doğrusal davranış gösteren bölgedir.

Waldauf ve ark. ın yaptıkları bir çalışmada “geliştirilmiş p-n eklemi” adını verdikleri bir model kullanılarak yığın heteroeklem yapı içindeki davranışlar için matematiksel bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu çalışmada MDMO-PPV/PCBM veya

P3HT/PCBM karışımları kullanılarak deneysel çalışmalar yorumlanmıştır. Modeldeki eşitlikler yukarıda sözü edilen matematiksel ifadeler temel alınarak oluşturulmuştur.

Daha önce açıklanmış olan düzlemsel çift katmanlı organik güneş pili yapısı klasik p-n eklemi olarak düşünülebilir. Bu çift katmanlı cihazda yükler donör-akseptör ara yüzeyinde ayrışan, sürüklenmiş eksitonlar tarafından oluşturulmaktadır. Daha sonra boşluklar ve elektronlar, donör ve akseptör katmanları içerisinde elektrotlara doğru sürüklenmektedirler. Bu basit yapı organik yığın tabakaları için de kullanılabilir. Buradaki tek fark, yığın heteroeklem yapısında pek çok küçük p-n eklemin üç boyutta birleşmiş etkilerinin söz konusu olmasıdır.

Temelde organik fotovoltaiik cihazlarında kullanılan denklem yığın heteroeklem için de geçerlidir

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V-R_s JA)}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s JA}{AR_p} - J_{sc} \quad (8)$$

Denklemin birinci kısmında belirtilen doyum akımı J_0 , ters yöndeki enerji engelini aşabilen yüklerin sayısı ile nitelenmektedir. Klasik p-n eklemindeki gibi yük yoğunluğu, sıcaklıktan bağımsız olan ve malzemenin saflığı ile ilgili olan yapı içi (intrinsic) kısım J_i ve sıcaklıkla ve enerji ile ilgili olan kısmın çarpımı olarak ifade edilebilir;

$$J_0 = J_i e^{\frac{q\phi}{nkT}} \quad (9)$$

ϕ , içsel kimyasal potansiyellerin farkıdır, ters yöndeki enerji engelini değeridir ve $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ ile uyumlu bir değerdir.

Işık ile oluşan akım yoğunluğu (J_{sc}) yük üretim oranı olan G ile detaylı olarak açıklanabilir. Oluşturulan modelde türetmeler yapılırken bazı kabullenmeler kullanılmıştır;

1) Karışım tabakası, büyük bir ara yüzey alanına sahiptir ki bu durum yük ayrışma verimliliğini yükseltmektedir.

2) Eksiton oluşmasından sonra, yük ayrışması, yük birleşmesi olayından çok daha baskın miktarda gerçekleşmektedir.

3) Yük ayrışmasından sonra, yükler, transfer esnasında ara yüzeyde tekrar birleşebilmektedir, bu da üretilen yüklerin azalması demektir.

Yük üretim oranı G , A alanındaki cihazda saniyede üretilen yük sayısı ile tanımlanabilmektedir. Bu da saniyede absorbe edilen foton sayısı demektir ve bu sayı düşen foton akısının Φ_{foton} bir fonksiyonudur.

$$G = \nu_{cs} \Phi_{\text{foton}} A (1 - e^{-\alpha d}) \quad (10)$$

Denklemden Φ_{foton} : saniyede birim alan başına düşen foton sayısını, α : absorpsiyon sabitini, d : katmanın kalınlığını, ν_{cs} : üretilen eksitonların serbest yüklere ayrışma olasılığını ifade etmektedir. Karışım katmanındaki birim hacimde oluşan yükleri ifade etmek için denklem aşağıdaki forma getirilir:

$$g = \frac{G}{V} = \frac{\nu_{cs} \Phi_{\text{foton}} A (1 - e^{-\alpha d})}{d} \quad (11)$$

Oluşturulan serbest yükler tekrar birleşmeden akıma katılmalıdırlar. Bunun için elektrotlara olan uzaklıkları l nin alabileceği maksimum değer aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$l_{\text{max}} = \tau \mu E_i = \tau \mu \frac{(V_{\text{app}} - V_{\text{bi}})}{d} \quad (12)$$

İfadedeki τ : yük taşıyıcılarının ömrünü, μ : yüklerin mobilitelerini, E_i : içsel potansiyellerini tanımlamaktadır. V_{app} uygulanan gerilim ve V_{bi} ise HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark gibi yerleşik (built in) potansiyeli ifade etmektedir. Bu büyüklük ışık ile üretilmiş olan akımın yoğunluğu J_{sc} için iki farklı durum anlamına gelmektedir.

$d < |l_{max}|$ için;

$$J_{sc} = \text{sgn}(V_{app} - V_{bi}) v_{cs} \Phi_{foton} A (1 - e^{-\alpha d}) q \quad (13)$$

$d > |l_{max}|$ için sadece l_{max} içerisinde kalan yük taşıyıcılarının katkısı hesaba katılmalıdır. Bu durumda elde edilen denklem

$$J_{sc} = \frac{l_{max}}{d} (V_{app} - V_{bi}) v_{cs} \Phi_{foton} A (1 - e^{-\alpha d}) q \quad (14)$$

$$J_{sc} = \tau \mu \frac{(V_{app} - V_{bi})}{d^2} (V_{app} - V_{bi}) v_{cs} \Phi_{foton} A (1 - e^{-\alpha d}) q \quad (15)$$

Geliştirilmiş p-n eklemi modelinde eksiton ayrışması sadece iyi tanımlanmış olan donör-akseptör ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Deneysel olarak politiyofenler, polivinilenler ve polifulerenler ile yapılan güneş pilleri için kullanışlı bir yaklaşım olsa da kayıp mekanizmalarını açıklayamadığı için daha da geliştirilmesi gerekmektedir.

4.4 Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

4.4.1 Akım Gerilim Karakterizasyonu

Pillerin Akım-Gerilim (I-V) karakteristik eğrileri Keithley markalı model 2602 SMU (Source Measure Unit) kullanılarak alınmıştır. Veriler, LabTracer adı verilen programda ölçüm anında çizilmiş olan grafikler değerlendirilerek toplanmaktadır. Daha sonra alınan veriler grafik programları ile tekrar analiz edilerek pilin açık devre gerilimi, dolum faktörü, kısa devre akımı ve verimleri hesaplanmaktadır.

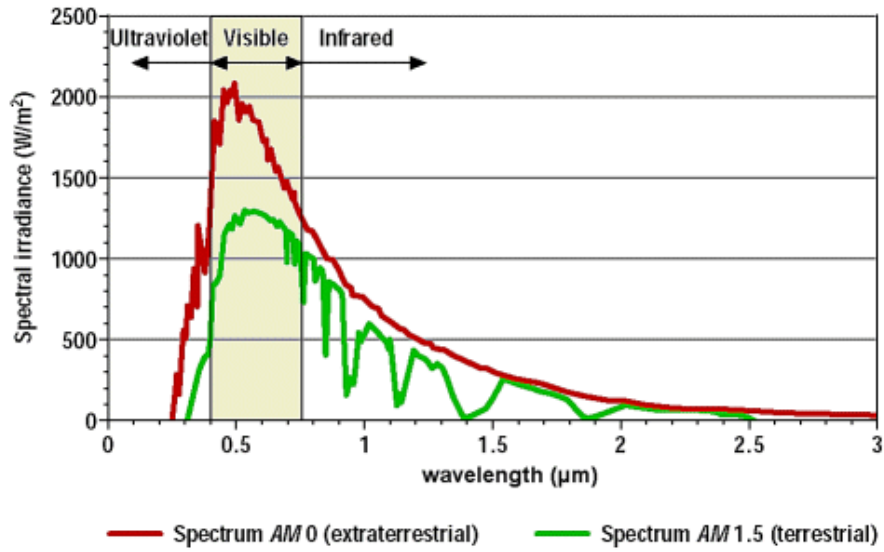
Güneş pillerinin karanlıktaki ve güneş altındaki davranışının farkını gözlemleyebilmek ve güneş ile toplanabilecek güç miktarını doğru ifade edebilmek

için ölçümler güneş ışığı gibi davranabilecek olan bir güneş simülatörü kullanılarak alınmalıdır.

4.4.2 Solar Spektrum ve Solar Simülatör

Güneş gama ışınları ile radyo dalgaları arasındaki bölgede ısıma yapan ve maksimum piki yaklaşık 500nm dalga boyunda olan bir spektrum verir. Güneşten dünyaya bir günde gelen ışık enerjisi, dünyada tüketilen günlük enerjinin on- on beş bin katı kadardır. Güneş merkezindeki sıcaklık milyonlarca dereceye ulaşırken, yayımlanan ışıının spektrumunu belirleyen yüzey tabakasının (fotoser) sıcaklığı 6000 °K'dir. Işınım, elektromagnetik özelliğe sahip olup gücün spektral dağılımı (birim dalga boyunda birim alana, birim zamanda gelen enerji) sıcaklığın bir fonksiyonudur. Diğer yıldızlardan yeryüzüne elektromagnetik spektrumun değişik aralıklarında enerji gelmektedir ancak, yerkürenin temel enerji kaynağı güneş olup, yerküreye gelen ışıının büyükçe bir bölümü görünür bölgededir. Enerji taşıyan birimler gibi düşünülebilecek “fotonlar”, spektrumun görünür bölgesinin kırmızı yanında daha küçük enerji, mavi-mor yanında daha büyük enerji taşırlar. Seçilen bir dalga boyundaki fotonun taşıdığı enerji ve o dalga boyunda birim yüzeye birim zamanda gelen foton sayısı, seçilen dalga boyundaki gücü tanımlar. Dünyamıza güneşten gelen spektrumun, kırmızının ötesinde kalan kızılötesi ve morun ötesinde kalan morötesi bölgelerinde bulunan ışıının toplam enerjiye önemli bir katkısı vardır. Güneşin gücü, yani bir saniyede güneş sistemine verdiği enerji çok büyük olmasına rağmen yerküre atmosferinin dışına ulaşan tutar, yalnızca küçük bir bölümdür. Güneş ışıını atmosferi geçerken uğradığı değişimin bağlı olduğu değişkenlerin sayısı oldukça çok olmasına karşın en önemli değişken, ışığın atmosferde aldığı yolun uzunluğudur. Genellikle güneş ışıını değerlendirilirken atmosfer dışındaki seçilen nokta olarak ele alınıp buna hava kütle sıfırı (air mass 0) adı verilir. Havaküre dışında birim yüzeye gelen toplam güç, tüm spektrumun üzerinden entegre edilirse, ulaşılan değer 13267 W/m² olup bu değer “güneş değişmezi” olarak kullanılır, güneş ışınları havaküreyi geçerken spektrumları önemli ölçüde değişikliğe uğrar. Bulutsuz ve güneşli bir havada bile güneş ışınları havaküreyi geçerken su buharı, oksijen, karbondioksit, ozon, azot, metan gibi gaz moleküllerinin yanında aerosol ve toz zerreciklerine saçılarak yeryüzüne ancak

havaküre dışındaki enerjinin %70'i ulaşır. Deniz seviyesinde açık bir havada optiksel hava-kütle; güneş ışınlarının aldığı gerçek yolun, güneş tam tepedeyken aldıkları yola oranı olarak tanımlanır. Örneğin güneş tam tepedeyken bu değer, hava-kütle (air mass) olarak adlandırılır. Yeryüzüne düşen güneş ışınları, doğrudan güneşten gelen ve havakürede saçıldıktan sonra difüzyona uğramış ışınların toplamıdır. Hava koşullarına bağlı olarak doğrudan güneşten gelen ışınların, saçılmış ışına oranı değişir. Örneğin bulutlu bir günde güneş ışınlarının büyük bir bölümü, saçılmış ışınlardan oluşurken, bulutsuz güneşli bir günde güneş enerjisinin büyük bir bölümü doğrudan ışınlardan oluşacaktır. Doğrudan ve yayılmış ışınım toplamı, küresel ışınım olarak adlandırılır. Fotovoltaik sistemlerin seçiminde, güneş ışınım verileri çok büyük önem taşır. Güneş enerjisinden en iyi şekilde yararlanabilmek için, "Güneş Kuşağı" adı verilen, 45° kuzey-güney enlemleri arasında kalan bölgede yer almak gerekmektedir.

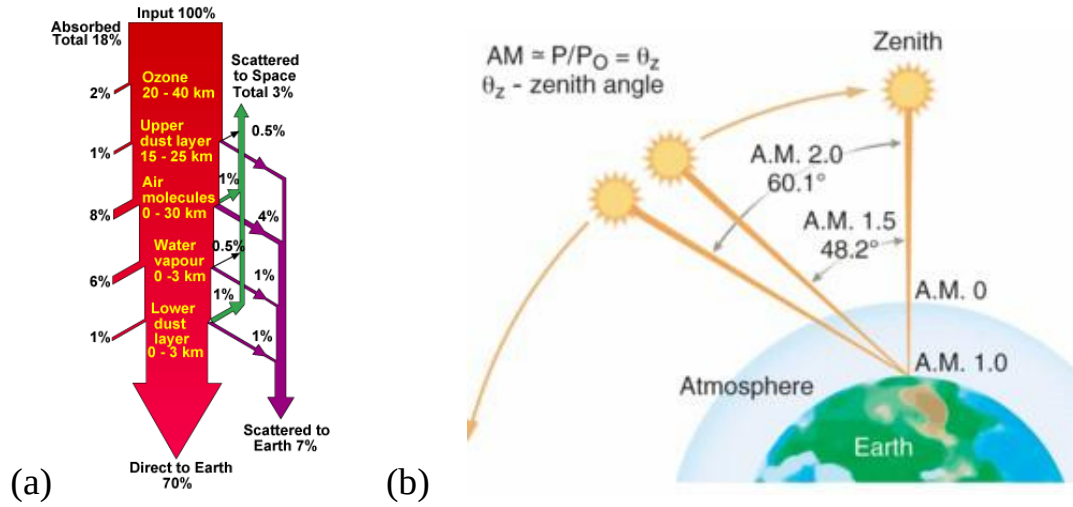


Şekil 4.9. Solar spektrum

Güneşten gelen radyasyon çeşitli nedenlerle azalmaktadır. Gelen fotonların bir kısmı bulutlara çarpıp yansıtılarak uzaya geri döner. Işık atmosferi geçerken kızıl ötesi kısmının çoğu karbondioksit, su buharı ve tozlar tarafından saçılır ya da absorbe edilir. Ultraviyole bölgesi için ozon tabakasının absorpsiyonu ve Rayleigh saçılması güç azalmasının en önemli nedenleridir.

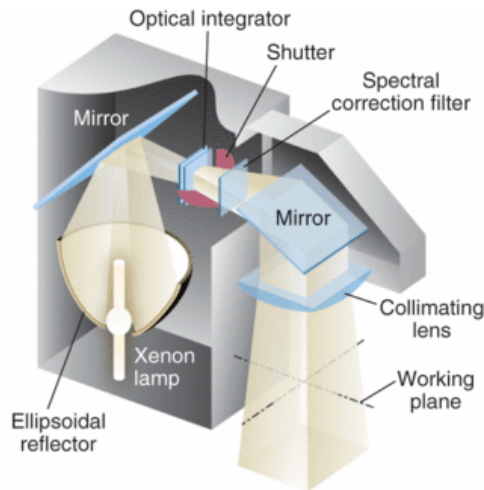
Işın radyasyonunun atmosferden geçerken izlediği yolun, güneşin dik olduğu durumda izleyeceği yola oranına hava kütlesi denir. Solar radyasyon atmosfer dışında AM0'dır. Dünya yüzeyine dik gelen radyasyon için AM1'dir. Yeryüzüne dik gelen radyasyonun yoluna zenith çizgisi denir. Bu çizgi yardımıyla radyasyonun hava kütlesi;

$$AM \text{ (sayı)} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (16)$$



Şekil 4.10. (a) Işın radyasyonunun atmosferdeki katmanlardan saçılma miktarı ve (b) zenith açısı tanımı

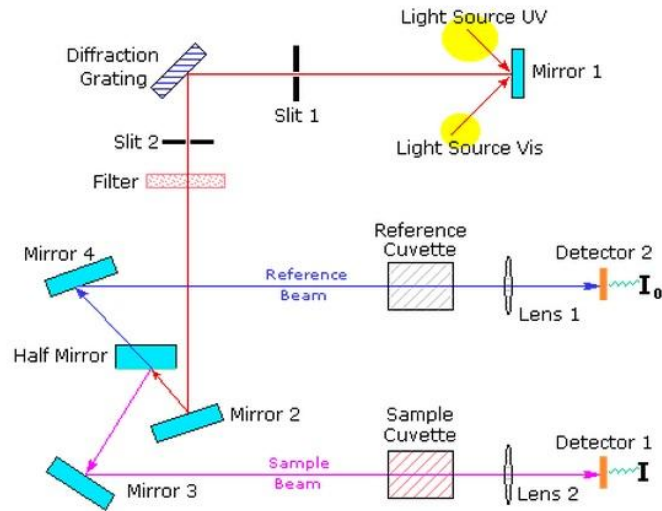
Şeklinde ifade edilir. θ açısı ışığın geliş yolu ile zenith çizgisi arasındaki açıdır. $\theta=48^\circ$ için AM 1.5 değeri güneş pili performanslarının değerlendirilmesinde standart kabul edilir. Bu sebeple solar simülatörde AM 1.5 luk filtre kullanılarak ölçüm yapılır.



Şekil 4.11. Solar simülatör (Güneş benzeştiricisi)

4.4.3 UV-Vis spektroskopisi

Cihazın ilk olarak ilgili dalga boyunda UV-Visible ışın vermesi ve bu ışının numuneden geçtikten sonra ne kadarının soğurulduğunun ölçülmesi gerekir. Şekil 4-11 cihazın temel kısımlarını basit olarak göstermektedir. İlk kısım ışın kaynağıdır. İlk ışın kaynağı olarak tungsten fitilli lambalar (aydınlatma ampulleri) kullanılmıştır. Fakat bu lambaların yerini zamanla tungsten-halojen lambalar almıştır. Bu gibi ışın kaynakları 320 nm' ye kadar olan dalgaboylarında ışıma yapabilirler. 400 nm' nin altında ise sürekli spektrum verebilen döteryum lambası gibi lambalar kullanılır. İkinci kısım monokromatördür. Monokromatör ("tek renk"), bir soğurum ölçümünün yapılabilmesi için dalga boyunun seçilmesinde kullanılır. Gerçekte bir tek dalga boyunu pratik olarak elde etmek mümkün değildir fakat bunun yerine dalga boylarının dar bir aralığı seçilir ki buna bant genişliği adı verilir. İki temel monokromatör tipi vardır. Bunlar prizma ve optik ağlardır. Günümüz modern cihazlarında en çok kullanılan monokromatör türü ise yatsıtmalı optik ağlardır.



Şekil 4.12. UV VİS cihazının çalışma ilkesi

Gelen ışın prizmaya girer ve farklı dalga boylarında ışınlara ayrılmış olarak çıkar. Mavi ışık en az yansıtılırken kırmızı ışık en çok yansıtılır (Bundan dolayı gökyüzü mavi görünür. Çünkü kırmızı ışık yansıtılmaz). Prizma veya yatsıtmalı optik ağ yavaşça döndürülürse ışığın değişik dalgaboyları elde edilir ve bu ışık çıkış yarığından çıkarak doğruca numune üzerine gönderilir. Monokromatör

döndürüldükçe spektrum elde edilir ve dedektörden geçen ışının şiddeti ölçülür. Yansıtımlı optik ağların prizmalara göre birincil avantajı daha küçük bant genişliğine sahip olmalarıdır.

Son kısım ise dedektördür. Işın enerjisini elektriksel sinyale dönüştüren cihazlara dedektör adı verilir. Dedektörlerin en önemli özelliklerinden birisi üzerine düşen ışın şiddetiyle elektriksel çıkışın doğrudan orantılı olmasıdır. Buna ilaveten iyi bir dedektör üzerine düşen çok az sayıda foton içeren ışın demetini elektriksel sinyale dönüştürebilmelidir. Birçok dedektör tasarımı kullanılmasına rağmen bunlardan en çok kabul gören ve en yaygın olanı fotoçoğaltıcı tüp 'tür. Bunun nedeni ise bu dedektörün çok duyarlı olması ve geniş dalga boyu aralığında kullanıma imkân vermesidir. En büyük dezavantajı ise şiddetli ışına maruz kaldığında hemen bozulmasıdır. Bu tür cihazlar sodyum, potasyum gibi kolay iyonlaşabilen elementlerden imal edilmiş katot ve anottan yapılmıştır. Katota gönderilen ışın elektronları koparır ve bu kopan elektronlar anot tarafından çekilir.

UV-Vis ışını bağ elektronlarının uyarılabilmesi için yeterli enerjiye sahiptir ve yapıyla bir bağıntı söz konusudur. Farklı bağlardaki elektronlar uyarılmış düzeye çıkabilmek için farklı miktarlarda enerjiye gereksinim duyarlar. Burada organik-anorganik anyonlarla d- & f-elektronları (geçiş metalleri, lantanitler ve aktinitler) ve yük-aktarım elektronları üzerindeki geçişler irdelenecektir. Absorpsiyon bantlarının yeri (dalga boyu/enerji) ile yapı arasında bir bağıntı olmasına rağmen bu bantlar IR spektroskopisindeki gibi kalitatif analizde bantların çok geniş olmasından dolayı kullanılamazlar. Bundan dolayı UV-Vis spektroskopide hangi türlerin kantitatif olarak analiz edilip edilemeyeceğine dair yararlı olabilecek yapılar tartışılacaktır.

Tüm organik türler UV-Vis radyasyonu absorplayabilir. Herşeyden önce hepsi bağ elektronlarına sahiptir. Fakat tekli bağlarda (sigma elektronları) elektronların yönlendirilmesi bağıl olarak yüksek enerji gerektirir ve bu bağlar 185 nm dalga boyunun altında olur ve bu bölgeye vakum ultraviyole denir. Bazı bantların belirlenmesinde özel cihazlara ihtiyaç vardır ve çoğu ticari cihazla bu yapılabilir. Daha uzun dalga boylu UV-Vis ışığın absorplanması kromofor olarak bilinen sınırlı sayıda fonksiyonel gruplara bağlıdır.

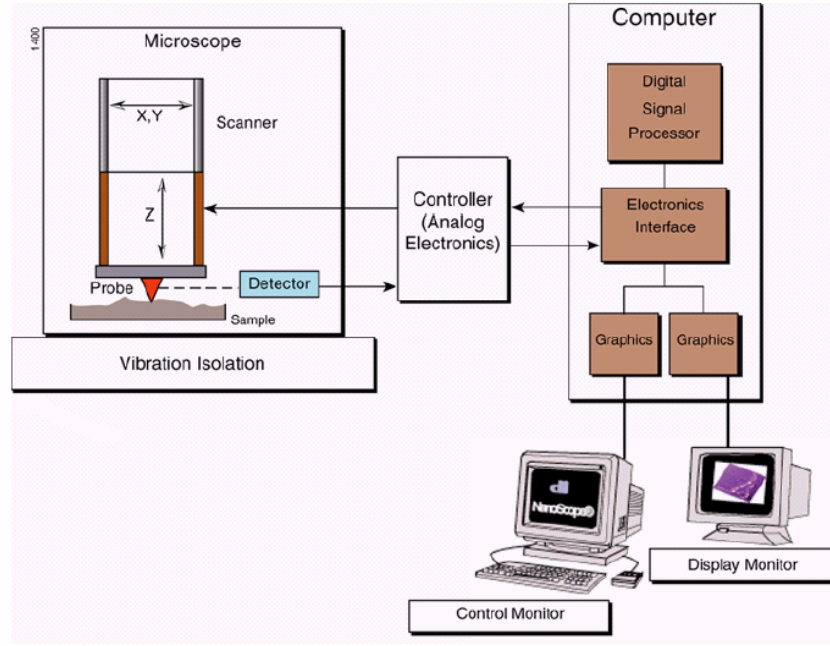
Moleküler orbitaller, herbiri birer elektron içeren iki atomik orbitalin örtüşmesi sonucu oluşur. Normal olarak bir çift bağ elektronu en düşük enerjili moleküler orbitalde bulunur. Fakat bu elektronlar ışığın soğurulmasıyla daha yüksek enerjili antibağ orbitaline çıkar. Böyle bir geçiş moleküldeki tüm valans elektronları için mümkündür. Metanol gibi sigma-, pi- bağ yapmamış elektronlar içeren bir molekül için değişik elektron geçişi olasılığı vardır.

Sigma-sigma* ve n-sigma* geçişleri en yüksek enerjili, pi-pi* ve n-pi* geçişleri ise en düşük enerjili gerektirir [129].

4.4.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

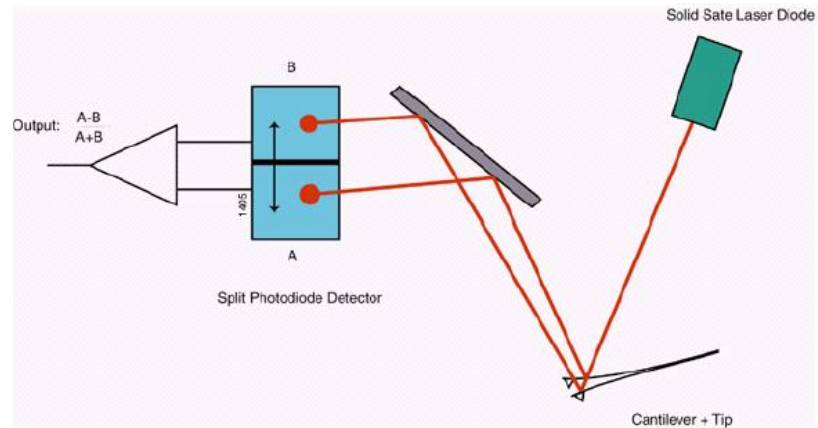
Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM) ilk olarak 1986 yılında Binning, Quate ve Gerber tarafından yapılan çalışmalar sonucu bulunmuştur.[hoppe reff 189] . Temelleri ise 1982 yılında geliştirilen ve 1986 yılında Nobel fizik ödülü kazanan Taramalı Tünelleme Mikroskobuna (Scanning Tunnelling Microscope, STM) dayanmaktadır. Bu mikroskoplar örneklerin nanometre ve altı ölçekte yüzey topografya resimlerini almak için kullanılmaktadır. STM de kullanılan çok ince bir tip ve örnek arasındaki tünelleme akımının kontrolü için iletken örnekler ihtiyacı vardır. Fakat AFM de böyle bir zorunluluk yoktur. Burada tip-örnek etkileşimleri mekanik ve uzun menzilli kuvvetlere dayalı etkileşimlerdir.

AFM cihazında, bir ölçüm ünitesi, bir kontrolcü ve verileri toplayıcı bir bilgisayar olmak üzere üç ana bölüm olmalıdır. Tam bir görüntü elde etmek için örnek üzerindeki kare şeklinde bir alan çizgiler halinde taramaktadır.



Şekil 4.13. Temel AFM sisteminde bulunması gerekenler

AFM de üç temel ölçüm yöntemi vardır; Contact mode, Non-Contact mode, Tapping mode. Bu üç yöntem aralarındaki fark, her birinin tip-örnek arasındaki uzaklık ve etkileşimlerinin farklı olmasından ileri gelmektedir. Contact mode da tip örneğe belli bir basınç ile dokunmaktadır. Böylece ucunda tipin takılı olduğu manivela (cantilever) bükülmektedir. Non-Contact ve Tapping mode da ise tip-örnek arasındaki birkaç nm uzaklıkta, geliştirilmiş van Der Waals uzun menzilli kuvvetleri kullanılmaktadır. Tapping mode da tip seyrek aralıklarla örnek yüzeyine hafifçe dokunmaktadır.



Şekil 4.14. Cantilever genliğinin bulunuşunun şematik gösterimi.

Yumuşak organik malzemeler için filme zarara vermemek amacıyla Tapping mode da yüksek çözünürlükte ölçüm alınmaktadır. Non-Contact ve Tapping mode da manivelanın titreşim hareketi yapması için kuvarstan yapılmış bir piezoelektrik kullanılmaktadır. Bu titreşim hareketinin genliği, örnek yüzeyi ile olan etkileşimlere bağlı olmaktadır. Tip yüzeye yaklaştıkça genlikte artacaktır. Yüzeye olan mesafenin sabit kalması için geri beslemeli bir sistem kullanılmaktadır. Tapping mode için genliğin 20-100 nm civarında kalmasını sağlamaktadır non-contact için bu değer çok daha düşüktür. Genlik, yansıyan lazer demetinin split fotodiyot dedektörünün üzerine düşmesi aracılığı ile bulunur.

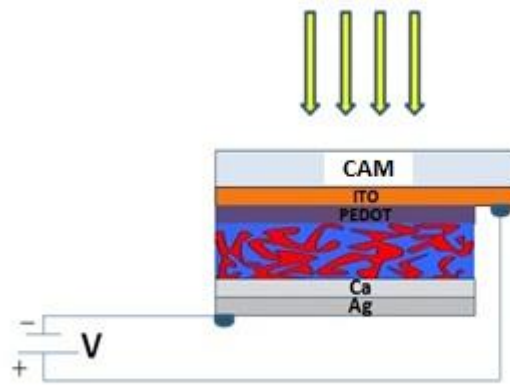
4.5 Organik Güneş Pili Performansının Geliştirilmesi İçin Yapılması Gerekenler

Genel çalışma ilkesinin anlatıldığı organik fotovoltaiik güneş pillerinde, *i)* ışığın emilimi, *ii)* eksitonların difüzyonu, *iii)* yüklerin taşınması ve *iv)* yüklerin toplanması adımlarından her birinin maksimum seviyeye getirilmesi ile organik fotovoltaiik cihazın performansı geliştirilebilir [125]. Örneğin ışık absorbsiyon miktarı, bant genişliğinin ayarlanması ile ya da birden çok fotovoltaiik hücrenin üst üste konulması ile oluşan tandem yapısı ile güneş spektrumunun farklı bölgelerindeki ışığın aynı anda absorbe edilmesi ile artırılabilir. Eksiton ayrışması ise donör-akseptör ara yüzey alanının genişletilmesi ile artırılabilir. Yük mobilitelerinin artması ile yük transferi verimi (η_{trans}) artırılabilir.

Organik yarıiletken malzemenin bant aralığının değiştirilmesi absorbsiyon verimini arttırıcı bir etkidir. Genel olarak kullanılan organik yarıiletkenler görünür bölgenin 350nm-650nm aralığındaki dalga boylarını absorbe ederler. Bu değer artırılması için yapılan çalışmaların başında düşük bant aralıklı konjuge polimerlerin sentezlenmesi gelmektedir [130]. Daniel Ayuk Mbi Egbe ve ark. tarafından sentezlenen düşük bant aralıklı polimerler ile yapılan çalışmalar, fenilen vinilen içerikli malzemelerin beklendiği gibi yüksek açık devre gerilimi ve absorbsiyon değerlerinin olduğunu ve bant genişliğinin ayarlanabildiği, çözünmeyi daha kolay hale getiren fonksiyonel grupların eklenebildiği polimerlerin sentezlenebildiğini ispatlamıştır [118-124].

5. DENEYSEL YÖNTEM

Deneylerde kullanılan normal geometrideki yapı Şekil 5-1 de dösterilmiştir. Pil üretimini genel olarak üç ana işlem safhasına ayırabilmek mümkündür. Bunlar alttaban olan ITO kaplı camın üretime hazır hale getirilmesi için yapılan temizlik işlemi, döndürerek kaplama işlemi ile organik katmanların kaplanması ve son olarak üst elektrotun vakum buharlaştırma sistemi ile kaplanmasıdır.



Şekil 5.1. Deneylerde kullanılan cihaz yapısı örneği

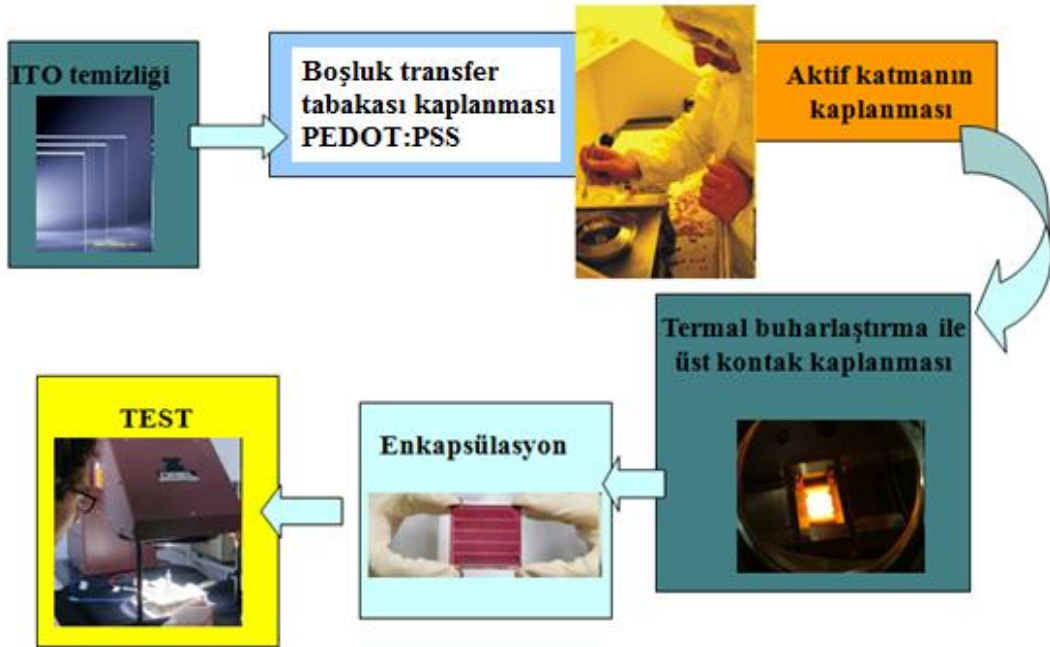
5.1 ITO Elektrotun Temizliği

İndiyum kalay oksit yani kısaca ITO (Indium Tin Oxide) adı verilen malzeme organik güneş pili yapımında kullanılan ışığı geçiren, iletken bir oksit malzemedir. Normal pil yapısında anot olarak kullanılan ITO nun en önemli özelliği ışığı geçiren saydam bir malzeme oluşudur. Cihazın yapısı göz önüne alındığında yüklerin ayrışması etkileşimin başlaması için ve ışığın aktif katman bölgesine ulaşabilmesi için gereken en önemli parametre alt elektrotun geçirgen bir katman olmasıdır. Bununla birlikte elektrotun yük taşıyıcıları açısından da zengin olması ve iletkenlik seviyesinin ve iş fonksiyonunun diğer katmanlar ile uyumlu olması gerekmektedir. Bu açıdan ITO kullanılabilecek en uygun iletken saydam oksitlerden biridir. Bunun yanında kullanılabilecek farklı saydam oksit malzemelerde mevcuttur. AZO (alüminyum kalay oksit) vb. ITO kaplı camlar sırasıyla aseton, izopropil alkol (IPA)

ve saf su içerisinde 2 şer dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmekte, ardından azot tabancası ile kurutulmaktadır.

5.2 Organik Katmaların Kaplanması

Döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanacak olan organik malzemelerin (boşluk ileten tabaka olan PEDOT:PSS veya aktif tabaka olan OUL005:PCBM, DEL5A:PCBM gibi) kaplanması sürecinde öncelikle malzemelerin uygun konsantrasyondaki çözeltileri hazırlanır. Kaplanacak malzemenin kalınlığı döndürme sırasındaki hıza ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olduğundan uygun döndürme hızı ve süresinin bulunması için bir dizi deneme yapılır. Ardından organik katmanlar döndürerek kaplanır. Boşluk ileten tabaka doğal atmosferde kaplandıktan sonra kalan işlemler, cihazın oksijen ve nemden etkilenmesini engellemek amacıyla 0.1 ppm (particle per million) altındaki O_2 ve H_2O seviyesindeki eldivenli kutu içerisinde azot ortamında yapılmaktadır.



Şekil 5.2. Deney sırasında izlenen yöntemin akış şemasında gösterim

Kaplama işlemlerinin ardından morfolojinin daha düzgün hale gelmesini ve katman içinde kalan çözücünün buharlaşması için sıcak yüzey üzerinde tavlama işlemi gerçekleştirilir. Filmin morfolojisini etkileyen en önemli işlem tavlama sıcaklığı ve tavlama süresidir. Yapılan deneysel çalışmalarda alternatif tavlama yöntemlerinden biri olan çözücü buharında bekletme yöntemi de denenmiştir.

5.3 Üst Elektrotun Kaplanması

Cihazın yapım aşamalarının son kısmı olan üst elektrot kaplama işlemi bir vakum kazanı içerisinde bulunan termal buharlaştırma sistemi veya saçırma yöntemi ile kaplama sistemi aracılığı ile yapılır. Bu işlem esnasında en iyi vakum düzeyine inebilmek, kaplanan metal katmanın en saf hali ile kaplanabilmesi açısından son derece önemlidir. Bu işlem için, içerisinde mekanik ve turbo moleküler pompa barındıran bir vakum sistemi kullanılmaktadır. Vakum kazanı içerisinde ise birden çok malzemeyi aynı anda kaplayabileceğiniz en az iki potası bulunan bir termal buharlaştırma sistemi kullanılması gerekmektedir. Kaplama işlemi ise dışarıdaki bir kaplama kontrolcüsü (deposition controller) yardımı ile kalınlıkları kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir.

Tamamlanan cihaz, üst elektrotlarının ve organik tabakasının oksijenden ve nemden etkilenmesinin mümkün olduğunca geciktirilmesi için yapıştırıcı bir reçine ve bir cam yardımı ile paketlenmesinin ardından eldivenli kutu içindeki azot ortamından dışarıya alınmaktadır ve böylece cihaz test için hazır hale gelmektedir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 OUL 005 ile Yapılan Deneyler

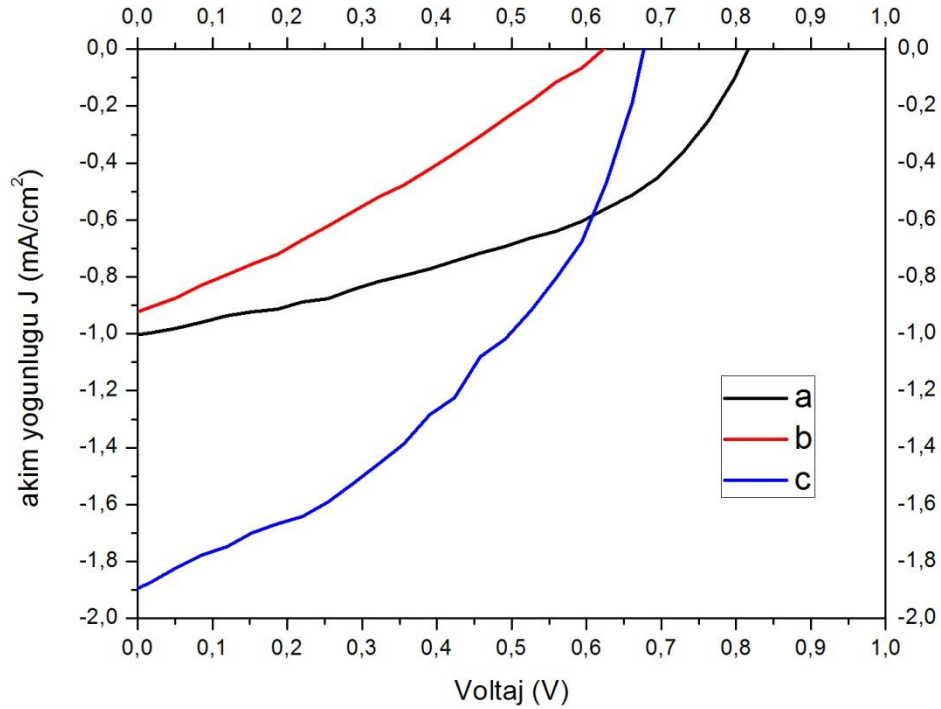
6.1.1 Karışım Oranı ve Tavlama Sıcaklığının Etkisinin İncelenmesi

Yapısında ITO/PEDOT:PSS/OUL005:PCBM/Ca:Ag katmanları bulunan cihazların yapım aşaması ITO kaplı camların temizliği ile başlamaktadır. ITO kaplı camlar sırasıyla aseton, izopropil alkol (IPA) ve su içerisinde 2 şer dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiş, ardından azot tabancası ile kurutulmuştur. Temizlenen ITO kaplı camların üzerine hazırlanan çözelti karışımı boşluk ileten tabaka (PEDOT:PSS) döndürerek kaplama tekniği ile 2000 rpm ve 4000 rpm döndürme hızlarında kaplanmıştır. Kaplanan tabaka 100° C sıcak yüzey üzerinde birinci kat için 2 dakika, ikinci kat için 10 dakika olmak üzere tavlansmıştır. Bu işlemin ardından örnekler eldivenli kutu ortamına alınmışlardır.

Tablo 6.1. OUL005 malzemesi kullanılarak yapılan pillerde deney koşulları

Örnek	Malzeme	Çözelti konsantrasyonu -karışım oranı	PEDOT KATMANI Program & tavlama	AKTİF KATMAN Program & tavlama	KATOT
a	OUL 005 :PCBM	23 mg/ml— 1:2	Prg: 2000rpm 5s 4000rpm 20s 100 °C de 10 dk.	Prg: 500rpm 5s 800rpm 20s 150°C de 2dk	Ca 10 nm Ag 120 nm
b	OUL 005 :PCBM	23 mg/ml— 1:2	Prg: 2000rpm 5s 4000rpm 20s 100 °C de 10 dk.	Prg: 500rpm 5s 800rpm 20s 150°C de 5dk	Ca 10 nm Ag 120 nm
c	OUL 005 :PCBM	23 mg/ml— 1:4	Prg: 2000rpm 5s 4000rpm 20s 100 °C de 10 dk.	Prg: 500rpm 5s 800rpm 20s 150°C de 2dk	Ca 10 nm Ag 120 nm

Ardından aktif katmanın (OUL005:PCBM) manyetik karıştırıcılı sıcak yüzey üzerinde 50 °C de gün boyu karıştırılmış olan 1:2 lik ve 1:4 lük 1,2 diklorobenzen ile hazırlanmış çözeltileri, 500 rpm 5 saniye 800 rpm 20 saniye döndürme koşullarında kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından filmler 150 °C deki sıcak yüzey üzerinde farklı sürelerde tavllanmışlardır. Hazır olan filmler, üst elektrotlarının sabit alanlı geometride kaplanabilmesi için hazırlanmış olan maske üzerine yerleştirildikten sonra termal buharlaştırma işlemi için vakum odasına alınmış ve Ca 10 nm ve Ag 120 nm kalınlıklarda kaplanmıştır. Deneyin yapım aşamaları detaylı olarak tablo 6-1 de sıralanmıştır. Yapılan deney ile n tipli ve p tipli malzemenin ideal karışım oranı ve optimum tavlama süresi hakkında bilgi toplamak amaçlanmıştır.



Şekil 6.1. a) 1:2 oranında karışan ve 150 C de 2 dk tavlanan örnek, b) 1:2 oranında karışan ve 150 C de 5 dk tavlanan örnek, c) 1:4 oranında karışan ve 150 C de 2 dk tavlanan örnek için elde edilen J-V eğrileri

Şekil 6-1 de üretilen pillerin akım yoğunluğu-voltaj eğrileri gösterilmiştir. Ayrıca tablo 6-2 de, üretilen pillerin performans değerleri sıralanmıştır. Açık devre gerilimi (V_{oc}) diğerlerine nazaran düşük olmasına karşın, verimi % 0,518 olan ve 1:4 oranında karıştırılarak 150 C de 2 dk tavlanan pilin daha iyi çalıştığı söylenebilir; verim değerleri %1 in altında olduğundan, kullanılan malzemenin ilerleyen

zamanlarda ticari uygulamalarının olabileceğini söylemek oldukça güçtür. Fakat yüksek açık devre gerilimi değerleri umut vaat ettiğinden diğer malzemenin (DEL5A) uygulamaları incelenmek istenmiştir.

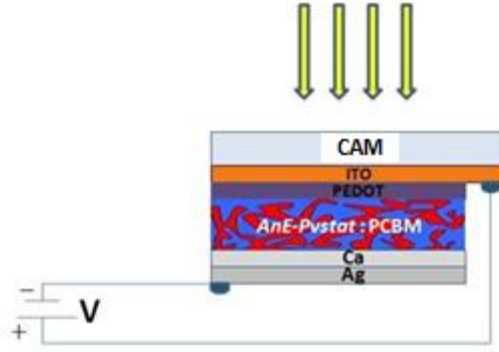
Tablo 6.2. OUL005 pillerinin performans değerleri

Örnek	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Vm (V)	Jm (mA/cm ²)	FF	η
a	0.814	1.001	0.681	0.498	0.416	0.339
b	0.612	0.903	0.411	0.362	0.269	0.148
c	0.673	1.852	0.501	1.035	0.416	0.518

6.2 DEL5A ile Yapılan Deneyler

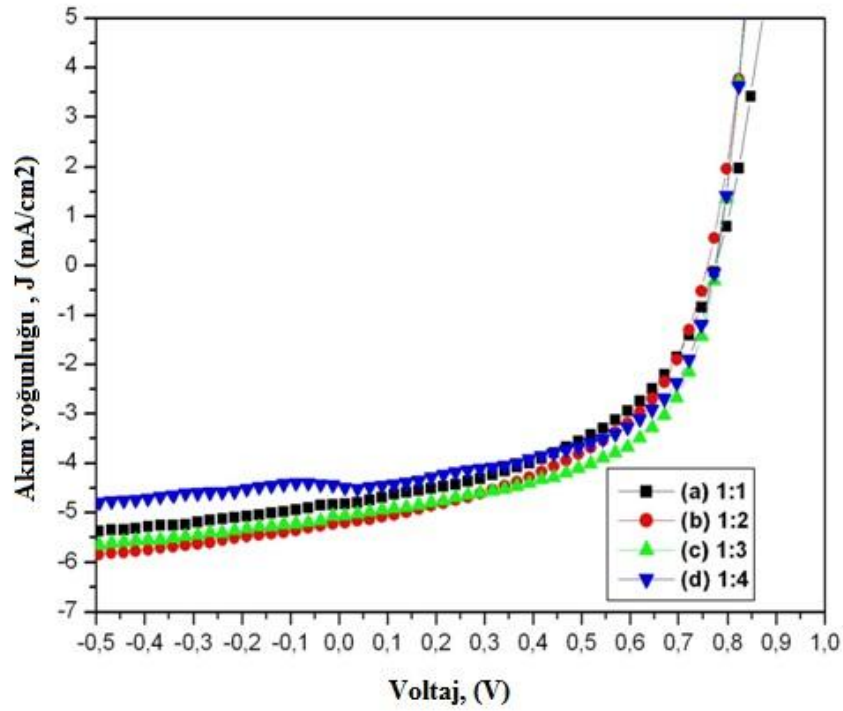
6.2.1 Karışım Oranı Etkisinin İncelenmesi

ITO/PEDOT:PSS/DEL5A:PCBM/Ca:Ag yapısındaki pillerin hazırlanması için temizlenmiş olan ITO kaplı camlar üzerine PEDOT:PSS katmanı 2000rpm 5saniye 4000rpm 20saniye programı kullanılarak döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. 1,2 diklorobenzen çözücüsü kullanılarak 25 mg/ml lik derişim oranında hazırlanan DEL5A ve PCBM çözeltileri sırasıyla 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında karıştırılmıştır. Hazırlanan DEL5A:PCBM çözeltileri sırasıyla aktif katman olarak örnekler üzerine kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra bütün örnekler 150 °C deki sıcak yüzey üzerinde 2 dakika süreyle tavlannmıştır. Cihazın son katmanları olan Ca (10nm) ve Ag (120nm) katmanları da termal buharlaştırma ile kaplanmıştır. Şekil 6-2 de cihazın yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Bütün kaplama işlemlerinin sonunda ise cihaz paketlenerek test edilmek üzere eldivenli kutu ortamından dışarı alınmıştır. Yapılan deneyde cihazın aktif katmanı içerisindeki n tipi ve p tipi olarak kullanılan malzemelerin optimum karışım oranlarının bulunması hedeflenmiştir.



Şekil 6.2. Karışım oranının etkisinin incelenmesinde kullanılan cihaz yapısı.

Üretilen cihazların tablo 6-3 te sıralanan performans değerlerini elde ettiğimiz akım yoğunluğu-gerilim eğrileri Şekil 6-3te verilmiştir.



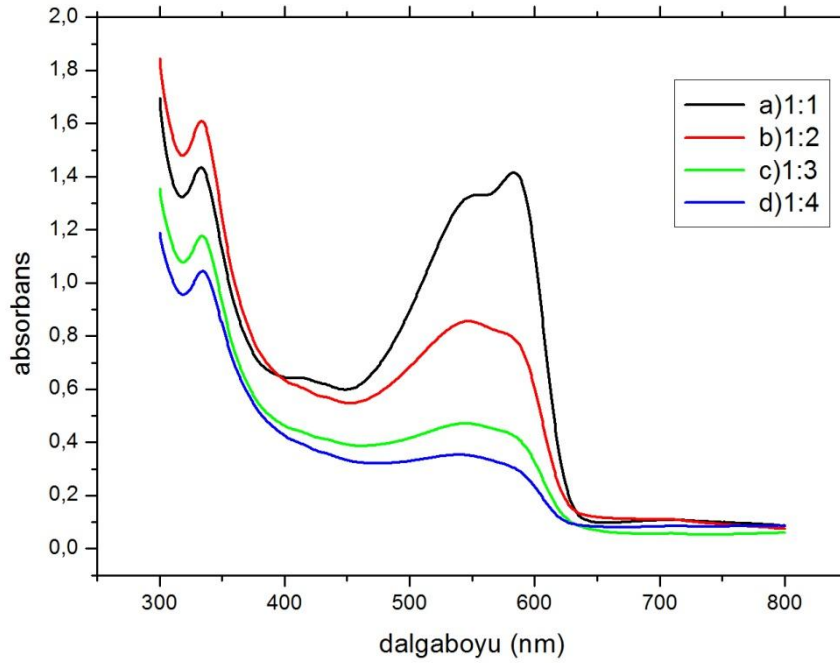
Şekil 6.3. Şekil: a) DEL5A:PCBM – 1:1 oranında karışım b) DEL5A:PCBM – 1:2 oranında karışım c) DEL5A:PCBM – 1:3 oranında karışım d) DEL5A:PCBM – 1:4 oranında karışım yapıldığında elde edilen J-V eğrileri.

Tablo 6.3. DEL5A ile yapılan pillerde karışım oranının etkisinin incelenmesi deneyinde üretilen pillerin performans değerleri

ORAN	V_{OC}, V	J_{sc}, mA/cm^2	V_m, V	J_m, mA/cm^2	FF	PCE, η
1:1	0.774	4.78	0.590	3.02	0.48	1.78
1:2	0.762	5.19	0.563	3.43	0.49	1.93
1:3	0.778	5.04	0.590	3.62	0.54	2.13
1:4	0.774	4.33	0.609	3.17	0.57	1.93

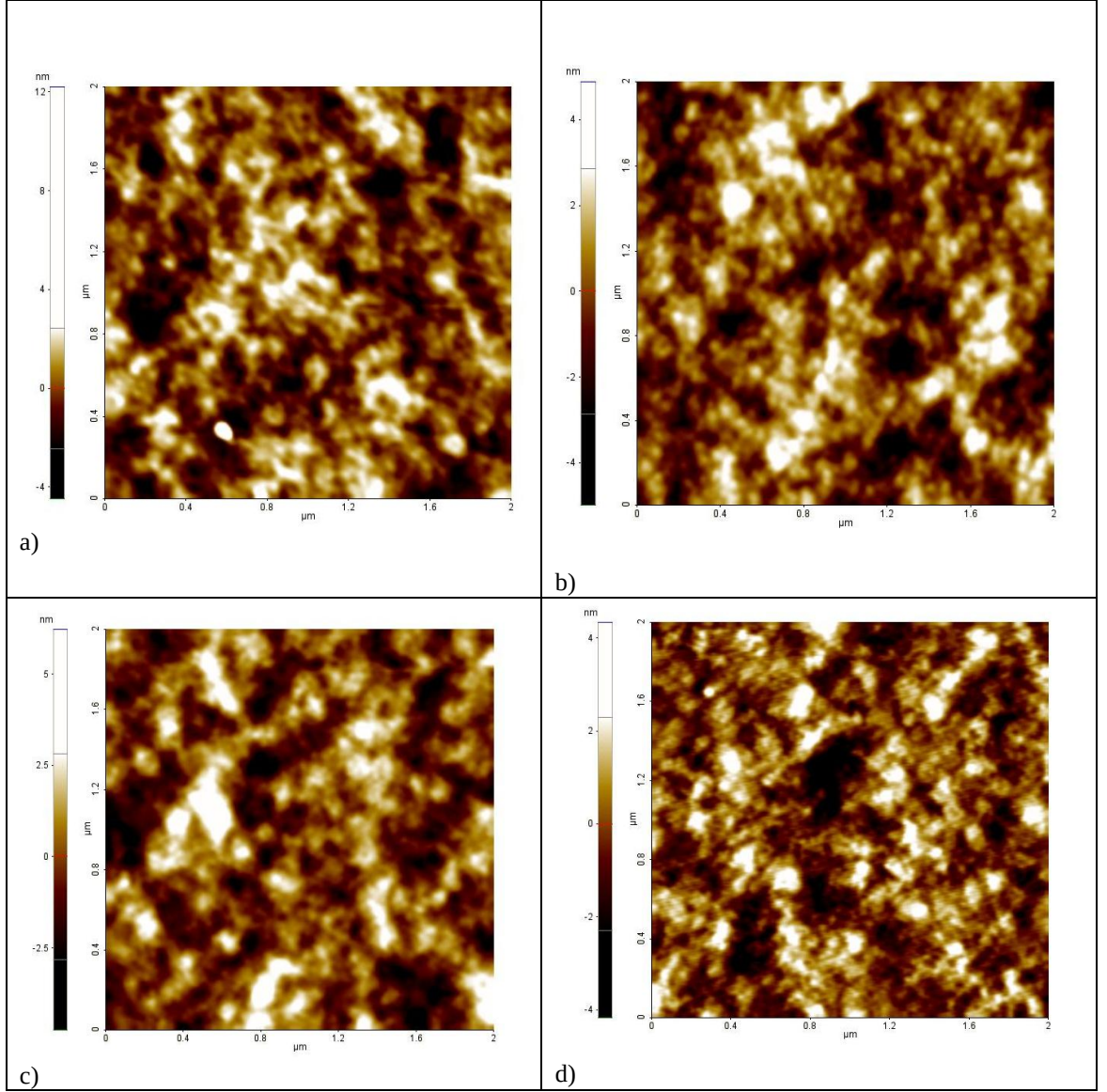
Üretilen cihazların 0,7 Vun üzerinde olan açık devre gerilimi değerleri ve 4 mA/cm^2 nin üzerinde bulunan akım yoğunluğu değerleri ticari uygulamaları olan fenilen vinilen türevli malzemeler ile yapılmış olan organik güneş pillerinin seviyesinin üzerinde sonuçlardır. Elde edilen güneş pillerinde karışım oranının fotovoltaiik parametrelere etkisi detaylı şekilde incelenmiş; yüzeyle ilgili spektroskopi ve morfoloji çalışmaları yapılmıştır.

Karışım oranının cihaz performansı üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada fullerene miktarının artması ile verimin arttığı gözlemlenmiştir. Optimum karışım oranının 1:3 olduğu bulunmuştur. Bu etkinin filmin ışık geçirgenliğinden kaynaklanabileceği düşüncesi ile filmlerin UV-Vis spektrofotometri cihazı ile alınan absorbans değerlerinin kıyaslaması yapılmıştır (Şekil 6-4). Artan PCBM miktarları ile kaplanan filmlerin absorbans eğrilerinin giderek düştüğü gözlemlenmiştir. Çözeltinin artan PCBM miktarı ile azalan konsantrasyonu dolayısıyla daha ince film oluşmasının ve böylelikle geçirgenlik değerinin yükselmesinin sebep olduğu düşünülebilir. Ayrıca PCBM in absorbans değerinin çok düşük oluşu da, PCBM oranı arttıkça absorbansın düşmesinin sebebidir.



Şekil 6.4. DEL5A:PCBM karışımı ile hazırlanmış filmlerin soğurma eğrileri

1:3 karışım oranı daha fazla arttırıldığında verimdeki azalmanın sebebi PCBM in kötü yüzey özellikleri olan filmler yapması, bu zayıf film özellikleri dolayısıyla kaçak akım seviyesinin artması olduğu düşüncesi daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Çünkü 1:4 karışım oranındaki pilin kısa devre akımı en düşük seviyededir. Bu düşüncüyü desteklemek amacıyla aktif katmanın film özelliklerini daha detaylı incelemek için her karışım oranına ait filmler kaplanarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri çekilmiştir (Şekil 6-5). AFM görüntülerinin pürüzlülük değerleri 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 karışım oranları için sırasıyla 0,88nm; 1,15nm; 1,26nm; 0,92nm olarak bulunmuştur. En yüksek pürüzlülük değerinin 1:3 oranında karışan çözeltinin filminde olması; yüksek pürüzlülük değeri ile yüksek verim arasında gözle görülür bir ilişki olduğu sonucunu doğurmaktadır. Bunun sebebinin ise artan pürüzlülük seviyesi ile büyüyen polimer-metal film arasındaki ara yüzey alanı, başka bir deyişle artan kontak alanı olduğu düşünülebilir. Artan kontak alanı metal-polimer ara yüzeyindeki yüklerin toplanmasını kolaylaştıracak bir etkidir.



Şekil 6.5. AnE-PVstat : PCBM güneş pillerinin ($2\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$) boyutundaki AFM görüntüleri a) AnE-PVstat : PCBM 1:1 karışım oranında, b) AnE-PVstat : PCBM 1:2 karışım oranında, c) AnE-PVstat : PCBM 1:3 karışım oranında, d) AnE-PVstat : PCBM 1:4 karışım oranında.

6.2.2 Farklı Tavlama Etkilerinin İncelenmesi

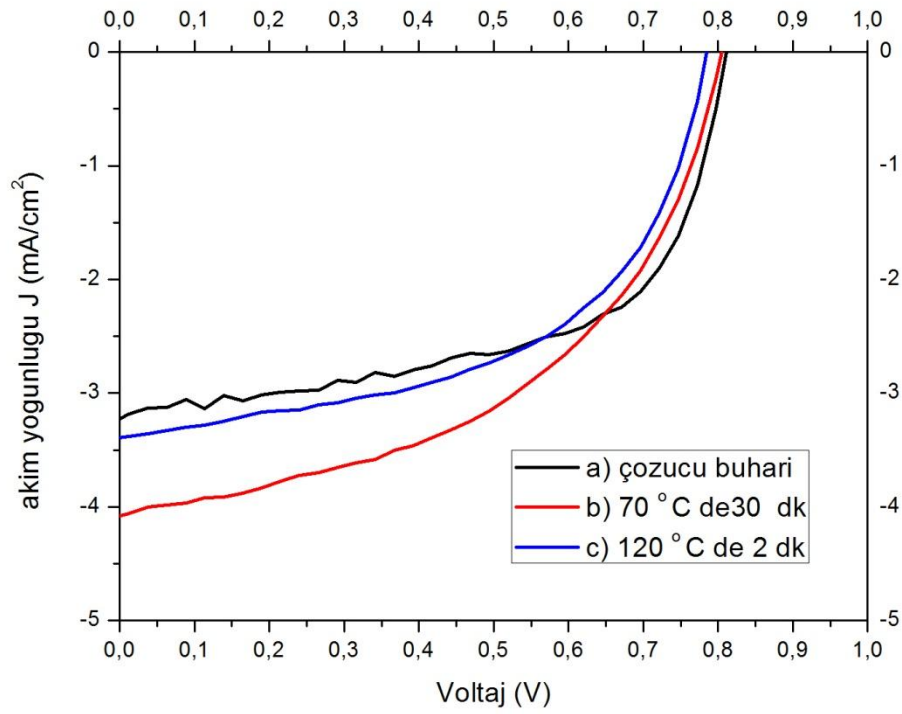
Güneş pili üretiminde kaplanan katmanların yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı tavlama yöntemlerinin kullanıldığı bilinmektedir. Bu farklı tavlama koşullarının cihaz performansı üzerindeki etkilerini gözlemlemek için DEL5A:PCBM (1:2) çözeltisi ile Cam/ITO/PEDOT:PSS/aktif katman/Ca/Ag yapısında hazırlanan piller, aktif katmanın kaplanmasından sonra farklı tavlama koşulları altında bırakılmışlardır. Deney koşulları ve aşamaları tablo 6-4 te detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6.4. Farklı tavlama etkilerinin incelenmesinde deney koşulları

Örnek	Malzeme	Çözelti konsantrasyonu -karışım oranı	PEDOT KATMANI Program & tavlama	AKTİF KATMAN Program & tavlama	KATOT
A	DEL 5 A :PCBM	25 mg/ml—1:2	Prg: 2000rpm 5s 4000rpm 20s 100 °C de 10 dk	Prg: 500rpm 40s 800rpm 20s Çözücü buharı ile tavlama	Ca 10 nm Ag 120 nm
B	DEL 5 A :PCBM	25 mg/ml—1:2	Prg: 2000rpm 5s 4000rpm 20s 100 °C de 10 dk	Prg: 500rpm 40s 800rpm 20s 70°C de30dk	Ca 10 nm Ag 120 nm
C	DEL 5 A :PCBM	25 mg/ml—1:2	Prg: 2000rpm 5s 4000rpm 20s 100 °C de 10 dk	Prg: 500rpm 40s 800rpm 20s 120°C de2dk	Ca 10 nm Ag 120 nm

A örneği, dibinde bir miktar çözücü (dichlorobenzene) bulunan derin bir beher içerisindeki bir tutucu üzerine konarak yarım saat süre için çözücü buharına bırakılmaktadır. Bu işleme çözücü buharı ile tavlama adı verilmektedir. B örneği ise sıcak yüzey üzerinde 70 °C de yarım saat süreyle bırakılarak tavlansmıştır. C örneği ise 120 °C de 2 dakika süreyle tavlansmıştır. Tavlama işlemleri bittikten sonra ise filmler metal kaplanmak üzere vakum odasına alınmış, kaplama işleminin ardından ise paketlenerek eldivenli kutu ortamından dışarı alınmışlardır. Çözücü buharının

filmin morfolojisini ve ışık soğurma değerini değiştirdiği bilinmektedir. Farklı sıcaklık değerlerinde ve sürelerde tavlama işleminin ise filmin katı forma geçişinde kristalleşmesinde etkili olduğu ve morfolojisinin yanında elektriksel özelliklerini de değiştireceği düşünülmektedir.



Şekil 6.6. a) Çözücü buharında yapılan tavlama, b) 70 °C de 30 dakika yapılan tavlama, c) 120 °C de 2 dakika yapılan tavlama sonucu elde edilen J-V eğrileri.

Cihazlara ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri Şekil 6-6 da verilmiş ve cihazların performans değerleri hesaplanmıştır. Güneş pillerinin verimini etkileyen faktörler açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (J_{sc}) ve dolum faktörü (FF) açısından kıyaslandığında farklı tavlama koşullarının performansı etkilediği görülmüştür. (Tablo 6-5)

Tablo 6.5. Farklı tavlama etkilerinin incelenmesi deneyinde üretilen pillerin performans değerleri

Tavlama metodu	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	PCE, η	Dolum faktörü FF
Çözücü buharında	0,815	3,18	1,50	0,58
70 °C de 30 dakika	0,808	4,31	1,60	0,47
120 °C de 2 dakika	0,791	3,40	1,43	0,53

Dolum faktörünü en olumlu yönde etkileyen tavlama yönteminin çözücü buharında tavlama olduğu görülmektedir. Kısa devre akımının B cihazındaki üstünlüğü dolayısıyla, bu cihazın verim değeri en yüksek olarak bulunmuştur. Açık devre geriliminin ise tavlama koşullarından etkilenmediği söylenebilir. Fakat bu deney göstermiştir ki dolum faktörünün iyileşmesi ve bu sayede verimin yüksek değerlere çıkmasında çözücü buharında tavlamanın olumlu etkisi oldukça büyüktür. Ayrıca düşük sıcaklıkta uzun süre bekletilerek yapılan tavlamanın da dolum faktörünü iyileştiremeye de yüksek kısa devre akımı sayesinde verimi arttırdığı gözlenmiştir.

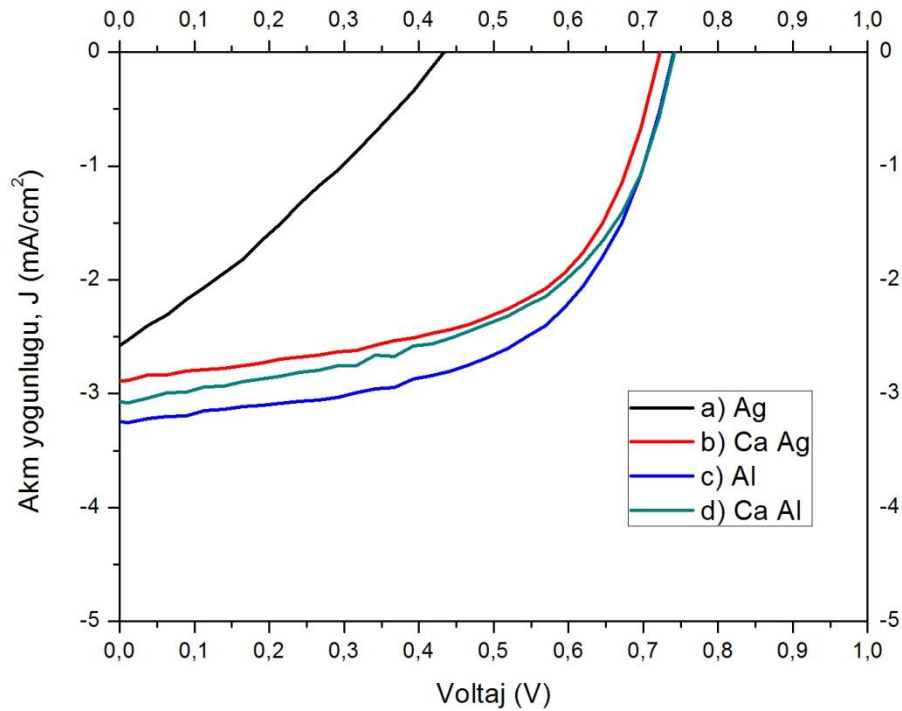
6.2.3 Farklı Katotların Etkisinin İncelenmesi

Güneş pili tasarımında katmanların birbiri ile uyumlu olarak çalışması son derece önemlidir. Seçilen katot malzemesinin iş fonksiyonunun polimerin HOMO ve LUMO enerji değerleri ile uyumlu olması yük akışını mümkün kılan en önemli unsurdur. Yapılan deneylerde iş fonksiyonu birbirine yakın olan alüminyum ve gümüş metalleri ile kalsiyum alüminyum ve kalsiyum gümüş yapısındaki kontak çeşitleri kullanılmıştır. Bu kontak çeşitlerinin performans değerleri üzerindeki etkilerini görmek amacıyla standart olarak 1:2 oranında hazırlanan DEL5A:PCBM çözeltisi kullanılarak kaplanan piller üzerine bu dört farklı katot malzemesi termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak kaplanmışlardır. Üretilen pillere ait akım yoğunluğu-gerilim eğrileri alınmıştır (Şekil6-7). Cihazlara ait performans değerleri ise hesaplanarak tablo 6-6 da sıralanmıştır.

Tablo 6.6. Farklı katotların etkisi deneyinde üretilen pillerin performans değerleri

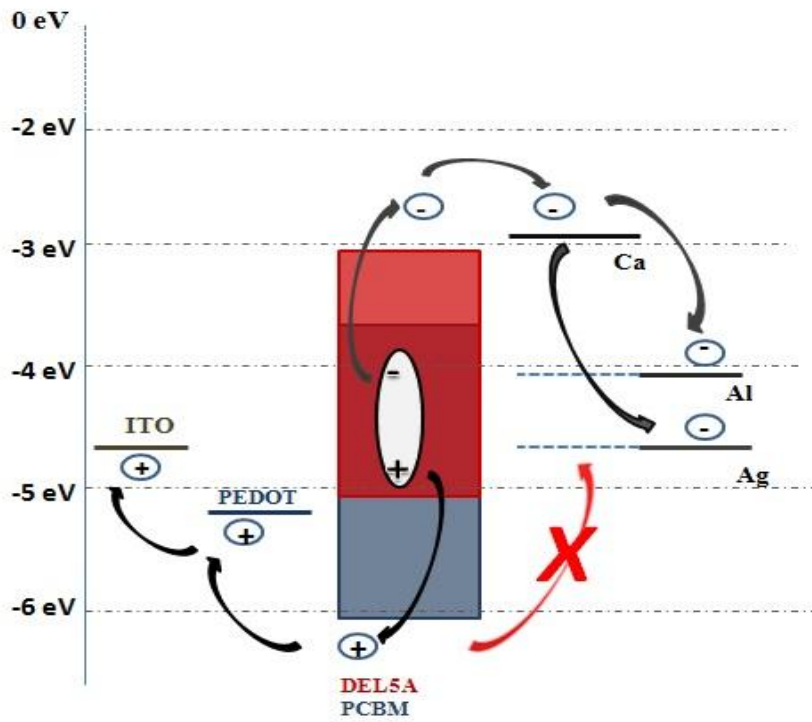
Farklı katotlar	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	PCE, η	Dolum faktörü FF
Ag	0,437	2,54	0,33	0,29
CaAg	0,736	2,48	1,02	0,56
Al	0,742	3,22	1,37	0,57
CaAl	0,748	2,78	1,15	0,55

Deneylerde kullanılan DEL5A polimerinin enerji seviyeleri diyagramı Şekil 6-8 de verilmiştir. Bununla beraber farklı katotların iş fonksiyonlarının seviyeleri de şekilde belirtilmiştir. Akım yoğunluğu-gerilim eğrilerinde görüldüğü gibi en kötü performans değerleri gümüş elektrot ile elde edilmiştir. Bunun sebebi gümüşün iş fonksiyonunun yüksek oluşudur.



Şekil 6.7. a) Ag, b) CaAg, c) Al, d) CaAl katotları kullanılarak yapılan güneş pillerinin J-V eğrileri

Enerji diyagramında görüldüğü gibi DEL5A:PCBM karışımı içerisinde ayrıışan eksitonların + yüklü boşluk taşıyıcıları PEDOT üzerinden ITO tabakasına taşınmaları gerekirken yüksek iş fonksiyonlu gümüş elektrotundaki elektronlar ile tekrar birleşerek (rekombine olarak) yük kaybına sebebiyet vermektedir. Dolayısıyla gümüş elektrotu ile yapılan pilde kutuplarda yeteri kadar yük birikmesi gerçekleşemediğinden kutuplar arasındaki potansiyel fark miktarı (V_{oc}) 400 mV seviyelerinde kalmaktadır.

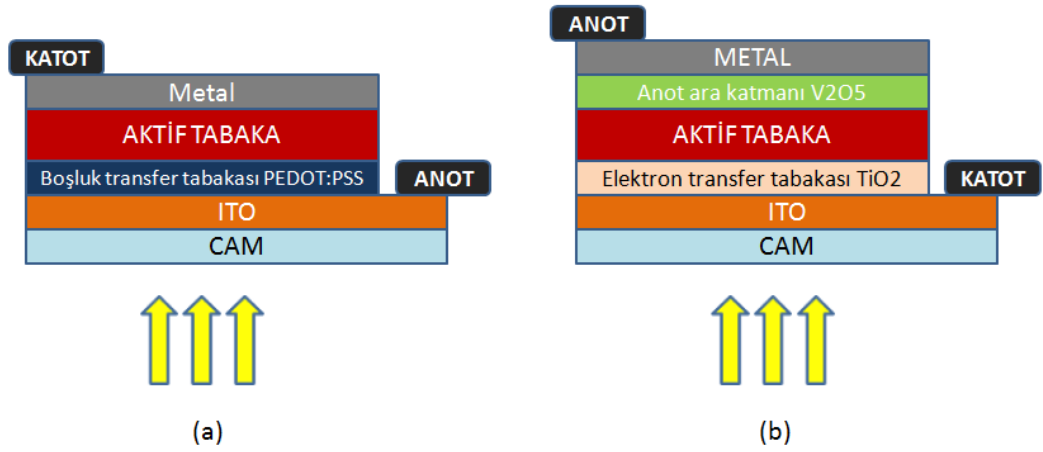


Şekil 6.8. Farklı katotlar kullanıldığında elde edilecek olan enerji diyagramları

En iyi performans değerlerini gözlemlediğimiz alüminyum elektrotunun ise kalsiyumdan farklı olarak, iş fonksiyonunun DEL5A polimerinin LUMO seviyesinin hemen altında olması sebebiyle hem açık devre gerilimi hem kısa devre akımı hem de dolum faktörü değeri açısından diğer elektrot çeşitlerinden üstün olduğu görülmektedir. Fakat ticari uygulamalar için seri üretim koşulları göz önüne alındığında gümüş elektrotun kullanım ömrü açısından daha çok tercih edilen bir elektrot olduğu bilindiğinden kalsiyum ile %1.02 seviyesindeki verim değerine ulaşabiliyor oluşu bu elektrotun tercih edilmesine sebep olmaktadır.

6.2.4 Tersine Çevrilmiş Yapıdaki Güneş Pillerinde Boşluk İleten V_2O_5 Tabakası Kalınlığının Etkisinin İncelenmesi

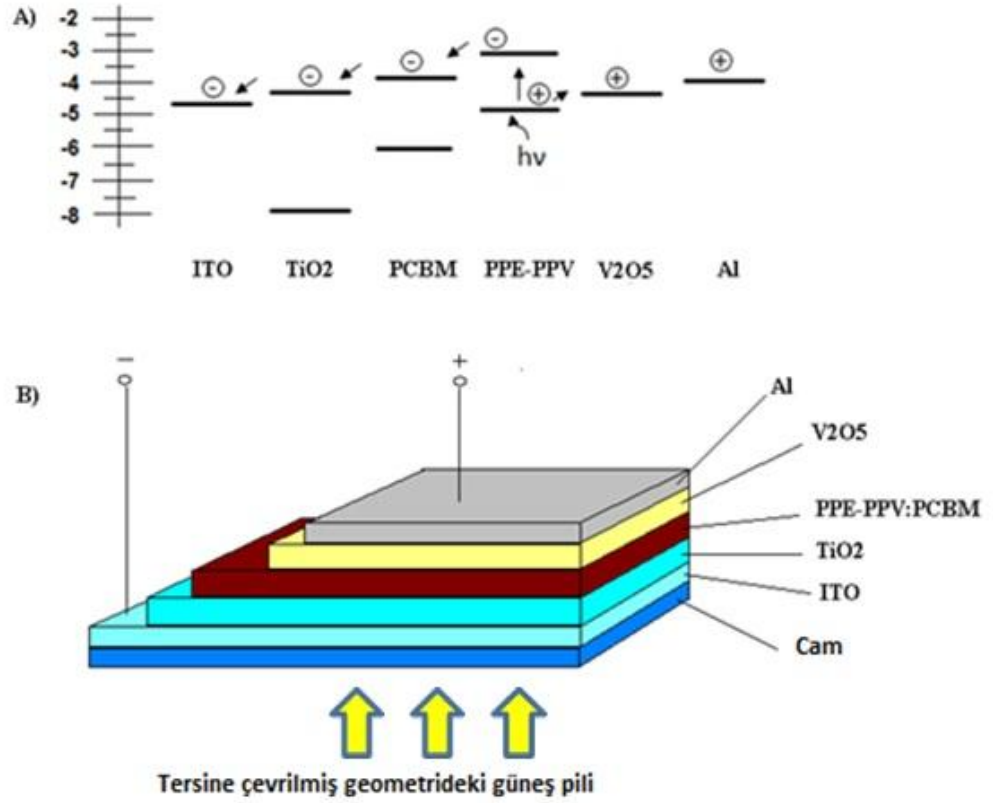
Bu çalışmada ilk kez; donör olarak kullanılan PPE-PPV polimeri AnE-PVstat ve phenyl C_{61} butyric acid methyl ester (PCBM) karışımı, elektron transfer tabaka olarak TiO_2 ve anot olarak V_2O_5/Al kullanılarak hazırlanan tersine çevrilmiş yapıdaki güneş pili üretilmiştir. Tersine çevrilmiş güneş pillerinin normal geometrideki güneş pillerinden farklı olarak anot ve katot kontakları ters bölgelerdedir. İki yapı arasındaki farklar ve katmanların görevleri şekil 6-9 da gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Deneylerde kullanılan a) Normal geometrideki katmanlı güneş pili yapısı b) tersine çevrilmiş geometrideki katmanlı güneş pili yapısı

Yapılan çalışmada ara katman olarak kullanılan V_2O_5 in kalınlığının pil performansı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Şekil 6-10 A da cihazın enerji diyagramı ve B de katmanlarının yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

Deneyde kullanılan aktif katman DEL5A:PCBM 1:1 oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. TiO_2 tabakası ise sol-gel yöntemi ile titanium n-butoxide, etanol, isopropanol, acetic acid in (1:20:20:0.15) oranında ve oda sıcaklığında 48 saat süre ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Ardından hazırlanan jel, temizlenmiş olan ITO kaplı camlar üzerine spin kaplama cihazı ile 3500 rpm döndürme hızında kaplanmıştır.

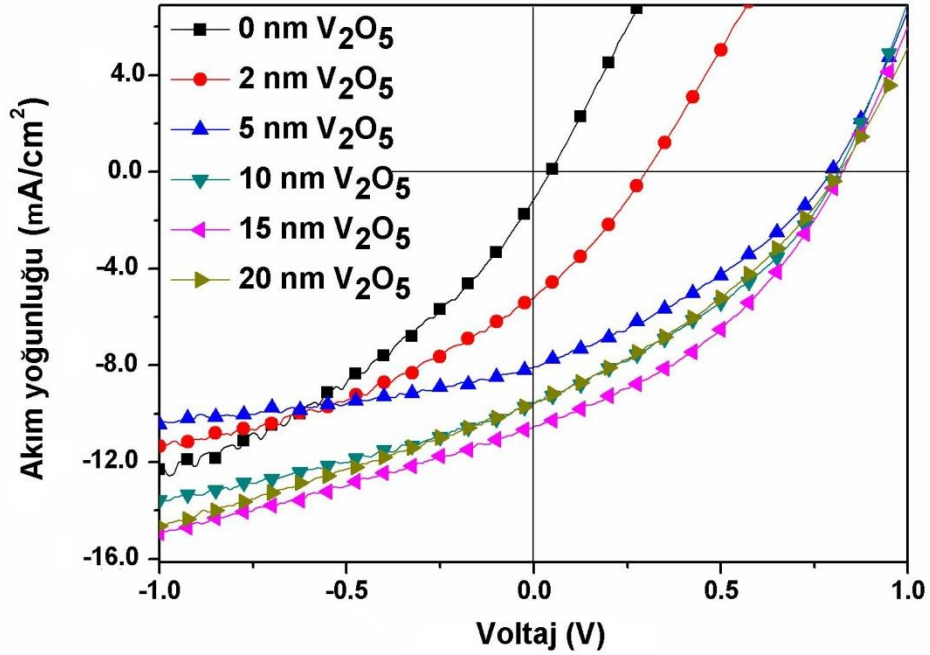


Şekil 6.10. a) Tersine çevrilmiş pil yapısında kullanılan malzemelerin enerji seviyelerinin şematik gösterimi b) V_2O_5 kullanılarak yapılan pillerde cihaz yapısının şematik gösterimi

Hazırlanan filmler kuru hava koşulunda 10°C adımlar ile 500°C ye çıkılarak yarım saat süre ile tavllanmış daha sonra aktif katman 800 rpm döndürme hızı ile kaplanmıştır. Aktif katman olarak 1:1 oranında karıştırılan DEL5A:PCBM çözeltisi kullanılmıştır. Metal kaplama işleminde ise V_2O_5 katmanı vakum buharlaştırma yöntemi ile farklı kalınlıklarda (0nm, 2nm, 5nm, 10nm, 15nm, 20nm) kaplandıktan sonra 50nm kalınlığında alüminyum kaplanan cihazlar paketlenip test edilmek üzere hazır hale getirilmiştir.

TiO_2 tabakasının yüzeyinde yer yer fiber görünümlü pürüzlü bir yapı mevcuttur. Oksijen ve neme karşı dayanıklı yapıları ve yüksek geçirgenlik seviyeleri sebebiyle TiO_2 filmler kullanılarak tersine çevrilmiş yapıda güneş pillerinin üretildiği bilinmektedir bu yüzden deneyde elektron transfer tabakası olarak TiO_2 kullanılmıştır. Anodik ara katman olarak kullanılan ve bir geçiş metali oksiti olan

V_2O_5 , polimer karışımının HOMO seviyesine çok yakın olan iş fonksiyonu sebebi ile tercih edilmiştir. Bu sayede aktif katmandan boşluk enjeksiyonu yapılarak yük akışının artması sağlanmıştır. V_2O_5 tabakası ayrıca termal buharlaştırma sırasında metal elektrot atomlarının aktif katman içerisine difüzyonunu da engellemektedir.



Şekil 6.11. Tersine Çevrilmiş Yapıdaki Güneş Pillerinde Boşluk İleten V_2O_5 tabakası kalınlığının değiştirilmesi ile elde edilen pillerin J-V eğrileri

Şekil 6-11 de gösterilen akım yoğunluğu-gerilim eğrilerinden görüldüğü gibi V_2O_5 kalınlığı 5 nm nin altında iken cihaz diyot özelliği göstermemektedir. Fakat 5nm den sonra artan kalınlık değerleri ile cihazın gösterdiği fotovoltaiik özelliği artmış optimum değer 15nm olarak tespit edilmiştir. Cihazlara ait performans değerleri tablo 6-7 de sıralanmıştır. 2nm kalınlıkta gözlenen düşük performans değerlerinin sebebi V_2O_5 filminin o kalınlıkta homojen olmaması ve bütün yüzeyi kaplamamasıdır. Bu sebeple alüminyum elektrotu ara yüzeyinde yük taşıyıcı kayıpları meydana gelmektedir. V_2O_5 kalınlığı 5nm olduğunda ise cihazın güç dönüşüm verimi değeri %2.20 seviyesine ulaşmış, 15nm kalınlık değerinde ise %3.26 seviyesine ulaştığı görülmüştür. 20 nm kalınlığında ise akım yoğunluğu değerinin düşmesi ile azalan verim değeri, V_2O_5 kalınlığının optimum değerinin

15nm olduğu sonucuna ulaşmayı sağlamaktadır. 20 nm seviyesindeki düşüşün sebebi ise artan V_2O_5 kalınlığı dolayısı ile artan direnç değeridir.

Tablo 6.7. Tersine Çevrilmiş Yapıdaki Güneş Pillerinde Boşluk İleten V_2O_5 tabakası kalınlığının değiştirilmesi ile elde edilen pillerin performans değerleri

V_2O_5 kalınlıkları	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm²)	Dolum faktörü FF	Verim % η
0 nm	0.045	1.12	0.24	$1.2 \cdot 10^{-2}$
2 nm	0.295	5.22	0.30	0.47
5 nm	0.795	8.07	0.34	2.20
10 nm	0.81	9.58	0.35	2.71
15 nm	0.82	10.52	0.38	3.26
20 nm	0.80	9.32	0.33	2,46

7. SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında, yeni sentezlenen, ana zincirinde antrasen bulunan poli fenilen vinilen türevi yarı iletken polimer malzemelerin güneş pili uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, bu malzemelerden OUL005B olarak isimlendirilen PPV türevi malzeme kullanılarak hazırlanmış olan güneş pillerinde, tavlama koşullarının ve karışım oranlarının performans üzerindeki etkisi incelenerek bir kıyaslama yapılmıştır. Deney sonucunda, en yüksek verim elde edilen pilin, 1:4 karışım oranında çözelti kullanılarak hazırlanan ve 150 °C de 2 dakika süre ile tavlanan pil olduğu görülmüştür. Tavlama işlemi, yüksek sıcaklıklarda ve uzun süreli yapıldığında termooksidasyondan dolayı malzemenin, dolayısıya pillerin veriminin düştüğü gözlenmiştir. Aynı zamanda aktif katman çözeltisi içerisindeki PCBM miktarı arttıkça, güneş pili özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Fakat OUL005B ile verim değerlerindeki artışın çok düşük olmasından dolayı, bu madde ile çalışılmaya devam edilmemiştir.

Çalışmaların büyük bir kısmında, diğer bir PPV türevi malzeme olan, DEL5A (AnE-PV stat) kullanılarak, bu yarıiletken polimerin, organik güneş pili uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Karışım oranının güneş pili performansı üzerindeki etkileri incelenmiş ve en yüksek verim değeri, 1:3 oranında karıştırılan DEL5A:PCBM çözeltisi kullanılarak hazırlanan pilde, %2.13 olarak bulunmuştur. Bu etkinin detaylı incelemesi stabilite ve morfoloji çalışmaları ile birleştirilerek uluslararası bilimsel makale haline getirilmiştir [131].

Bir diğer çalışma, polimer güneş pillerinin dayanıklılığının artmasını sağlayan, tersine çevrilmiş geometrideki güneş pili uygulaması da yine AnE-PVstat polimeri ile gerçekleştirilmiştir. Anodik ara katman V_2O_5 'in optimum kalınlığı bulunarak, verimin %3.26'lara kadar ulaşması sağlanmış ve sonuçlar yine uluslararası bilimsel makale haline getirilmiştir.

Tüm çalışmaların sonucunda, AnE-PVstat polimeri ile hazırlanmış güneş pillerinin, hem yüksek kararlılıkları, hem de yüksek verim değerileri sebebiyle umut vaat ettiği görülmüştür.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinden biri olan güneş enerjisinin yararları ve ülkemizin güneş alma potansiyeli göz önünde bulundurularak, güneş pilleri ile ilgili yapılan araştırmaların öneminin büyüklüğü daha doğru olarak anlaşılmaktadır. Organik güneş pillerinin, doğaya zararlı üretim koşulları gerektirmemesi, bu sayede, alternatiflerine kıyasla çok daha temiz oluşu ve en önemlisi, üretim maliyetlerinin silisyum tabanlı güneş pillerinden çok daha düşük oluşu, organik güneş pillerinin önemini net şekilde ortaya koymaktadır. Dünyada, organik güneş pilleri hakkında yapılan çalışmalar her geçen gün artmakta ve kayda değer gelişmeler yaşanmaktadır.

Gelecekte ise, güç dönüşüm verimini yükseltmeye yönelik çalışmaların yanı sıra, organik güneş pillerinin dayanıklılıklarının belirlenmesi ve daha uzun ömürlü organik güneş pillerinin üretilmesine yönelik çalışmalar yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. “Güneş Enerjisi ve Uygulamaları” Ali Yücel Uyarel ve Etem Sait Öz, (1987).
2. “Enerjinin Etkin Kullanımı ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Yararlanma” Tanay Sıdkı Uyar (2004).
3. Kızıroğlu İ. “Alternatif Enerji Kaynakları İnsanlığı Kurtaracak” Popüler Bilim Dergisi, 12(50-54) (2005).
4. http://www.enerji.gov.tr/mevzuat/6094/6094_Sayili_Yenilenebilir_Enerji_Kaynaklarinin_Elektrik_Enerjisi_Uretimi_Amacli_Kullanimina_Iliskin_Kanunda_Degisiklik_Yapilmasina_Dair_Kanun .
5. ”Güneş Enerjisi”, Kipaş yayıncılık, Abdurrahman Kılıç, Aksel Öztürk, (1983).
6. http://habitaticingenclik.org.tr/dl/yayinlar/enerji/G_Pilleri.
7. Altın, M., Research on the Architectural Use of Photovoltaic (PV) Components in Turkey from the Viewpoint of Building Shape, Dokuz Eylül University, Doktora tezi(2005).
8. “Güneş Enerjisi” Prof Dr. D. İnan, Prof. Dr. M. Ö. Ültanır, (UGET-TB ve DÜÇAM ile ortak yayın) 1996-Diyarbakır.
9. www.eie.gov.tr/turkce/YEK/gunes/tgunes.html.
10. Lenes M., Koster L.J.A., Mihailetschi V.D. and Bloom P.W.M., (2006), Applied Physics Letters, **88**, 243502.
11. A. E. Becquerel. Compt. Rend. Acad. Sci. **9**, 145 (1893).
12. Ohl, R.S., “Light-Sensitive Electric Device”, U.S. Patent No.2, 402, 622; “ Light-Sensitive Device including Silicon”, U.S. Patent No. 2, 443, 542; both filed 27 May, (1941).
13. <http://acroenergy.com/>
14. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. and Dunlop, E. D. (2012), Solar cell efficiency tables (version 39). Prog. Photovolt: Res. Appl., **20**: 12–20.
15. H. Spanggaard and F.C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **83**, 125 (2004).
16. H. Hoppe and N.S. Sariciftci, Organic solar cells: an overview, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).
17. Harald Hoppe, “Nanomorphology – Efficiency Relationship in Organic Bulk Heterojunction Plastic Solar Cells”, (2004).
18. <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>
19. <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/photovoltaic-effect>
20. G.A. Chamberlain, Organic Solar Cells: A Review, Solar Cells **8**, 47 (1983).
21. D. Wöhrle and D. Meissner, Organic Solar Cells, Adv. Mater. **3**, 129 (1991).

22. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, and J.C. Hummelen, Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15 (2001).
23. J.J.M. Halls and R.H. Friend, in *Clean Electricity from Photovoltaics*, edited by M. D. Archer and R. Hill (Imperial College Press, London, 2001).
24. J. Nelson, Organic photovoltaic films, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 87 (2002).
25. J.-M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices, *C. R. Physique* **3**, 523 (2002).
26. *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization; Vol. 60*, edited by C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N.S. Sariciftci (Springer, Berlin, 2003).
27. P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
28. B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, S. Sariciftci, Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi, Organic p-i-n solar cells, *Appl. Phys. A* **79**, 1 (2004).
29. *Handbook of Conducting Polymers; Vol. 1-2*, edited by T.A. Skotheim (Marcel Dekker, Inc., New York, 1986).
30. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; Vol. 1-4*, edited by H.S. Nalwa (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1997).
31. *Handbook of Conducting Polymers; Vol. ,* edited by T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, and J.R. Reynolds (Marcel Dekker, Inc., New York, 1998).
32. *Semiconducting Polymers; Vol. ,* edited by G. Hadziioannou and P.F. van Hutten (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
33. C. Winder and N.S. Sariciftci, Low Bandgap Polymers for Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Mater. Chem.* **14**, 1077 (2004).
34. C.D. Dimitrakopoulos and D.J. Mascaro, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, *IBM J. Res. Dev.* **45**, 11 (2001).
35. J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes, Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3120 (1996).
36. J.J.M. Halls and R.H. Friend, The Photovoltaic Effect in a Poly(p-phenylenevinylene) / Perylene Heterojunction, *Synth. Met.* **85**, 1307 (1997).
37. H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, and E.E. van Faassen, Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications, *Chem. Phys. Lett.* **298**, 302 (1998).
38. T.J. Savanije, J.M. Warman, and A. Goossens, Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 148 (1998).

39. A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen, Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures, *Phys. Rev. B* **59**, 15346 (1999).
40. L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, and O. Inganäs, Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films, *J. Appl. Phys.* **86**, 487 (1999).
41. M. Stoessel, G. Wittmann, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, W. Roth, H. Klausmann, W. Rogler, J. Simmerer, A. Winnacker, M. Inbasekaran, and E.P. Woo, Cathode-induced luminescence quenching in polyfluorenes, *J. Appl. Phys.* **87**, 4467 (2000).
42. T. Stübinger and W. Brütting, Exciton diffusion and optical interference in organic donor–acceptor photovoltaic cells, *J. Appl. Phys.* **90**, 3632 (2001).
43. J.E. Kroeze, T.J. Savaniye, M.J.W. Vermeulen, and J.M. Warman, Contactless Determination of the Photoconductivity Action Spectrum, Exciton Diffusion Length, and Charge Separation Efficiency in Polythiophene-Sensitized TiO₂ Bilayers, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7696 (2003).
44. *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model; Vol. 1*, edited by N.S. Sariciftci (World Scientific, 1997).
45. B.A. Gregg and M.C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.* **93**, 3605 (2003).
46. I.D. Parker, Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
47. A.K. Gosh, D.L. Morel, T. Feng, R.F. Shaw, and C.A. Rowe(Jr.), Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells, *J. Appl. Phys.* **45**, 230 (1974).
48. D. Meissner, S. Siebentritt, and S. Günster, “Charge carrier photogeneration in organic solar cells,” presented at the Int. Symp. on Optical Materials Technol. for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Photovoltaics, Photochemistry and Photoelectrochemistry, Toulouse, 1992.
49. S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, and M. Schwoerer, Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes, *Synth. Met.* **54**, 427 (1993).
50. D.L. Morel, A.K. Gosh, T. Feng, E.L. Stogryn, P.E. Purwin, R.F. Shaw, and C. Fishman, High-efficiency organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 495 (1978).
51. A.K. Gosh and T. Feng, Merocyanine organic solar cells, *J. Appl. Phys.* **49**, 5982 (1978).
52. S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (J. Wiley & Sons, New York, 1981).
53. Marks *J Phys. Condensed matter.* **6**, 1379-1994)
54. C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
55. J. Rostalski and D. Meissner, Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61**, 87 (2000).

56. P. Peumans, V. Bulovic, and S.R. Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2650 (2000).
57. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science* **258**, 1474 (1992).
58. L. Smilowitz, N.S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A.J. Heeger, and F. Wudl, Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C60 composites: Photoinduced electron transfer, *Phys. Rev. B* **47**, 13835 (1993).
59. C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, and F. Wudl, Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C60: Photoinduced electron transfer, *Phys. Rev. B* **48**, 15425 (1993).
60. S. Morita, A.A. Zakhidov, and K. Yoshino, Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer: Change of absorption spectrum and quenching of luminescence, *Solid State Commun.* **82**, 249 (1992).
61. S. Morita, S. Kiyomatsu, X.H. Yin, A.A. Zakhidov, T. Noguchi, T. Ohnishi, and K. Yoshino, Doping effect of buckminsterfullerene in poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene vinylene), *J. Appl. Phys.* **74**, 2860 (1993).
62. N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585 (1993).
63. L.S. Roman, W. Mammo, L.A.A. Pettersson, M.R. Andersson, and O. Inganäs, High Quantum Efficiency Polythiophene/C60 Photodiodes, *Adv. Mater.* **10**, 774 (1998).
64. G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions, *Science* **270**, 1789 (1995).
65. C.Y. Yang and A.J. Heeger, Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with C60, *Synth. Met.* **83**, 85 (1996).
66. J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C.L. Wilkins, Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives, *J. Org. Chem.* **60**, 532 (1995).
67. M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
68. M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments, *J. Appl. Phys.* **72**, 3781 (1992).
69. G. Yu and A.J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).

70. J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature* **376**, 498 (1995).
71. K. Tada, K. Hosada, M. Hirohata, R. Hidayat, T. Kawai, M. Onoda, M. Teraguchi, T. Masuda, A.A. Zakhidov, and K. Yoshino, Donor polymer (PAT6) - acceptor polymer (CNPPV) fractal network photocells, *Synth. Met.* **85**, 1305 (1997).
72. M. Granström, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, and R.H. Friend, Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes, *Nature* **395**, 257 (1998).
73. P. Peumans and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 126 (2001).
74. P. Peumans and S.R. Forrest, Erratum: "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells" , *Appl. Phys. Lett.* **80**, 338 (2002).
75. S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J.C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001).
76. J.M. Kroon, M.M. Wienk, W.J.H. Verhees, and J.C. Hummelen, Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells, *Thin Solid Films* **403-404**, 223 (2002).
77. T. Munters, T. Martens, L. Goris, V. Vrindts, J. Manca, L. Lutsen, W.D. Ceunick, D. Vanderzande, L.D. Schepper, J. Gelan, N.S. Sariciftci, and C.J. Brabec, A comparison between state-of-the-art 'gilch' and 'sulphanyl' synthesised MDMO-PPV / PCBM bulk heterojunction solar cells, *Thin Solid Films* **403-404**, 247 (2002).
78. T. Aernouts, W. Geens, J. Portmans, P. Heremans, S. Borghs, and R. Mertens, Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions, *Thin Solid Films* **403-404**, 297 (2002).
79. P. Schilinsky, C. Waldauf, and C.J. Brabec, Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3885 (2002).
80. F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci, Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 1 (2003).
81. M. Svensson, F. Zhang, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, J.M. Kroon, O. Inganäs, and M.R. Andersson, High-Performance Polymer Solar Cells of an Alternating Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative, *Adv. Mater.* **15**, 988 (2003).
82. M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hall, and R.A.J. Janssen, Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3371 (2003).
83. W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, and G. Hadziioannou, Organic co-evaporated films of a PPV-pentamer and C60: model systems for donor/acceptor polymer blends, *Thin Solid Films* **403-404**, 438 (2002).

84. P. Peumans, S. Uchida, and S.R. Forrest, Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *Nature* **425**, 158 (2003).
85. D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, and K. Leo, Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices, *Thin Solid Films* **451-452**, 29 (2004).
86. J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, and U. Bach, High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2085 (2001).
87. J. Krüger, R. Plass, M. Grätzel, and H.-J. Matthieu, Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4-dicarboxy-2,2bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium(II), *Appl. Phys. Lett.* **81**, 367 (2002).
88. W.U. Huynh, J.J. Dittmer, and A.P. Alivisato, Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science* **295**, 2425 (2002).
89. H. Tributsch and M. Calvin, Electrochemistry of excited molecules. Photoelectrochemical reactions of chlorophylls, *Photochem. Photobiol.* **14**, 95 (1971).
90. H. Tributsch, Reaction of excited chlorophyll molecules at electrodes and in photosynthesis, *Photochem. Photobiol.* **16**, 261 (1972).
91. T. Osa and M. Fujihira, Photocell using covalently-bound dyes on semiconductor surfaces, *Nature* **264**, 349 (1976).
92. M. Fujihira, N. Ohishi, and T. Osa, Photocell using covalently-bound dyes on semiconductor surfaces, *Nature* **268**, 226 (1977).
93. H. Tsubomura, M. Matsumura, K. Nakatani, K. Yamamoto, and K. Maeda, 'Wet-type' solar cells with semiconductor electrodes, *Sol. Energy* **21**, 93 (1978).
94. M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, and H. Yanagida, Sintered ZnO electrode for dye-sensitized photocell, *Yogyo Kyokai Shi* **87**, 167 (1979).
95. B. O'Regan and M. Grätzel, A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* **353**, 737 (1991).
96. K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices, *Coord. Chem. Rev.* **77**, 347 (1998).
97. M. Grätzel, Photoelectrochemical Cells, *Nature* **414**, 338 (2001).
98. M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C* **4**, 145 (2003).
99. H. Neugebauer, C. Brabec, J.C. Hummelen, and N.S. Sariciftci, Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61**, 35 (2000).

100. F. Padinger, T. Fromherz, P. Denk, C.J. Brabec, J. Zettner, T. Hierl, and N.S. Sariciftci, Degradation of Bulk Heterojunction Solar Cells Operated in an Inert Gas Atmosphere: A Systematic Study, *Synth. Met.* **121**, 1605 (2001).
101. "Stability/degradation of polymer solar cells" *Sol-Mat* **927**, 686-714, (2008)
102. Krebs, F. C. and Norrman, K. (2007), Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **15**: 697–712.
103. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells Serap Günes,* Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci *Chem. Rev.* 2007, **107**, 1324-1338.
104. R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 093303
105. Y. Hames, Z. Alpaslan, A. Kösemen , S. E. San , Y. Yerli , Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications, *Sol. Energy* **84** (2010) 426–431
106. Y. Kang, N.G. Park, D. Kim, Hybrid solar cells with vertically aligned CdTe nanorods and a conjugated polymer, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 113101
107. S. Günes, K. P. Fritz, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, S. Kumar, G. D. Scholes , Hybrid solar cells using PbS nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** (2007) 420–423
108. Q. Qiao, Y. Xie and J.T. McLeskey Jr., Organic/inorganic polymer solar cells using a buffer layer from all-water-solution processing, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008), pp. 9912–9916
109. L. Shen, X.D. Zhang, W.B. Guo, C.X. Liu, W. Dong, S.P. Ruan Performance improvement of polymer solar cells using V₂O₅ as an anode buffer layer *Material Science Forum* Vol: **663-665** (2011) 865-868.
110. Z. Alparslan, A. Kösemen, O. Örnek, Y. Yerli, S. E. San, TiO₂-Based Organic Hybrid Solar Cells with Mn⁺² Doping, volume (2011), Article ID 734618, 8 pages.
111. S. K. Hau, H. L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley and A. K. Y. Jen, Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 253301.
112. G. Brizius, G. N. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. Zur Loye, and U.H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12435 (2000).
113. D. A. M. Egbe, H. Tillmann, E. Birckner, and E. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 2712 (2001).
114. A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, J. C. Hummelen, and R. A. J. Janssen, *J. Am. Soc.* **123**, 6714 (2001).
115. A. P. H. J. Schenning, A. C. Tsipis, S. C. J. Meskers, D. Beljonne, E. W. Meijer, and J. L. Bre'das, *Chem. Mater.* **14**, 1362 (2002).
116. Q. Chu, Y. Pang, L. Ding, and F. E. Karasz, *Macromolecules* **36**, 3848, (2003).
117. M. Tong, C. X. Sheng, C. Yang, Z. V. Vardeny, and Y. Pang, *Phys. Rev. B* **69**, 155211 (2004).

118. H. Hoppe, D. A. M. Egbe, D. M $\ddot{u}$ hlbacher, and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **14**, 3462 (2004).
119. D. A. M. Egbe, L. H. Nguyen, K. Schmidtke, A. Wild, S. G $\ddot{u}$ nes, C. Sieber, and N. S. Sariciftci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **45**, 1619 (2007).
120. H. Hoppe, N. S. Sariciftci, D. A. M. Egbe, D. M $\ddot{u}$ hlbacher, and M. Koppe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **426**, 255 (2005).
121. D. A. M. Egbe, T. Kietzke, B. Carbonnier, D. M $\ddot{u}$ hlbacher, H.-H. H $\ddot{o}$ rhold, D. Neher, and T. Pakula, *Macromolecules* **37**, 8863 (2004).
122. K. Kietzke, D. A. M. Egbe, H.-H. H $\ddot{o}$ rhold, and D. Neher, *Macromolecules* **39**, 4018 (2006).
123. D. A. M. Egbe, L. H. Nguyen, H. Hoppe, D. M $\ddot{u}$ hlbacher, and N. S. Sariciftci, *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 1389 (2005).
124. D. A. M. Egbe, C. P. Roll, E. Birckner, U.-W. Grummt, R. Stockmann, and E. Klemm, *Macromolecules* **35**, 3825 (2002).
125. Improvement in carrier mobility and photovoltaic performance through random distribution of segments of linear and branched side chains” D.A.M. Egbe; G. Adam; A. Pivrikas; A.M. Ramil; E. Birckner; V. Cimrova; H. Hoppe; N.S. Sariciftci; *J.Mater.Chem.*,2010,**20**,9726-9734.
126. Stephen R. Forrest, *MRS bulletin* **30**, 28 (2005).
127. Myung-Su Kim, “ Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance”, The University of Michigan (2009).
128. C. Waldauf *et al.*, *J. APP. PHYS.* **99**, 104503 (2006).
129. <http://www.e-kimya.com/uv-visible-spektrofotometre-cihaz.html>
130. F. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 2169 (2006).
131. Tore N., Parlak E.A., Usluer O., Egbe D.A.M., San S.E, Aydogan P., “Effect of blend ratio on poly(p-phenylene-ethynylene)-alt-poly(p-phenylene-vinylene) polymer solar cell” *Sol-Mat.* **104** (2012) 39-44.

ÖZGEÇMİŞ

Nesrin Töre, 07.09.1986 tarihinde Eskişehir’de dünyaya gelmiştir. İlköğrenimini Eskişehir Necatibey ve Cumhuriyet İlköğretim okullarında, orta öğrenimini ise Atatürk Ortaokulu’nda tamamladıktan sonra Eskişehir Anadolu Lisesi’nde öğrenim hayatına devam etmiştir. Daha sonra, 2009 yılında, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü’nden mezun olmuştur. Lisansüstü eğitimine, 2010 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’nde devam eden Nesrin Töre, halen Tübitak Ulusal Metroloji Enstitüsü Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı’nda proje asistanlığı görevine devam etmektedir.